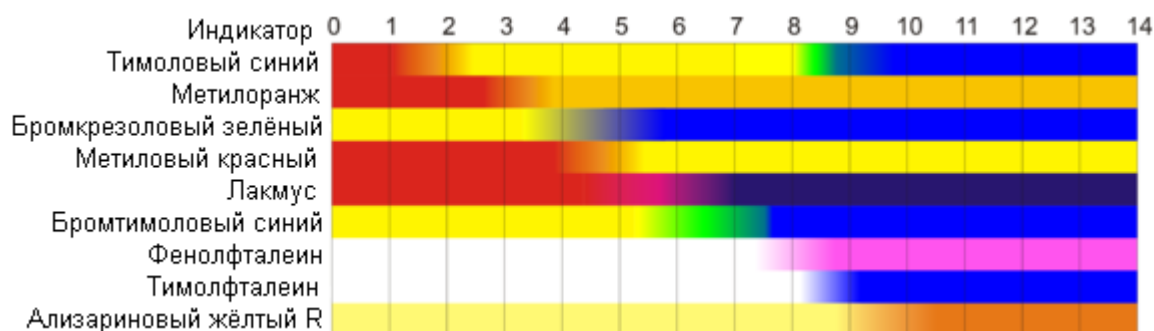


## Лабораторная работа. Определение константы диссоциации метилового оранжевого.

### Введение.

#### Кисотно-основные индикаторы

Кисотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) — органические соединения, способные изменять цвет в растворе при изменении кислотности (pH). Индикаторы широко используют в титровании в аналитической химии и биохимии. Их преимуществом является дешевизна, быстрота и наглядность исследования



#### Основной закон спектроскопии

В основе количественных измерений в спектроскопии лежит *закон Бугера - Ламберта - Бера*, который связывает способность вещества поглощать свет с концентрацией данного вещества:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon_{\gamma} \cdot C \cdot l = D_{\gamma}$$

где  $I$  и  $I_0$  - интенсивность прошедшего и падающего на образец света;  $\lg$  - десятичный логарифм;  $C$  - молярная концентрация;  $l$  - длина оптического пути;  $\varepsilon_{\gamma}$  - коэффициент пропорциональности, называемый *молярным коэффициентом поглощения*, или *коэффициентом экстинкции* вещества. Таким образом, оптическая плотность линейно связана с концентрацией:

$$D_{\gamma} = \varepsilon_{\gamma} \cdot C \cdot l$$

Поскольку по традиции в спектроскопии длина кюветы  $l$  измеряется в см, концентрация вещества - в моль/л, а оптическая плотность - безразмерная величина, то единицей измерения коэффициента экстинкции является л-моль<sup>-1</sup>-см<sup>-1</sup>. Величина, обратная коэффициенту экстинкции, равна толщине слоя раствора с концентрацией 1, 0 моль/л, в котором интенсивность света уменьшается в 1 0 раз.

Для процесса поглощения света веществом характерна аддитивность: если в образце присутствуют несколько поглощающих форм, то оптическая плотность на данной длине волны будет определяться суммой поглощения каждой из них:

$$D_{\gamma} = l * \sum_i \varepsilon_i(\lambda) * C_i$$

Поэтому при исследовании растворов требуется учитывать, что световой поток может поглощаться и молекулами растворителя, концентрация которых обычно на несколько порядков превышает концентрацию растворённого вещества. В итоге необходимым условием для получения спектра поглощения какого-либо вещества в растворе является полная прозрачность в данной спектральной области используемого растворителя  $\varepsilon_{\lambda}^s \ll \varepsilon_{\lambda}^i$

Большинство часто используемых растворителей не имеют поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра с границей пропускания УФ-излучения от 326 нм (бензол) до 200 нм (вода).

### Устройство спектрофотометра

На рис. 1 показана принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

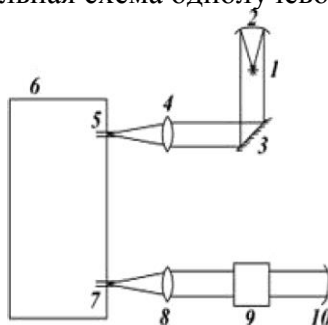


Рис. 1. Схема однолучевого спектрофотометра: 1 - источник излучения; 2, 3 - зеркала; 4, 8 - линзы; 6 - монохроматор; 5, 7 - входная и выходная щели; 9 - кювета; 10 - приёмник излучения

Источником излучения в области 360-1000 нм обычно служит лампа накаливания. В качестве источника УФ-излучения в области 200-360 нм используют водородные или дейтериевые лампы. В монохроматорах в качестве диспергирующего элемента применяют призму или дифракционную решётку.

## Особенности спектрофотометрических экспериментов

Закон Бугера - Ламберта - Бера предсказывает наличие линейной зависимости между оптической плотностью вещества и его молярной концентрацией. Значение коэффициента экстинкции  $\epsilon$  предполагается постоянным, не зависящим от условий проведения эксперимента. Но на практике возможны случаи, когда регистрируются отклонения от линейной зависимости.

Поэтому в спектроскопии принято для каждого исследуемого вещества экспериментально проверять выполнимость закона Бугера - Ламберта - Бера. С этой целью проводят измерения оптической плотности на фиксированной длине волны для ряда растворов с различной концентрацией. По полученным данным строится калибровочный график зависимости  $D_\lambda$  от  $C$  (при постоянной толщине оптического слоя), по которому судят о наличии пропорциональности. В идеальном случае точки на графике должны попадать на прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой и есть коэффициент экстинкции исследуемого вещества.

При проведении точных спектроскопических измерений необходимо грамотно выбирать *рабочую длину волны*. В большинстве случаев удобнее всего проводить измерения в области максимального поглощения. Не рекомендуется работать на крутом спаде спектральной кривой, поскольку в этом случае небольшие отклонения в значении  $\lambda$  могут привести к заметной ошибке в определении оптической плотности, а значит - к неправильному результату. В случае, когда в растворе присутствуют несколько веществ, целесообразно выбирать рабочую длину волны в области, где их спектры перекрываются в меньшей степени.

Кроме того, немаловажное значение для точности эксперимента имеет и используемый диапазон оптических плотностей. Многие современные спектрофотометры позволяют измерять оптическую плотность в пределах  $0 < D < 4$ , однако точность полученных значений будет существенно различаться в разных точках этого диапазона. Обычно подбирают такие условия, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора находилась в пределах  $0,1 < D < 1,4$ . Если же экспериментально измеренные значения оптической плотности оказываются за пределами рекомендуемого диапазона, то следует использовать для измерений кювету с иной длиной оптического пути, либо, если это возможно, дополнительно разбавить исследуемый раствор.

### Анализ спектров многокомпонентных систем

Рассмотрим ситуацию, когда в растворе содержатся два вещества А и В (рис. 4.3) или одно вещество в двух формах (например, протонированная и депротонированная кислота  $HA$  и  $A^-$ ), а их концентрации связаны отношением  $C_{HA} + C_{A^-} = C_0 = const$ . В этом случае по спектру поглощения можно определить значения  $C_{HA}$  и  $C_{A^-}$ . Для проведения анализа требуется, чтобы спектры этих веществ существенно отличались в некоторой области длин волн. Предположим, что в выбранной спектральной области спектры

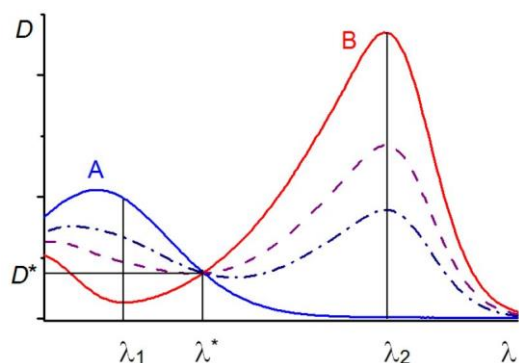


Рис. 2 Спектры поглощения веществ А и В (сплошные линии) и их смесей (пунктирные линии) при условии  $C_A + C_B = C_0$

определяемых форм вещества перекрываются незначительно. Тогда рабочую длину волны  $\lambda_2$  следует выбрать так, чтобы одна форма вещества не имела на ней поглощения, а вторая поглощала возможно сильнее (правый пик на рис. 4.3). Зная  $C_0$  и оптическую плотность  $D$  на выбранной длине волны  $\lambda_2$ , концентрацию вещества В в растворе можно найти как

$$C_B = C_0 \frac{D(\lambda_2)}{D_B(\lambda_2)}$$

где  $D_B(\lambda_2)$  - оптическая плотность раствора содержащего только вещество В. Если рабочая длина  $\lambda_1$  волны выбрана таким образом, что на ней поглощают обе формы, но коэффициенты экстинкции  $\epsilon_{HA}(\lambda_1)$  и  $\epsilon_{A^-}(\lambda_1)$  различаются, то  $C_{HA}$  и  $C_{A^-}$  также могут быть определены (см. далее формулу (4)).

Оптическая плотность раствора, содержащего частично диссоциированную кислоту, равна

$$D = D_{HA} + D_{A^-} = l \cdot (\epsilon_{HA} C_{HA} + \epsilon_{A^-} C_{A^-})$$

Если суммарная концентрация кислоты  $C_0$  поддерживается постоянной, то это выражение можно переписать в виде

$$D = l \cdot C_0 (\epsilon_{HA} + \alpha (\epsilon_{A^-} - \epsilon_{HA})) \quad (1)$$

где  $\alpha = (C_{A^-}/C_0)$  - степень диссоциации кислоты.

Как видно из формулы (1) и рис. 2, если при некоторой длине волны  $X^*$  коэффициенты экстинкции обеих поглощающих форм равны между собой ( $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon^*$ ), то оптическая плотность на данной длине волны  $D\lambda^*$  определяется только суммарной концентрацией  $C_0$  и не зависит от соотношения равновесных форм. Поэтому спектральные кривые будут пересекаться в одной точке, которую называют *изобестической*.

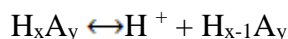
Наличие на спектрах поглощения одной или нескольких изобестических точек является хорошим критерием, позволяющим судить о наличии в растворе равновесия между двумя и только двумя веществами. Если же в серии растворов при наличии изобестической точки одна из спектральных кривых не проходит через неё, то данный раствор был приготовлен неправильно.

Точность анализа смеси растёт с увеличением разницы ( $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ ), достигая максимального значения в точках, где эта разница принимает наибольшее значение. Такие точки называют *характеристическими*.

### **Анализ кислотно-основных равновесий в растворах**

Анализ кислотно-основных равновесий в растворах является одной из важных областей приложения спектроскопии в физической химии.

*Кислотой* называют частицу, способную отдавать протон, а *основанием* - частицу, способную принимать протон. Схематически кислотно-основное равновесие может быть записано в следующем виде:

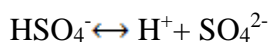
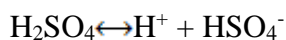


где  $H_xA_y$  - сопряжённая кислота  $H_{x-1}A_y$  - сопряжённое основание.

Данное равновесие характеризуется константой кислотности, которая определяется произведением активностей участвующих в равновесии частиц в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

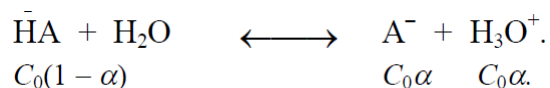
$$K_a = \frac{a(H^+) \cdot a(H_{x-1}A_y^-)}{a(H_xA_y)} \quad (2)$$

В зависимости от рассматриваемого равновесия одна и та же частица может служить как кислотой, так и основанием. Покажем это на примере процесса диссоциации серной кислоты:



В первой реакции частица  $\text{HSO}_4^-$  выступает как сопряжённое основание, во второй - как сопряжённая кислота, а роль основания выполняет ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Следовательно, кислотность частицы (способность отдавать протон) зависит не только от её собственных свойств, но и от свойств частиц, которые принимают протон.

Рассмотрим процесс диссоциации слабой одноосновной кислоты в водном растворе:



Выражение для константы диссоциации записывается как

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot a_{\text{H}^+}}{(1 - \alpha)C_0} \cdot \gamma_{\text{A}^-}, \\ K_a &= \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Учтено, что в случае достаточно разбавленных водных растворов коэффициент активности нейтральной молекулы  $\gamma_{\text{HA}}$  можно положить равным единице. Коэффициент активности  $\gamma_{\text{H}^+}$  можно рассчитать, используя формулу Дебая - Хюккеля. Степень диссоциации предстоит определить из спектроскопических данных.

В соответствии с формулой (1)

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}}))$$

оптическая плотность раствора является функцией от степени диссоциации кислоты и существенно зависит от pH-среды. При добавлении сильных кислот диссоциация слабой кислоты подавляется, а в растворе с достаточно большим pH она полностью ионизована. Поэтому в кислом растворе можно получить спектр и определить экстинкцию не диссоциированной кислоты  $\varepsilon_{\text{HA}}$ , а в щелочном растворе определить экстинкцию аниона  $\varepsilon_{\text{A}^-}$ . Переходная область резкого изменения степени диссоциации от  $\alpha \approx 0$  до  $\alpha \approx 1$  занимает 2-3 единицы pH. При меньших или больших значениях pH оптическая плотность на рабочей длине волны будет меняться слабо, принимая значения, которые можно обозначить соответственно как  $D^{\text{кисл}}$  и  $D^{\text{щел}}$ .

$$D^{\text{кисл}} = \varepsilon_{\text{HA}} l C_0$$

$$D^{\text{щел}} = \varepsilon_{\text{A}^-} l C_0$$

В переходной области при  $0 < \alpha < 1$  получаем:

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})) = l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{A}^-} - l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}}),$$

$$D = D^{\text{кисл}} + \alpha \cdot (D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}),$$

откуда следует

$$\alpha = \frac{C_{\text{A}^-}}{C_0} = \frac{D - D^{\text{кисл}}}{D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}} \quad (4)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты в воде по формулам (3) и (4) целесообразно проводить в буферных растворах с контролируемым значением pH. Степень диссоциации находят по спектроскопическим данным, активность ионов водорода определяется pH-метром, а коэффициент активности аниона кислотного остатка рассчитывают по формуле Дебая - Хюккеля:

$$\lg \gamma = - \frac{0,509 \cdot Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot Z_i^2 \quad (6)$$

где  $I$  - ионная сила раствора,  $C_i$  и  $Z_i$  - молярная концентрация и заряд иона. При этом суммирование производится по всем присутствующим в растворе ионам. Обычно концентрации реагентов, образующих буферный раствор, значительно превышают концентрации исследуемых веществ. Поэтому ионная сила раствора на основе, например уксусно-ацетатного буферного раствора, будет определяться преимущественно концентрацией ацетата натрия.

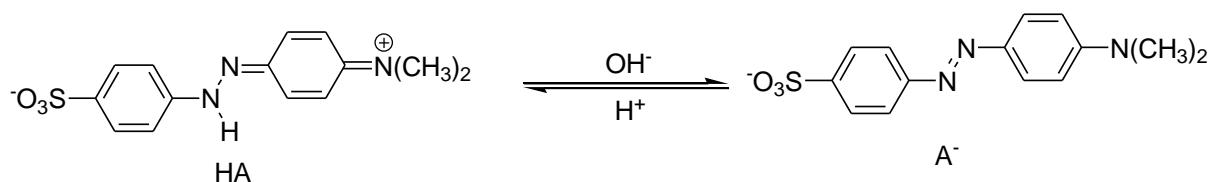
Логарифмируя (3) и учитывая, что  $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$ , получаем:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \text{pH} + \lg \gamma_{-}. \quad (7)$$

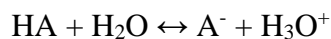
Эта формула позволяет рассчитывать константу диссоциации одноосновной кислоты в буферном растворе.

#### **Эксперимент. Определение константы диссоциации метилового оранжевого**

Кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах метилового оранжевого (натриевой соли 4'-диметиламиноазабензол-4-сульфокислоты) представляется следующим образом:



В данной работе исследуется диссоциация индикатора. Схематично ее можно представить уравнением



Метиловый оранжевый относится к амфотерным индикаторам, так как его молекула содержит одновременно кислотную и основную группы.

В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора связана с его степенью диссоциации  $\alpha$  и с pH раствора соотношением (7). Значение степени диссоциации находят из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (4). Для этого же раствора по формуле Дебая - Хюккеля (5) определяют коэффициенты активности  $\gamma_-$  и  $\gamma_{2+}$ . Зная значения  $\alpha$ ,  $\gamma_{i-}$  и pH, можно определить значение константы диссоциации  $K_a$ .

Для точного определения  $K_a$  необходимы следующие условия:

- концентрация индикатора в кислых, щелочных и буферных растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах рабочей шкалы используемых приборов ( $0,1 < D < 1,4$ );
- поскольку значения коэффициентов экстинкции исследуемых частиц могут зависеть от ионной силы раствора, все используемые растворы должны иметь одинаковую ионную силу  $I$ . Кроме того, значения  $I$  не должны превышать 0,1 М, чтобы для расчёта коэффициентов активности ионов можно было использовать формулу Дебая - Хюккеля;
- все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре.

*Целью лабораторной работы является:*

- регистрация спектров поглощения растворов метилового оранжевого с различными значениями pH в видимой и УФ-областях спектра;
  - определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
  - проверка закона Бугера - Ламберта - Бера; определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
  - определение константы диссоциации метилового оранжевого.
- 
- Необходимое оборудование и материалы
  - мерные колбы на 50 мл – 10 шт.
  - спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см.



## Приготовление растворов

В работе используют следующие растворы:

- исходные готовые растворы (приготовлены лаборантом);
  - раствор метилового оранжевого 0.2 г/л
  - 0.1 М раствор HCl
  - 0.1 М раствор NaOH
- буферные растворы (готовят студенты);
- рабочие растворы (готовят студенты).

*Исходные растворы* имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
Метилловый оранжевый	1,0 г/л
HCl	0,1 М
NaOH	0,1 М
CH <sub>3</sub> COOH	0,3 м

*Буферный раствор I* (буфер I), pH = 3,9, готовят в мерной колбе на 200 мл из ацетата натрия и уксусной кислоты. Может использоваться безводный ацетат натрия, дигидрат или тригидрат. Рассчитывают навеску ацетата натрия, чтобы его концентрация в готовом буферном растворе была равна 0,02 М. Необходимое количество уксусной кислоты рассчитывают по формуле Гендерсона:

$$\text{pH} = -\lg K_a(\text{AcOH}) + \lg \frac{C(\text{AcONa})}{C(\text{AcOH})}$$

где  $K_a(\text{AcOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Корректируют значение pH приготовленного буфера I, добавляя в него ацетат натрия или уксусную кислоту.

*Буфер II* (pH = 3,7) и *буфер III* (pH = 3,5) готовят из буфера I в стаканчиках на 50 мл, добавляя по каплям уксусную кислоту. Значение pH контролируют по иономеру.

*Раствор метилового оранжевого* с концентрацией 0,2 г/л готовят в мерной колбе объёмом 50 мл.

Из этих растворов готовят следующие рабочие растворы в мерных колбах на 50 мл (доводят до метки водой):

Таблица 1. (растворы)

Номер раствора	Раствор метилоранж 0.2 г/л	Раствор кислоты или щелочи 0.1 н	Вода
1	2.0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объем до 50 мл.
2	1.5 мл	5 мл HCl	
3	1.0 мл	5 мл HCl	
4	0.5 мл	5 мл HCl	
5	2.5 мл	5 мл NaOH	
6	2.0 мл	5 мл NaOH	
7	1.5 мл	5 мл NaOH	
8	1.0 мл	5 мл NaOH	
9	2.0 мл	25 мл буфер 1	
10	2.0 мл	25 мл буфер 2	
11	2.0 мл	25 мл буфер 3	
12	0 мл	0 мл	

### Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 300-600 нм. Для этого используют кюветы с длиной оптического пути  $l = 1$  см. Для корректировки базовой линии используют кювету с дистиллированной водой.

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 1, 6, 9-11 определяют рабочую длину волны  $\lambda_1$ , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Рекомендуемое значение  $\lambda_1 = 530$  нм. Находят изобестическую точку, определяют её характеристики ( $\lambda^*$  и  $\varepsilon^*$ ).

По спектрам поглощения растворов № 1-4 и 5-8 определяют оптические плотности  $D_\lambda$  протонированной и депротонированной форм индикатора на рабочей длине волны. Данные заносят в табл. 4.6. Проверяют выполнение закона Бугера - Ламберта - Бера. Для этого строят графики зависимости  $D_\lambda$  от концентрации индикатора для кислых (№ 12, 1-4) и щелочных (№ 12, 5-8) растворов. По графикам рассчитывают коэффициент экстинкции для каждой формы индикатора на выбранной рабочей длине волны  $\lambda_1$ .

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны  $\lambda_2$ , **ВНОВЬ** заполняют табл. 2.

По формуле (7), приведённой в теоретической части, рассчитывают значение константы диссоциации индикатора. Делают два параллельных расчёта для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 3.

**Определение коэффициентов экстинкции протонированной и депротонированной форм метилового оранжевого на длине волны  $\lambda_1 = \text{нм}$**

Форма индикатора	р-р №	Конц. индикатора $C_0, \text{М}$	Оптич. плотность $D_\lambda$	Коэфф. экстинкции $\varepsilon, \text{М}^{-1}\text{-см}^{-1}$
Протонированная Форма НА	1			
	2			
	3			
	4			
Депротонированная Форма $\text{A}^-$	5			
	6			
	7			
	8			
	12			

Результаты сводят в табл. 3.

Таблица 3

**Расчёт константы диссоциации метилового оранжевого ( $\lambda_1 = \quad \text{нм}, \lambda_2 = \quad \text{нм}$ )**

№ р-ра	рН	$I_0, \text{М}$	$\lg \frac{Y_2 - Y_-}{Y_-}$	$D_\lambda$		$\alpha_\lambda$		$\lg (\alpha/1 - \alpha)$		$\lg K_a$		$K_a$	
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
3								-	-	-	-	-	-
6								-	-	-	-	-	-
9								-	-	-	-	-	-
10													
11													
Среднее значение													
Погрешность определения													

Полученное значение константы диссоциации  $K_a$  сравнивают со справочными данными.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденные значения констант  $K$  и  $pK$  диссоциации метилового оранжевого;

- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- выбранные значения рабочей длины волны;
- спектры растворов 1-12 (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- графики зависимости  $D_\lambda$  на выбранных значениях рабочей длины волны от концентрации индикатора для кислых (12, 1-4) и щелочных (12, 5-8) растворов;
- определённые по этим графикам коэффициенты экстинкции двух форм индикатора на двух выбранных значениях рабочей длины волны;
- график, содержащий спектры растворов 1, 6, 9, 10, 11;
- полученные результаты в виде таблиц 2 (для двух длин волн) и 3.

### Литература.

1. Практикум по физической химии НГУ, ред. В.А. Рогов, В.Н. Пармон, Новосибирск 2019
2. Richard G. Sandberg, Gary H. Henderson, Robert D. White, and Edward M. Eyring *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 26, 4023–4025.
3. Aprilya Putri Aziztyana et al **2019** *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 546 042047.