



Московский Физико-Технический Институт

Отчет по эксперименту

**Определение константы диссоциации
метилового оранжевого**

Выполняли:
Розраенко Кирилл и Владимир Лим

Группа:
Б04-202

Цели и задачи

Целью лабораторной работы является:

1. Регистрация спектров поглощения растворов метилового оранжевого с различными значениями pH в видимой и УФ-областях спектра;
2. Определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
3. Проверка закона Бугера - Ламберта - Бера; определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
4. Определение константы диссоциации метилового оранжевого.

Теоретические сведения

Основные сведения спектроскопии

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.

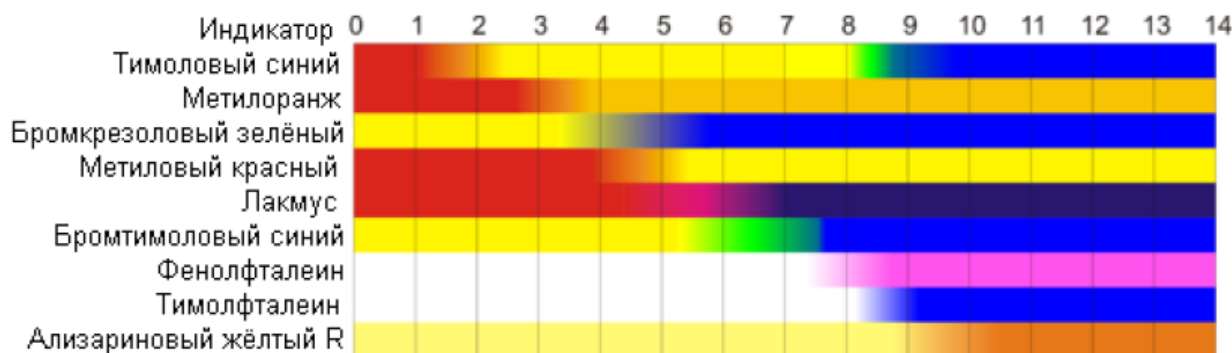


Рис. 1: Палитра различных индикаторов

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

$$\log(I_0/I) = \varepsilon_{\gamma} Cl = D_{\gamma}$$

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

$$\varepsilon_{\gamma} Cl = D_{\gamma}$$

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 / см. Величина, обратная коэффициенту экстинкции, равна толщине слоя раствора с концентрацией 1 моль/л, в котором интенсивность света уменьшается в 10 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:

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

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).

Анализ спектров многокомпонентных систем

Рассмотрим ситуацию, когда в растворе содержатся два вещества А и В (рис. 2) или одно вещество в двух формах (например, протонированная и депротонированная кислота НА и А⁻), а их концентрации связаны отношением $C_{HA} + C_{A^-} = C_0 = const$. В этом случае по спектру поглощения можно определить значения C_A и C_{A^-} . Для проведения анализа требуется, чтобы спектры этих веществ существенно отличались в некоторой области длин волн.

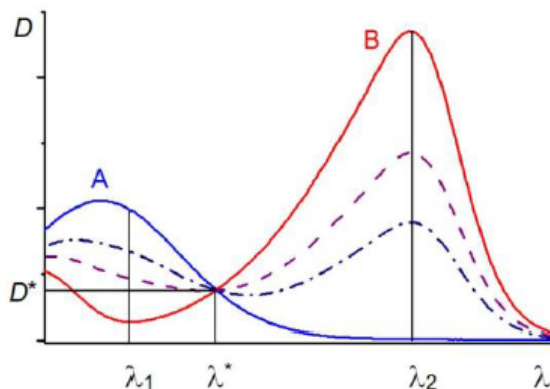


Рис. 2: Схема однолучевого спектрофотометра

Предположим, что в выбранной спектральной области спектры определяемых форм вещества перекрываются незначительно. Тогда рабочую длину волны λ_2 следует выбрать так, чтобы одна форма вещества не имела на ней поглощения, а вторая поглощала возможно сильнее (правый пик на рис. 2). Зная C_0 и оптическую плотность D на выбранной длине волны λ_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 λ_1 волны выбрана таким образом, что на ней поглощают обе формы, но коэффициенты экстинкции $\varepsilon_{HA}(\lambda_1)$ и $\varepsilon_{A^-}(\lambda_1)$ различаются, то C_{HA} и C_{A^-} также могут быть определены (см. далее формулу (4)).

Оптическая плотность раствора, содержащего частично диссоциированную кислоту, равна:

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

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

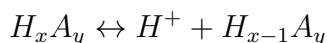
$$D = lC_0(\varepsilon_{HA} + \alpha(\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{HA})) \quad (1)$$

где $\alpha = C_{A^-}/C_0$.

Как видно из формулы (1) и рис. 2, если при некоторой длине волны λ^* 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 кислотноосновных 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:

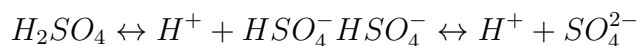


где H_xA_y - сопряжённая кислота, $H_{x-1}A_y$ - сопряжённое основание.

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

$$K_\alpha = \frac{\alpha(H^+)\alpha(H_{x-1}A_y)}{\alpha(H_xA_y)} \quad (2)$$

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 HSO_4^- выступает как сопряжённое основание, во второй - как сопряжённая кислота, а роль основания выполняет ион 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:

$$K_\alpha = \frac{\alpha_{A^-} \alpha_{H^+}}{\alpha_{HA}} = \frac{C_{A^-} \alpha_{H^+}}{C_{HA}} \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = \frac{\alpha C_0 \alpha_{H^+}}{(1 - \alpha) C_0} \gamma_{A^-}$$

$$K_\alpha = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \alpha_{H^+} \gamma_{A^-} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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

откуда следует:

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

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

$$\log \gamma = - \frac{0.509 Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (6)$$

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 $pH = -\lg \alpha_{H^+}$, получаем:

$$\log K_\alpha = \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} - pH + \log \gamma_- \quad (7)$$

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

Оборудование и реактивы

0.1 М раствор HCL , 0.1 М раствор $NaOH$, 0.3 М раствор CH_3COOH , 1.0 г/л метиловый оранжевый. Мерные колбы на 50мл - 10 шт, кварцевая кювета толщиной 1 см, а также спектрофотометр.

Устройство спектрофотометра

На рис. 1 показана принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

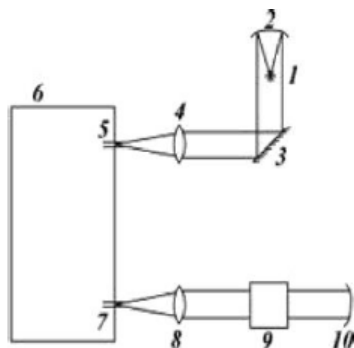


Рис. 1. Схема однолучевого спектрофотометра: 1 - источник излучения; 2, 3 - зеркала; 4, 8 - линзы; 6 - монохроматор; 5, 7 - входная и выходная щели; 9 - кювета; 10 - приёмник излучения

Рис. 3: Схема однолучевого спектрофотометра

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.

Результаты измерений и обработка результатов

Для начала приготовим растворы как указано в методике (см. табл. 1)

№ р-ра	Р-р м-ж 0.2 г/л	Р-р К/Щ 0.1 н	Вода
1	2.0 мл	5 мл HCl	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
2	1.5 мл	5 мл HCl	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
3	1.0 мл	5 мл HCl	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
4	0.5 мл	5 мл HCl	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
5	2.5 мл	5 мл NaOH	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
6	2.0 мл	5 мл NaOH	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
7	1.5 мл	5 мл NaOH	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
8	1.0 мл	5 мл NaOH	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
9	2.0 мл	25 мл буфер 1	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
10	2.0 мл	25 мл буфер 2	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
11	2.0 мл	25 мл буфер 3	Доб. воду в каждый р-р доводя его объем до 50 мл
12	0 мл	0 мл HCl	-

Таблица 1: Растворы

Молярная масса $\mu_{\text{метилоранжевый}} = 327$ г/моль. Тогда $C_{\text{метилоранжевый}} = 6.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рассмотрим спектры для данных растворов (см. рис. 4) Определим первую рабочую частоту как $\lambda_1 = 510$ нм

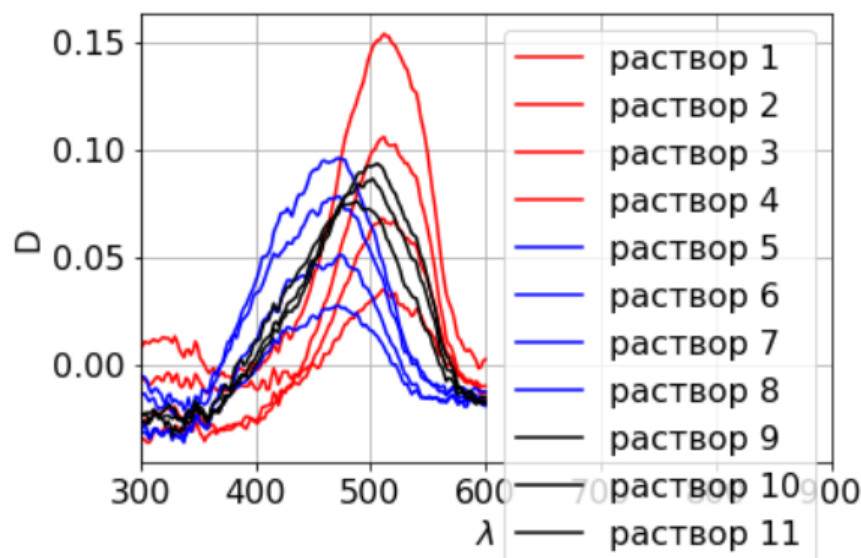


Рис. 4: Спектры растворов

Далее построим графики зависимости оптических плотностей от концентрации индикатора для 1 - 4 раствора (см. рис. 5) и для 5 - 8 раствора (см. рис. 6)

Зависимость оптическая плотность от концентрации индикатора

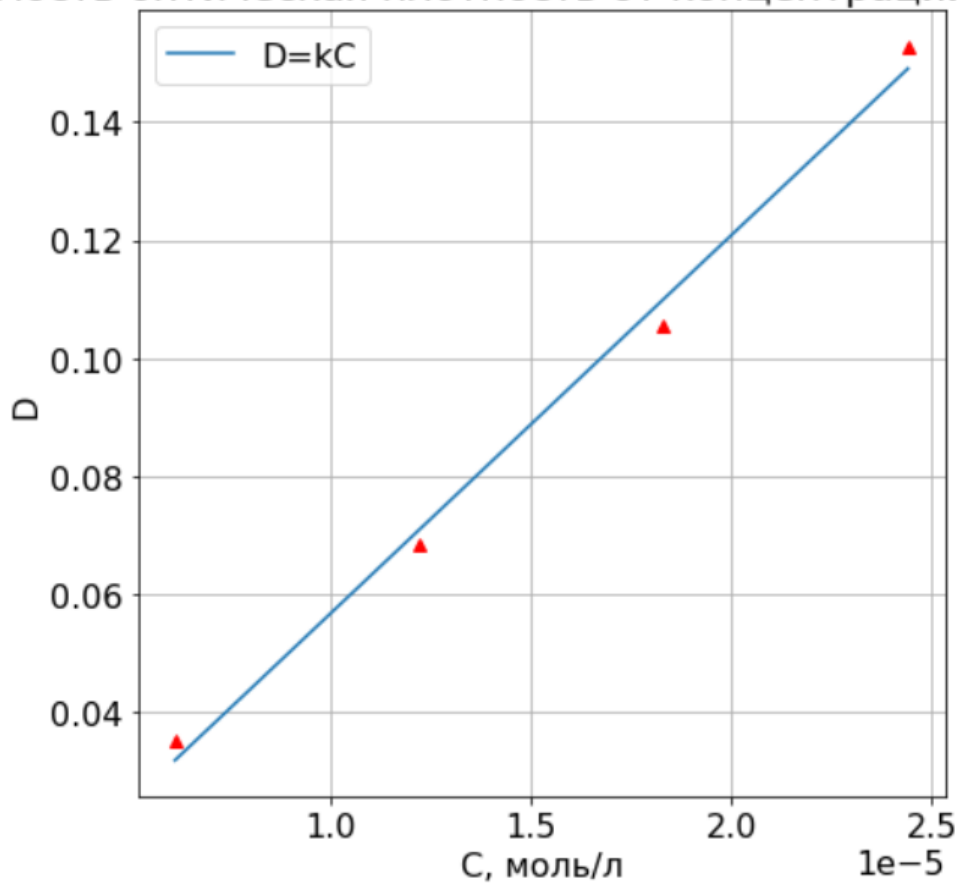


Рис. 5: Зависимость оптической плотности от концентрации индикатора при $\lambda = 510$ нм для 1 - 4 растворов

Зависимость оптическая плотность от концентрации индикатора

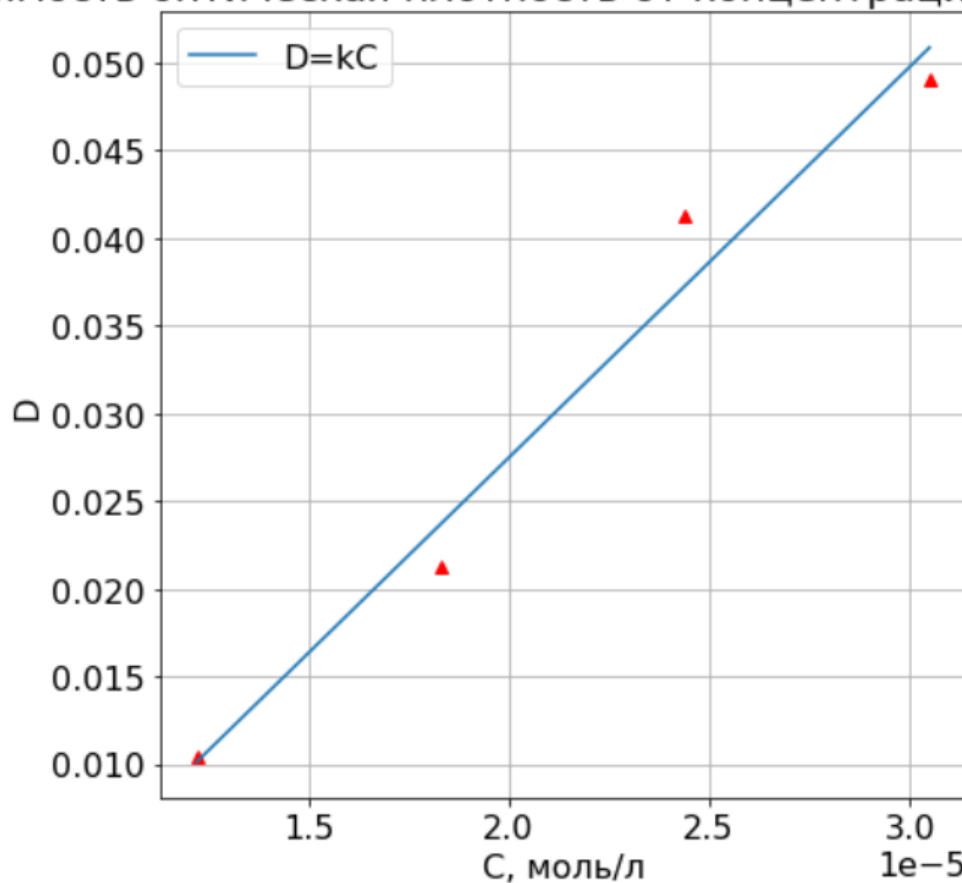


Рис. 6: Зависимость оптической плотности от концентрации индикатора при $\lambda = 510$ нм для 5 - 8 растворов

Тогда учитывая закон Бугера - Ламберта - Бера получаем, что $\varepsilon_{5-8}^1 = (6402 \pm 262)$ л / (моль см), $\varepsilon_{1-4}^1 = (2227 \pm 182)$ л / (моль см)

Теперь выберем другую рабочую длину волны, основываясь на спектрах $\lambda_2 = 470$ нм. Для неё соответствующие графики (см рис. 7 и 8)

Для этой длины волны $\varepsilon_{5-8}^2 = (3669 \pm 401)$ л / (моль см) и $\varepsilon_{1-4}^2 = (3822 \pm 158)$ л / (моль см).

Зависимость оптическая плотность от концентрации индикатора

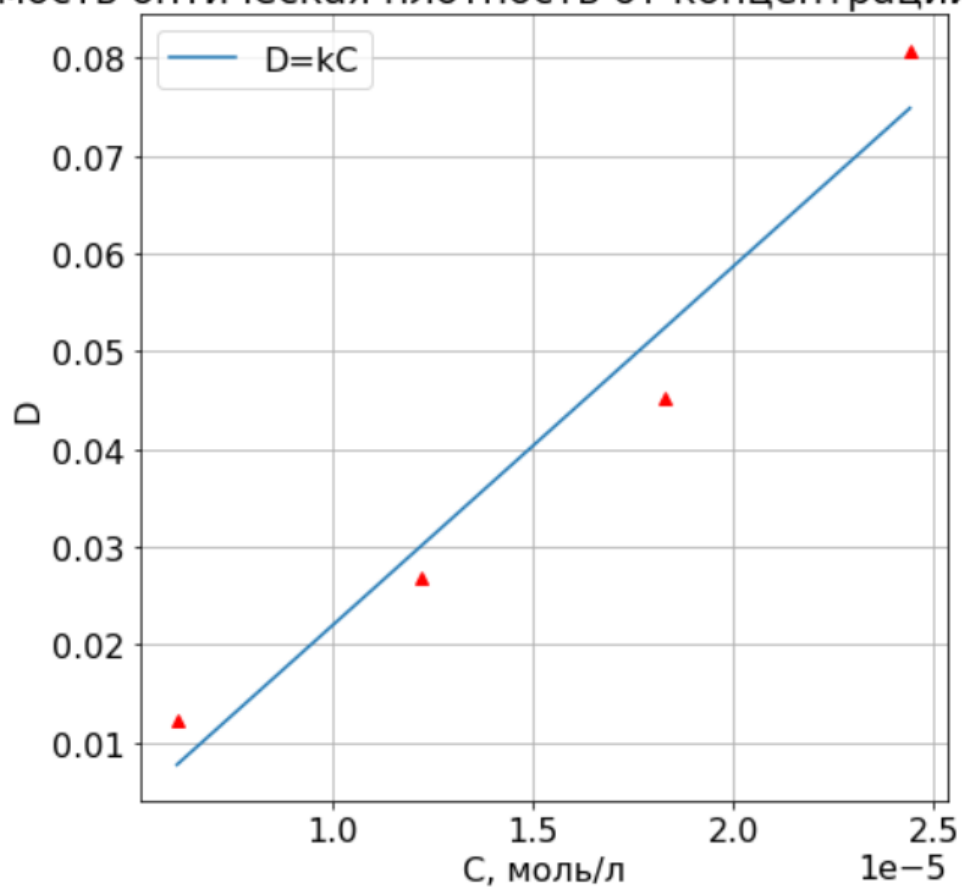


Рис. 7: Зависимость оптической плотности от концентрации индикатора при $\lambda = 470$ нм для 1 - 4 растворов

Зависимость оптическая плотность от концентрации индикатора

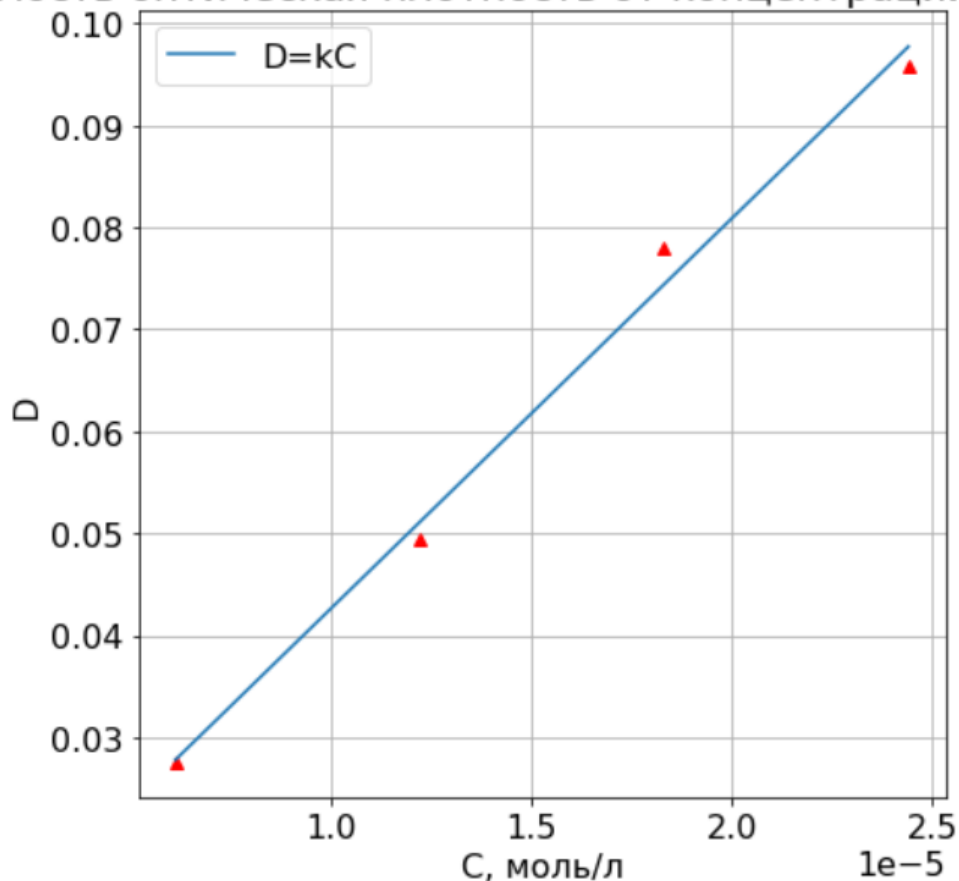


Рис. 8: Зависимость оптической плотности от концентрации индикатора при $\lambda = 470$ нм для 5 - 8 растворов

Учитывая (1) найдём степень диссоциации кислоты для каждого раствора для первой длины волны и для второй соответственно, используя выражение для степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{D - \varepsilon_{HA}lC}{lC(\varepsilon_A - \varepsilon_{HA})}$$

$$\alpha = \frac{C_{A^-}}{C_0} = \frac{D - D_{\text{кисл}}}{D_{\text{щел}} - D_{\text{кисл}}}$$

Тогда для буферов степень диссоциации при первой длине волны $\alpha_1^1 = 0.11$, $\alpha_2^1 = 0.26$, $\alpha_3^1 = 0.36$. При второй длине волны $\alpha_1^2 = 0.12$, $\alpha_2^2 = 0.25$, $\alpha_3^2 = 0.39$.

Далее найдём активности по формуле Дебая - Хюккеля (5) и (6) найдём $\gamma = -0.046$ и высчитаем константу диссоциации по (7) формуле и усредним:

$$\log K_\alpha = -4.3$$

$$K_\alpha = 10^{-4.3} = (5.0 \pm 0.1) * 10^{-5}$$

Вывод

В ходе работы мы:

1. Успешно сняли спектры поглощения для диссоциированной и недиссоциированной форм метилового оранжевого в УФ-областях спектра.
2. Определили рабочие длины волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора.
3. Убедились в справедливости закона Бугера-Ламберта-Бера
4. Определили константу кислотности K_a метилоранжа

Результат, полученный нами, оказался довольно близок по порядку к табличному значению $\approx 10^{-4}$. Отсюда можем заключить, что для окрашенных веществ, таких, как метилоранж, спектрофотометрия является неплохим способом для определения их свойств.