中國科學技术大學 University of Science and Technology of China

_	· · · —	1 1 1 1 4 42	* 1 / * '	y	-10 4 2 1 4 3		
		分光光度法测溴	酚蓝的	电离子	F 衡常数实验报告		
英题	文Physical Chemistry Experiment 2 at the University of Science and Technology of China:						
	_	Sp	ectropl	10tom	eter		
院	系_		生命科	学学院	完		
姓	名_	李佩哲	学	号_	PB21051049		
导	师						
日	期_	202	23年1	1月2	2 日		

中国科学技术大学物理化学实验 2

题 目

中文内容摘要

波长为 λ 的单色光通过任何均匀而透明的介质时,由于物质对光的吸收作用而使透射光的强度(I)比入射光的强度(I_0)要弱,其减弱的程度与所用的波长(λ)有关。又因分子结构不相同的物质,对光的吸收有选择性,因此不同的物质在吸收光谱上所出现的吸收峰的位置及其形状,以及在某一波长范围内的吸收峰的数目和峰高都与物质的特性有关。分光光度法是根据物质对光的选择性吸收的特性而建立的,这一特性不仅是研究物质内部结构的基础,也是定性分性、定量分析的基础。本实验借助分光光度法,通过测量 pH 与吸光度并作图,求得了溴酚蓝(bromophenol blue, BPB)在不同 pH 下的电离平衡常数.

关键词: 物理化学实验; 分光光度法; 溴酚蓝; 电离平衡常数

Abstract

When monochromatic light with a wavelength of λ passes through any uniform and transparent medium, the intensity of the transmitted light (I) is weaker than that of the incident light (I_0) due to the absorption of light by the substance, and the degree of its weakening depends on the wavelength used (λ). Due to the selective absorption of light by substances with different molecular structures, the positions and shapes of the absorption peaks that appear in the absorption spectra of different substances are different, The number and height of absorption peaks within a certain wavelength range are related to the characteristics of the substance. Spectrophotometry is established based on the selective absorption of light by substances, which is not only the basis for studying the internal structure of substances, but also the basis for qualitative and quantitative analysis. This experiment used spectrophotometry to determine the ionization equilibrium constants of bromophenol blue (BPB) at different pH values by measuring pH and absorbance and plotting them.

Key Words: Physical chemistry experiment; Spectrophotometer; Bromophenol blue; Ionization equilibrium constant

目 录

中文内容摘要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· I
英文内容摘要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· II
第一章 序言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	. 3
第一节 实验原理 [1] · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 3
第二节 实验目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	· 4
第二章 实验内容 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 5
第一节 仪器与药品······	. 5
第二节 实验步骤 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 5
第三章 结果与讨论 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
第一节 图表数据 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 6
第二节 结果讨论 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 7
第三节 误差来源・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	. 7
第四节 体会认识 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 7
参考文献 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 8
附录 A 原始数据及数据处理····································	. 9
第一节 原始数据・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	. 9
第二节 原始图像 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· 10
第三节 数据处理 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· 10

第一章 序言

第一节 实验原理[1]

根据贝尔-郎比定律,溶液对于单色光的吸收,遵守下列关系式

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = K \cdot l \cdot C \tag{1.1}$$

其中 D 为消光度(或光密度); $\frac{I}{I_0}$ 为透光率,K 为摩尔消光系数,它是溶液的特性常数; I 为被测溶液的厚度,即吸收槽的长度;C 为溶液浓度.

从式 (1.1) 可以看出,对于固定长度的吸收槽,在对应最大吸收峰的波长 (λ) 下,测定不同浓度 C 的消光,就可以作出线性的 D-C 线,这就是定量分析的基础. 也就是说,在该波长时,若溶液遵守贝尔-郎比定律,则可以选择这一波长来进行定量分析.

溴酚蓝在有机溶剂中存在着以下的电离平衡

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \tag{1.2}$$

其平衡常数

$$K_a = \frac{\left[\mathrm{H}^+\right]\left[\mathrm{A}^-\right]}{\left[\mathrm{HA}\right]} \tag{1.3}$$

溶液的颜色是由显色物质 HA 与 A^- 引起的,其变色范围 pH 在 $3.1\sim4.6$ 之间,当 $pH \leqslant 3.1$ 时,溶液的颜色主要由 HA 引起的,呈黄色;在 $pH \geqslant 4.6$ 时,溶液的颜色主要由 A^- 引起,呈蓝色。用对 A^- 产生最大吸收波长的单色光测定电离后的混合溶液的消光,可求出 A^- 的浓度. 令 A^- 在显色物质中所占的分数为 X,则 HA 所占的摩尔分数为 1-X,所以

$$K_a = \frac{X}{1 - X} \left[\mathbf{A}^- \right] \tag{1.4}$$

即

$$\lg \frac{X}{1 - X} = pH + \lg K_a \tag{1.5}$$

根据上式可知,只要测定溶液的 pH 值及溶液中的 [HA] 和 [A $^-$],就可以计算出电离平衡常数 K_a .

在极酸条件下,HA 未电离,此时体系的颜色完全由HA 引起,溶液呈黄色. 设此时体系的消光度为 D_1 ;在极碱条件下,HA 完全电离,此时体系的颜色

完全由 A^- 引起,此时的消光度为 D_2 ,D 为两种极端条件之间的诸溶液的消光度,它随着溶液的 pH 而变化,即

$$D = (1 - X) D_1 + X D_2 (1.6)$$

也即

$$X = \frac{D - D_1}{D_2 - D_1} \tag{1.7}$$

代入式 (1.5) 中得

$$\lg \frac{D - D_1}{D_2 - D} = pH - pK_a$$
 (1.8)

在测定 D_1 、 D_2 后,再测一系列 pH 下的溶液的光密度,以 $\log \frac{D-D_1}{D_2-D}$ 对 pH 作图应为一直线,由其在横轴上的截距可求出 pK_a ,从而可得该物质的电离平衡常数.

第二节 实验目的

- 1. 掌握一种测定酸碱指示剂电离平衡常数的方法;
- 2. 熟悉并掌握 722 型分光光度计的性能和使用方法,并利用分光光度计测量 BPB 的最大吸收波长,了解溶液浓度对 max 的影响;
- 3. 解酸度对 BPB 的影响, 学会用缓冲溶液调节溶液酸度的方法.

第二章 实验内容第一节 仪器与药品

仪器与药品见表 2.1.

仪器/药品	数量
722 型分光光度计	1台
超级恒温水浴	1台
10 mL 移液管	3 支
25 mL 移液管	1支
25 mL 量筒	1 只
滴管	若干
100 mL 容量瓶	11 个
$5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ BPB(aq)}$	-
0.1 mol· dm ⁻³ HCl(aq)	-
1 mol· dm ⁻³ HCl(aq)	-
0.1 mol· dm ⁻³ NaOH(aq)	-
0.2 mol· dm ⁻³ NaOH(aq)	-
0.1 mol· dm ⁻³ 邻苯二甲酸氢钾 (aq)	-

表 2.1 仪器与药品

第二节 实验步骤

- 1. 打开超级恒温水浴使之恒温在 25°C, 打开分光光度计, 预热仪器, 同时掀开样品室盖;
- 2. 确定溶液的最大吸收波长;
- 3. 各个不同酸度的溴酚蓝溶液配置;
- 4. 不同酸度下, 溴酚蓝溶液 pH 值的测定;
- 5. 不同酸度下, 溴酚蓝溶液吸光度 D 的测定.

第三章 结果与讨论 第一节 图表数据

分析数据,得如下表3.1-3.2.

t	T/°C
14:33	21.5
15:54	21.0
16:55	19.8
\overline{t}	20.77

$\lambda_{ m max}$	D_{max}
	0.002
439.00	0.209
440.80	0.193
591.60	0.187
591.60	0.249
591.60	0.393
591.80	0.461
591.60	0.514
590.20	0.642
436.20	0.231

рН	$\frac{D-D_1}{D_2-D}$	$\lg \frac{D-D_1}{D_2-D}$		
3.210	-0.051	#NUM!		
3.420	-0.085	#NUM!		
3.660	-0.097	#NUM!		
3.800	0.046	-1.339		
4.190	0.651	-0.187		
4.380	1.271	0.104		
4.580	2.211	0.345		

表 3.1 室温

表 3.2 最大吸光度与光波长 表 3.3 室温 对照表

求出 $\lg \frac{D-D_1}{D_2-D}$,如上表3.3,由 pH 对其作图,得下图3.1

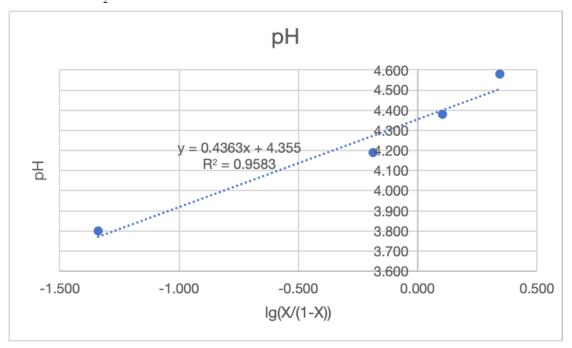


图 3.1 pH-lg $\frac{D-D_1}{D_2-D}$ 图

第二节 结果讨论

由图3.1可知

$$\lg \frac{D - D_1}{D_2 - D} = pH - pK_a = 0.4363x + 4.355$$
 (3.1)

因此

$$pK_a = -4.355 (3.2)$$

故

$$K_a = 10^{4.355} = 2.264 \times 10^4$$
 (3.3)

第三节 误差来源

误差与室温变化、恒温槽温度与室温温差变化、测量 pH 时溶液逐渐冷却、 所用 HCl 溶液挥发等有关.

第四节 体会认识

掌握了一种测定酸碱指示剂电离平衡常数的方法;熟悉并掌握了 722 型分光光度计的性能和使用方法,并利用分光光度计测量 BPB 的最大吸收波长,了解溶液浓度对 max 的影响;学会了用缓冲溶液调节溶液酸度的方法.

参考文献

[1] 化学实验教学中心. 实验二分光光度法测溴酚蓝的电离平衡常数[J]. 物理化学实验讲义, 2023, 2(2): 1-5.

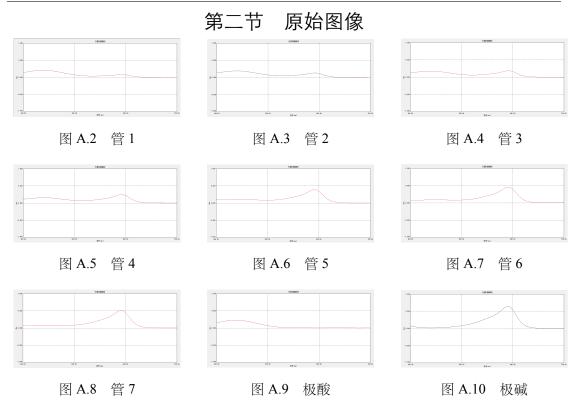
附录 A 原始数据及数据处理

第一节 原始数据



图 A.1 原始数据图

原始数据:https://rec.ustc.edu.cn/share/64fe86a0-893c-11ee-a935-3d1120a2f32b 标记后数据:https://rec.ustc.edu.cn/share/a1654980-893c-11ee-a448-abff90f5529b



原始图像:https://rec.ustc.edu.cn/share/64fe86a0-893c-11ee-a935-3d1120a2f32b

第三节 数据处理

		nD	D1	D2	X/1-X	lgX/1-X	pН
D0		0.002	0.231	0.642			
1D	439.000	0.209	0.231	0.642	-0.051	#NUM!	3.210
2D	440.800	0.193	0.231	0.642	-0.085	#NUM!	3.420
3D	591.600	0.187	0.231	0.642	-0.097	#NUM!	3.660
4D	591.600	0.249	0.231	0.642	0.046	-1.339	3.800
5D	591.600	0.393	0.231	0.642	0.651	-0.187	4.190
6D	591.800	0.461	0.231	0.642	1.271	0.104	4.380
7D	591.600	0.514	0.231	0.642	2.211	0.345	4.580
D2	590.200	0.642					12.770
D1	436.200	0.231					1.120

图 A.11 数据处理图

数据处理:https://rec.ustc.edu.cn/share/a1654980-893c-11ee-a448-abff90f5529b