

Ćwiczenie nr 13

WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI p-NITROFENOLU METODĄ SPEKTROFOTOMETRII ABSORPCYJNEJ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie metodą spektrofotometryczną stałej dysocjacji słabego kwasu, którego anion absorbuje światło w innym zakresie widmowym niż jego forma niezdisocjowana, oraz zbadanie zależności jego stopnia dysocjacji od pH roztworu.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Dysocjacja elektrolitów.
2. Stała i stopień dysocjacji.
3. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez roztwory.
4. Prawa Lamberta-Beera.

Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, „*Chemia fizyczna*”, PWN, 2001.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, „*Chemia Analityczna*”, PWN, 1973.
3. E. Szymański, „*Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*”, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Część teoretyczna

W roztworach wodnych p-nitrofenol dysocjuje zgodnie z następującą reakcją:



Cząsteczki niezdisocjowanego p-nitrofenolu są bezbarwne, natomiast jego anion jest żółty. Niezdisocjowany kwas absorbuje więc promieniowanie elektromagnetyczne w innym zakresie widmowym niż jego anion.

Stała dysocjacji, K , słabego kwasu wyrażona jest następującym wzorem:

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

gdzie $[\text{A}^-]$ jest stężeniem anionu (formy zdysocjowanej p-nitrofenolu), $[\text{HA}]$ jest stężeniem jego formy niezdisocjowanej a $[\text{H}^+]$ jest stężeniem jonów wodorowych w stanie równowagi.

Stopień dysocjacji definiuje następujące równanie:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_o} \quad (2)$$

gdzie c_o jest całkowitym stężeniem p-nitrofenolu. Zatem:

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_o \quad (3)$$

oraz

$$[\text{HA}] = c_o - \alpha c_o = (1 - \alpha) c_o \quad (4)$$

Uwzględniając równania (3) i (4) stałą dysocjacji możemy wyrazić równaniem:

$$K = \frac{[\text{H}^+]\alpha}{1 - \alpha} \quad (5)$$

Związek pomiędzy stałą i stopniem dysocjacji (równanie 5) można przedstawić następująco:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha} = \frac{1}{K} [\text{H}^+] \quad (6)$$

Ponieważ K jest wielkością stałą, wyrażenie $(1 - \alpha) / \alpha$ jest liniową funkcją stężenia jonów wodorowych:

$$y = ax \quad (6a)$$

gdzie $y = \frac{1 - \alpha}{\alpha}$; $x = [\text{H}^+]$ i współczynnik kierunkowy a jest równy $1/K$.

Z powyższych zależności wynika, że do wyznaczenia stałej dysocjacji konieczna jest znajomość stężeń jonów wodorowych oraz odpowiadających im wartości stopnia dysocjacji α .

Jeżeli do przygotowania roztworów p-nitrofenolu zastosujemy jako rozpuszczalnik bufor, to stężenie jonów wodorowych możemy obliczyć z wartości jego pH.

Cząsteczki niezdysonowanego p-nitrofenolu są bezbarwne, natomiast jego anion jest żółty. Tak więc, każda z form absorbuje światło w innym zakresie widmowym. Stwarza to dogodne warunki do oznaczania stopnia dysocjacji p-nitrofenolu metodą fotometryczną.

Jony fenolanowe najsilniej absorbują światło przy długości fali $\lambda = 455$ nm, przy której można zaniedbać absorpcję światła przez niezdysonowany p-nitrofenol. Zatem, jeżeli spełnione jest prawo Lamberta-Beera, wartość absorbancji roztworu zależy od stężenia jonów fenolanowych i wynosi:

$$A = \varepsilon_A \cdot [A^-] d \quad (7)$$

gdzie ε_A jest molowym współczynnikiem absorbancji dla roztworów fenolanowych, a d jest grubością warstwy roztworu absorbującego światło.

Jeśli przyjmiemy, że p-nitrofenol w roztworze NaOH jest całkowicie zdysocjowany ($[A^-]$ jest równe całkowitemu stężeniu p-nitrofenolu c_o) absorbancja w takim roztworze jest równa A_o :

$$A_o = \varepsilon_A \cdot c_o d \quad (8)$$

Z równań (2), (7) i (8) wynika, że:

$$\alpha = \frac{A}{A_o} \quad (9)$$

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- spektrofotometr Cecil 1011,
- kuwety o grubości 1 cm,
- kolby miarowe o poj. 25 cm³ – 10 szt.,
- erlenmajerki o poj. 50 cm³ – 6 szt.,
- pipety miarowe 10 i 25 cm³.

2. Odczynniki:

- roztwór p-nitrofenolu w NaOH, stężenie $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³,
- roztwór p-nitrofenolu w wodzie, stężenie $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³,
- roztwory buforowe o pH = 6.0; 6.5; 7.0; 7.5 i 8.0,
- roztwór NaOH o stężeniu 0.01 mol/dm³.

B. Sprawdzenie prawa Lamberta-Beera

Jak już wspomniano, opisana metoda wyznaczenia stałej dysocjacji p-nitrofenolu uwarunkowana jest możliwością zastosowania prawa Lamberta-Beera dla roztworów tej substancji. Należy więc najpierw sprawdzić, czy istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem jonu fenolanowego w badanym zakresie stężeń.

W tym celu należy:

- przygotować serię roztworów p-nitrofenolu w 0.01 molowym NaOH.

Do kolbek o pojemności 25 cm³ odmierzymy odpowiednie objętości $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ roztworu p-nitrofenolu w 0.01 molowym NaOH, i dopełniamy je do kreski 0.01M roztworem NaOH, tak aby uzyskać roztwory o stężeniach podanych w Tabeli 1.

Tabela 1.

Lp.	stężenie jonu fenolanowego $c_{A^-} \cdot 10^4$ [mol/dm ³]	absorbancja A
1	0.5	
2	1.0	
3	1.5	
4	2.0	
5	2.5	
6	3.0	
7	3.5	

8	4.0	
9	4.5	
10	5.0	

- Zmierzyć ekstynkcję przygotowanych roztworów przy długości fali $\lambda = 455 \text{ nm}$, stosując jako roztwór porównawczy wodę destylowaną.
- Wyniki zapisać w Tabeli 1.

C. Wyznaczenie stałej dysocjacji p-nitrofenolu

- Przygotowanie roztworów p-nitrofenolu w buforach.

Do każdej z pięciu erlenmajerek wlać 10 cm^3 jednego z buforów o pH 6.0; 6.5; 7.0; 7.5 i 8.0. Do szóstej erlenmajerki wlać 10 cm^3 0.01 molowego NaOH. Następnie, do każdej z kolbek wlać 1.0 cm^3 wodnego roztworu p-nitrofenolu o stężeniu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

- Zmierzyć absorbancję każdego z roztworów przy długości fali $\lambda = 455 \text{ nm}$, stosując jako roztwór porównawczy wodę destylowaną.
- Wyniki zapisać w Tabeli 2.

Tabela 2.

Lp.	pH	absorbancja A	$[\text{H}^+] \cdot 10^6$ mol/dm^3	α	$\frac{1-\alpha}{\alpha}$
1	6.0				
2	6.5				
3	7.0				
4	7.5				
5	8.0				

$A_0 =$

D. Opracowanie wyników

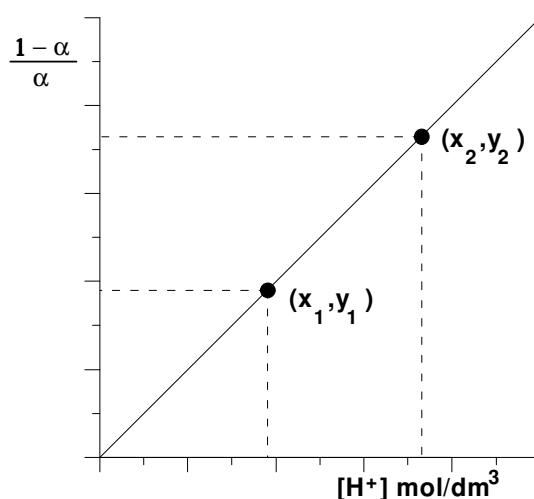
- sporządzić wykres zależności absorbancji (A) od stężenia jonów fenolanowych w roztworze (c_{A^-}) w oparciu o dane zawarte w Tabeli 1, zinterpretować otrzymaną zależność (określić, czy spełnia ona prawo Lamberta-Beera),
- korzystając z równania (9) obliczyć stopnie dysocjacji α dla każdego z pięciu zbuforowanych roztworów p-nitrofenolu, zamieścić je w Tabeli 2,
- dla każdego z roztworów obliczyć wartości wyrażenia $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ i zamieścić je w Tabeli 2,

- sporządzić wykres zależności stopnia dysocjacji p-nitrofenolu od stężenia jonów wodorowych, $\alpha = f([\text{H}^+])$ i zinterpretować otrzymaną zależność,
- obliczyć stałą dysocjacji p-nitrofenolu korzystając z zależności (6). W tym celu należy wykonać wykres zależności $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ od stężenia jonów wodorowych $[\text{H}^+]$.

Zgodnie z równaniem (6) zależność ta jest funkcją liniową, której współczynnik kierunkowy jest równy $1/K$ (Rys. 1).

Stałą dysocjacji obliczamy więc ze wzoru:

$$1/K = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (10)$$



Rys.1.

Instrukcja obsługi spektrofotometru Cecil 1011

- włączyć aparat do sieci przyciskiem z tyłu przyrządu (z lewej strony) na 10 minut przed rozpoczęciem pomiarów. Na wyświetlaczu pojawi się napis **CAL**, a następnie **AUTO** – aparat zeruje się automatycznie. Jeżeli przed rozpoczęciem pomiarów na wyświetlaczu pojawią się cyfry, zerujemy aparat przyciskiem **ZERO**,
- ustawianie żądanej długości fali – naciskając przycisk **READOUT** podświetlić napis nm z prawej strony wyświetlacza, a następnie przy pomocy klawiszy $- / +$ ustawić długość fali (odczekać 15 sekund aż przyrząd się ustabilizuje),
- wstawić kuwetę z cieczą wzorcową do gniazda pod metalową pokrywą, klawiszem **READOUT** podświetlić **A** lub **T** i nacisnąć klawisz **ZERO** – aparat ustawi zero absorbancji lub 100% **T**,

- wyjąć kuwetę z cieczą wzorcową, a na jej miejsce wstawić kolejno kuwety z roztworem pomiarowym,
- klawiszem **READOUT** podświetlić żadaną wielkość pomiarową (**A** lub **T**) i odczytać wynik na wyświetlaczu,
- przy każdej zmianie długości fali należy zerować przyrząd na cieczy wzorcowej naciskając klawisz **ZERO**,
- w czasie długotrwałych pomiarów przy tej samej długości fali należy co pewien czas sprawdzać zero dla cieczy wzorcowej,
- po skończonych pomiarach wyjąć kuwetę z gniazda i bardzo dokładnie wypłukać wodą destylowaną,
- wyłączyć aparat.