

Определение константы диссоциации бромтимолового синего

Николаев Владислав
v.nikolaev2@g.nsu.ru

Матяш Алексей
a.matyash@g.nsu.ru

20 октября 2024 г.

1 Изобестические точки

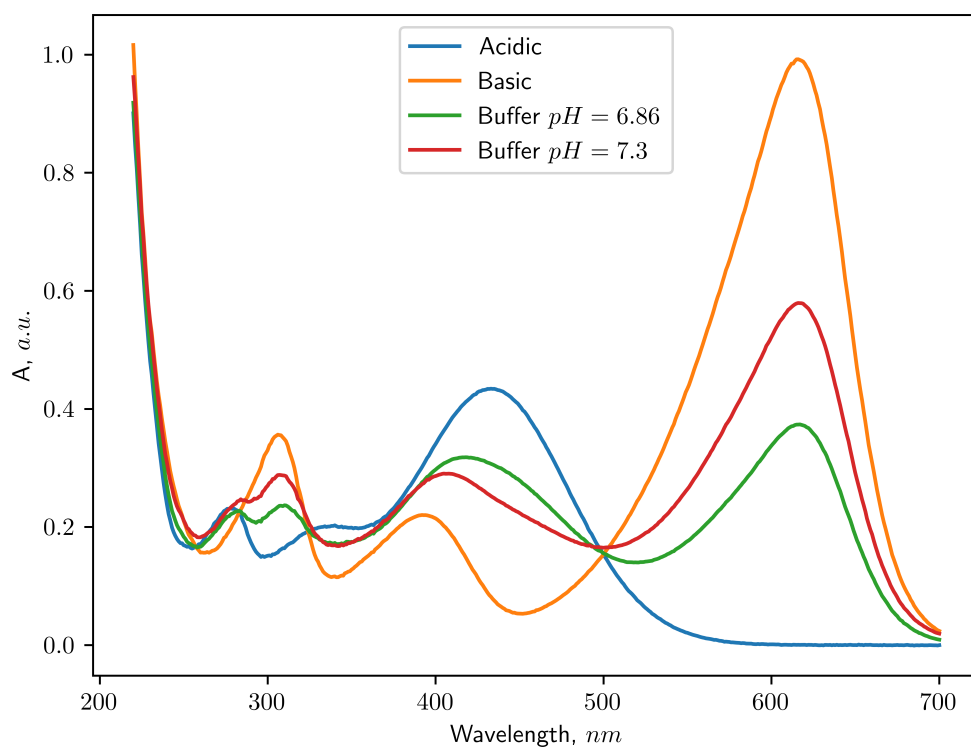


Рис. 1: Поглощение растворов при разных pH

Нашли изобестические точки как пересечения на 1. Им соответствуют $\lambda_1 = 330\text{nm}$ и $\lambda_2 = 500\text{nm}$.

Для них вычислили из всех известных концентраций коэффициенты молярной экстинкции (см. 2a 2b)

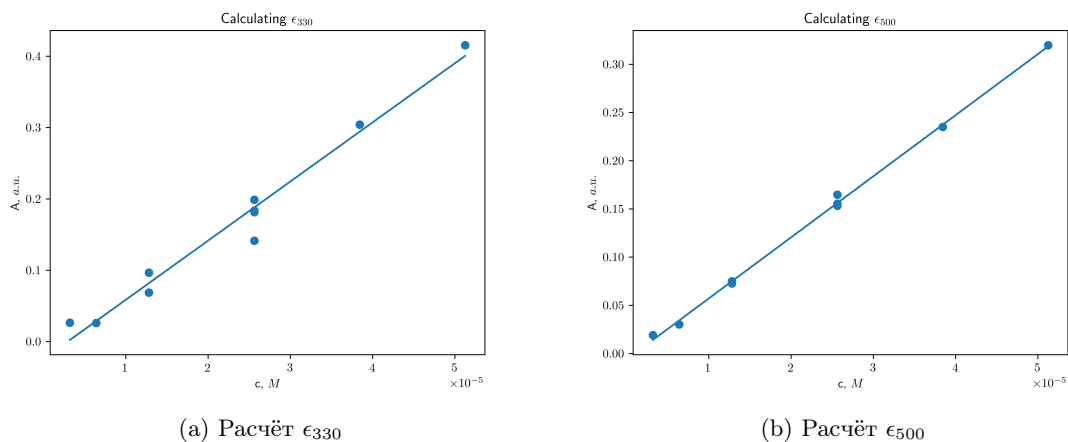


Рис. 2: Расчёт коэффициентов молярной экстинкции в изобестических точках

Получили:

Таблица 1: Коэффициенты молярной экстинкции в изобестических точках

λ (нм)	$\epsilon(\lambda)$
330	8 290
500	6 335

2 Расчёт pK_a

Затем "вытащили" оптические плотности растворов для рабочих длин волн, в качестве которых взяли рекомендованные 615nm и 433nm, так как судя по графику, на этой длине волны достаточная разница коэффициентов молярной экстинкции для аниона и дианиона.

Вычислили коэффициенты молярной экстинкции, результаты занесли в таблицы 2 и 3.

Для растворов 3, 5, 9, 10 вычислили значения логарифма коэффициента активности (см. таблицу 4).

Притом так как ионную силу буферного раствора нельзя хоть сколько-то разумно оценить из одного только значения pH, воспользовались значениями ионной силы для некоторого буфера, который, в рамках работы, полагался стандартным (см. рис. 3).

Таблица 2: Данные для индикатора при $\lambda = 615\text{nm}$

Форма индикатора	Номер раствора	C mol/L	D_{615}	Коэффициент экстинкции
HA^-	1	5.13×10^{-5}	1.91×10^{-3}	27
	2	3.84×10^{-5}	1.43×10^{-3}	
	3	2.56×10^{-5}	2.13×10^{-4}	
	4	1.28×10^{-5}	3.37×10^{-4}	
A^{2-}	5	2.56×10^{-5}	9.92×10^{-1}	36 411
	6	1.28×10^{-5}	4.76×10^{-1}	
	7	6.41×10^{-6}	2.08×10^{-1}	
	8	3.20×10^{-6}	1.20×10^{-1}	

Таблица 3: Данные для индикатора при $\lambda = 433\text{nm}$

Форма индикатора	Номер раствора	C (моль/л)	D_{433}	Коэффициент экстинкции
HA^-	1	5.13×10^{-5}	9.07×10^{-1}	17 136
	2	3.84×10^{-5}	6.66×10^{-1}	
	3	2.56×10^{-5}	4.34×10^{-1}	
	4	1.28×10^{-5}	2.12×10^{-1}	
A^{2-}	5	2.56×10^{-5}	8.17×10^{-2}	2 987
	6	1.28×10^{-5}	3.77×10^{-2}	
	7	6.41×10^{-6}	1.42×10^{-2}	
	8	3.20×10^{-6}	1.15×10^{-2}	

$$\lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-} = -\frac{0.509 \cdot Z_{i-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

pK_a вычисляли по следующей формуле:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} - pH + \lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-}$$

Так как при длине волны 430nm анион и дианион поглощают хотя и с заметно разной интенсивностью, но всё же разность коэффициентов молярной экстинкции не так велика (ср. таблицы 2 3), то расчёт α для этой длины волны провели, с учётом коэффициентов молярной экстинкции для обеих форм. Формула для расчёта:

$$D = l \cdot C_0 \cdot (\epsilon_{HA} + \alpha(\epsilon_A - \epsilon_{HA}))$$

Видно, что $\alpha = \frac{D_A}{D_{HA}}$ является предельным случаем уравнения, представленного выше при $\epsilon_{HA} \rightarrow 0$, почему ей и воспользовались для расчёта доли дианиона для длины волны 615nm

Стоит отметить, что вычисления константы кислотности в условиях фактически полного протонирования или депротонирования формы нек корректно (точности измерений не хватает).

Итог: определили значение константы диссоциации индикатора бромтимолового синего по второй ступени при помощи спекрофотометрии. Результат по порядку величины совпал со справочными значениями. Предположительно, значительную погрешность вносит ионная сила раствора, которая не определялась экспериментально.

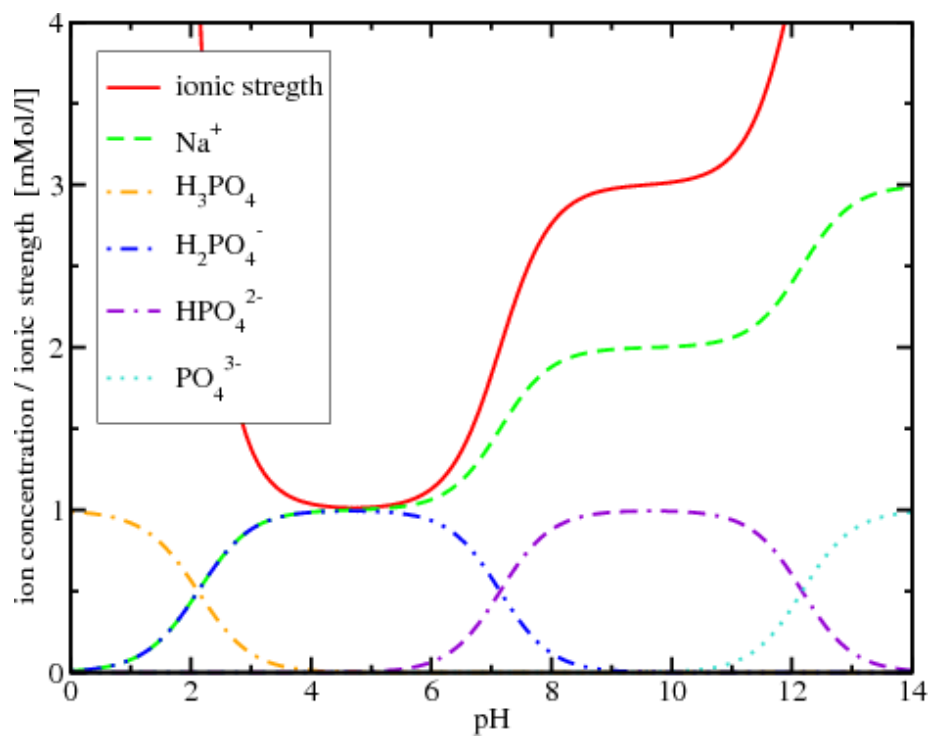


Рис. 3: Ионная сила некоторого "стандартного"буфера

3 Литература

- Краткий справочник физико-химических величин (*под ред. Равделя*)

Таблица 4: Параметры растворов при различных значениях pH

Номер раствора	pH	I_c (M)	D_λ		α_λ		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		pK_a	
			433 nm	615 nm	433 nm	615 nm	433 nm	615 nm	433 nm	615 nm
3	2.0	1.0×10^{-2}	4.34×10^{-1}	2.13×10^{-4}						
5	12.0	1.0×10^{-2}	8.17×10^{-2}	9.92×10^{-1}						
9	6.8	1.8×10^{-3}	3.07×10^{-1}	3.73×10^{-1}	3.61×10^{-1}	3.76×10^{-1}	-2.48×10^{-1}	-2.19×10^{-1}	7.1	7.1
10	7.3	1.2×10^{-3}	2.52×10^{-1}	5.78×10^{-1}	5.16×10^{-1}	5.83×10^{-1}	2.81×10^{-2}	1.46×10^{-1}	7.3	7.2
Среднее									7.2	7.2
Справочные данные									7.0	