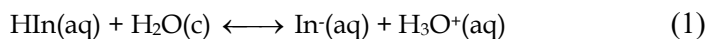


Stanisław Lamperski

SPEKTROFOTOMETRYCZNE WYZNACZANIE pK INDYKATORA (ZIELENI BROMOKREZOŁOWEJ)

Zagadnienia: Dysocjacja elektrolityczna i stała dysocjacji elektrolitu. Wyznaczanie pK_a kwasów i zasad. Definicja pH, roztwory buforowe, pH roztworu buforowego. Indykatory – mechanizm działania. Typy przejść elektronowych w związkach organicznych. Ogólne podstawy analizy spektrofotometrycznej: działanie spektrofotometru, prawa Lamberta-Beera, analityczna długość fali.

Ćwiczenie polega na spektrofotometrycznym określeniu wpływu pH na stężenie formy zdysocjowanej $[In^-]$ i niezdysocjowanej $[HIn]$ indykatora i wyznaczeniu w oparciu o uzyskane rezultaty stałej dysocjacji K_{In} tego indykatora. Badanym indykatorem jest zieleń bromokrezolowa. Jest to słaby, jednozasadowy kwas. W wodnym roztworze ulega dysocjacji:



Jego forma niezdysocjowana, która dominuje w środowisku kwaśnym, ma barwę żółtą, natomiast forma zdysocjowana, obecna w środowisku zasadowym, jest niebieska. Stałą równowagi K_{In} reakcji (1) opisuje wzór:

$$K_{In} = \frac{a_{In^-} a_{H_3O^+}}{a_{HIn} a_{H_2O}} \quad (2)$$

w którym a_j jest aktywnością składnika J. Jeżeli stężenie indykatora jest niskie, wówczas można przyjąć, że aktywność wody wynosi 1. Po zlogarytmowaniu równania (2) i zastosowaniu podstawień: $pK_{In} = -\log K_{In}$, $pH = -\log a_{H_3O^+}$ oraz zastąpieniu aktywności obydwu form indykatora odpowiednimi stężeniami, otrzymujemy:

$$pK_{\text{In}} \approx \text{pH} + \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (3)$$

Z równania tego wynika, że wartość pH, przy którym stężenia obydwu form indykatora są sobie równe ($[\text{In}] = [\text{HIn}^-]$), odpowiada wartości jego pK_{In} . Żądane pH uzyskuje się w ćwiczeniu stosując bufor złożony z kwasu octowego i octanu sodowego.

Wykonanie ćwiczenia

W pierwszej części ćwiczenia mierzymy widma absorpcyjne zdysocjowanej (**B**) i niezdysojowanej (**A**) formy indykatora (zieleni bromokrezolowej). W tym celu przygotowujemy następujące dwa roztwory:

- A:** do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³ wlewamy 5 cm³ 0,0001 M ($[M = \text{mol dm}^{-3}]$) roztworu zieleni bromokrezolowej, 5 cm³ 0,1 M HCl, całość uzupełniamy do kreski wodą destylowaną i mieszamy;
- B:** do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³ wlewamy 5 cm³ 0,0001 M roztworu zieleni bromokrezolowej, 5 cm³ 0,1 M NaOH, całość uzupełniamy do kreski wodą destylowaną i mieszamy.

Przy sporządzaniu roztworów należy używać osobnych pipet do indykatora, kwasu solnego i wodorotlenku sodowego. Obecność kwasu solnego lub wodorotlenku sodowego o stężeniach stosowanych w ćwiczeniu powoduje, że roztwór **A** zawiera praktycznie tylko niezdysojowaną formę indykatora, natomiast roztwór **B** formę zdysocjowaną.

Wykonujemy pomiary absorbancji *A* dla roztworów **A** i **B** w zakresie światła widzialnego. Długości fal λ , przy których należy wykonać pomiary, podane są w tabeli 1. Pomiary wykonujemy na spektrofotometrze typu CECIL CE 2020. Instrukcja obsługi tego przyrządu znajduje się w opisie ćwiczenia 8. Wyniki umieszczamy w tabeli 1. Sporządzamy na papierze milimetrowym lub korzystając z programu Excell wykres zależności absorbancji roztworów **A** i **B** od długości fali. Szukamy długości fali, przy której różnica absorbancji roztworów **A** i **B**, ΔA , jest największa i przyjmujemy ją za tzw. analityczną długość fali $\lambda_{\text{analityczna}}$. Absorbancję roztworu **A** przy analitycznej długości fali oznaczать będziemy symbolem A_{HIn} , natomiast roztworu **B** symbolem A_{In^-} .

W drugiej części ćwiczenia mierzymy, przy analitycznej długości fali, wpływ pH na absorbancję roztworu indykatora. Przygotowujemy 9 roztworów zieleni bromokrezolowej w środowiskach o różnym pH. W tym celu do każdej z 9-ciu suchych i czystych kolbek miarowych o pojemności 50 cm³ wlewamy 5 cm³ 0,0001 M roztworu zieleni bromokrezolowej, 20 cm³ 0,1 M kwasu octowego i kolejno 2, 4, 6, ... , 18 cm³ 0,1 M NaOH. Każdy

roztwór uzupełniamy wodą destylowaną do kreski i dokładnie mieszamy. Pamiętajmy o stosowaniu oddzielnych pipet do każdego z odczynników.

W wyniku reakcji pomiędzy kwasem octowym i wodorotlenkiem sodowym tworzy się octan sodowy. Kwas octowy z octanem sodowym tworzą roztwór buforowy. Wartość pH buforu złożonego ze słabego kwasu i jego soli można obliczyć ze wzoru:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sól}]}{[\text{kwas}]} \quad (4)$$

gdzie: [kwas] i [sól] są to stężenia odpowiednio słabego kwasu i jego soli w roztworze buforowym, natomiast K_a jest stałą kwasową ($\text{p}K_a = -\log K_a$).

Ponieważ w ćwiczeniu bufor sporządzany jest z roztworów o tych samych stężeniach molowych (0,1 M), a objętość roztworu CH_3COOH jest zawsze jednakowa (20 cm^3), można napisać:

$$[\text{sól}] \sim V_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

$$[\text{kwas}] \sim 20 - V_{\text{NaOH}} \quad (6)$$

Wtedy wzór (4) przyjmuje postać

$$\text{pH} = 4,76 + \log \frac{V_{\text{NaOH}}}{20 - V_{\text{NaOH}}} \quad (7)$$

przy czym stała 4,76 jest to wartość $\text{p}K_a$ kwasu octowego. Wzór (7) jest słuszny jedynie wtedy, gdy $V_{\text{NaOH}} < 20 \text{ cm}^3$. (W przypadku użycia większej ilości NaOH przestajemy mieć do czynienia z roztworem buforowym.) Obliczamy pH dla każdego ze sporządzonych roztworów, a wyniki zestawiamy w tabeli 2.

Przy analitycznej długości fali mierzymy absorbancję A każdego z 9-ciu roztworów zieleni bromokrezolowej. Wyniki te posłużą do obliczenia stężeń obydwu form indykatora, $[\text{HIn}]$ i $[\text{In}^-]$. Zauważmy, że absorbancję roztworu zawierającego obydwie formy indykatora, można wyrazić jako sumę iloczynów absorbancji czystych składników i ich udziałów w roztworze wyrażonych odpowiednio ułamkami $[\text{HIn}]/[\text{HIn}]_0$ lub $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]_0$:

$$A = A_{\text{HIn}} ([\text{HIn}]/[\text{HIn}]_0) + A_{\text{In}^-} ([\text{In}^-]/[\text{HIn}]_0) \quad (8)$$

gdzie A_{HIn} jest absorbancją roztworu **A** zawierającego wyłącznie niezdysocjowaną postać indykatora, zaś A_{In^-} absorbancją roztworu **B** zawierającego wyłącznie zdysocjowaną postać indykatora, zaś $[\text{HIn}]_0$ jest całkowitym stężeniem indykatora:

$$[\text{HIn}]_0 = [\text{HIn}] + [\text{In}^-] \quad (9)$$

Rozwiązując układ równań (8)-(9) otrzymujemy potrzebne wzory:

$$[\text{HIn}] = [\text{HIn}]_0 \frac{A - A_{\text{In}^-}}{A_{\text{HIn}} - A_{\text{In}^-}} \quad (10)$$

$$[\text{In}^-] = [\text{HIn}]_0 - [\text{HIn}] \quad (11)$$

Obliczamy stężenia $[\text{HIn}]$ i $[\text{In}^-]$, a wyniki zestawiamy w tabeli 2. Sporządzamy wykres zależności stężeń formy zdysocjowanej i niedysocjowanej indykatora od pH roztworu. Z wykresu odczytujemy wartość pH, przy którym stężenia obydwu form są sobie równe (punkt przecięcia się krzywych). Jest ono równe szukanemu pK_{In} badanego indykatora.

Tabela 1. Absorpcja roztworów A i B

Długość fali, λ [nm]	Absorbancja, A	
	Roztwór A	Roztwór B
400		
420		
440		
460		
480		
500		
520		
540		
560		
580		
600		
620		
640		
660		
680		
700		

$\lambda_{\text{analityczna}} =$
 $A_{\text{HIn}} =$
 $A_{\text{In}^-} =$

Tabela 2. Zielen bromokrezolowa w roztworach o różnym pH

$V_{\text{NaOH}} [\text{cm}^3]$	pH	A	$[\text{HIn}]$	$[\text{In}^-]$
2				
4				
6				
8				
10				
12				
14				
16				
18				