



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

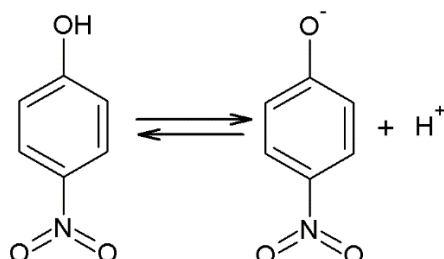
1. Dysocjacja elektrolitów.
2. Stała i stopień dysocjacji.
3. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez roztwory.
4. Prawa Lamberta-Beera.

Literatura obowiązuja:

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

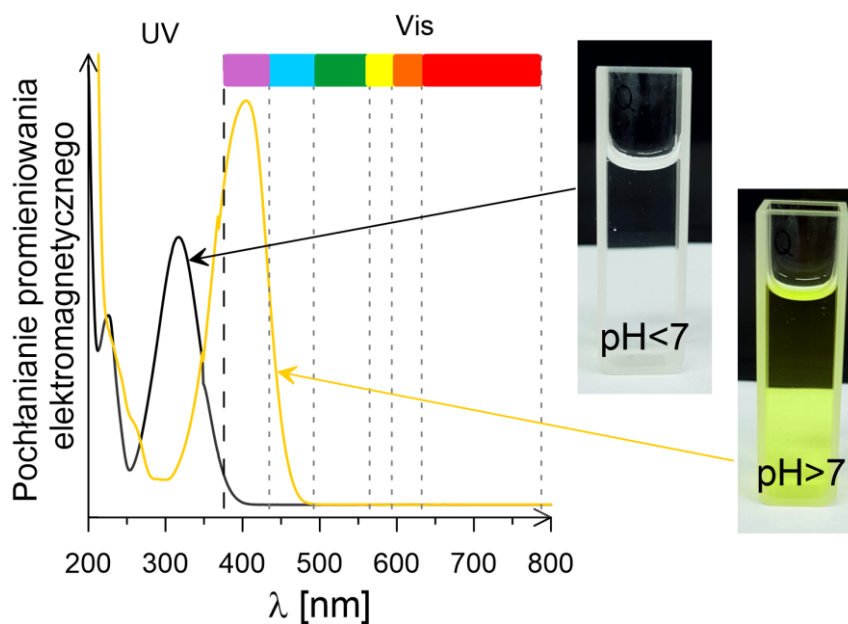
W roztworach wodnych p-nitrofenol dysocjuje zgodnie z następującą reakcją:



Zapis tej reakcji można uprościć do:



Cząsteczki niezdisocjowanego p-nitrofenolu są bezbarwne, natomiast jego anion jest żółty. Niezdisocjowany kwas absorbuje więc promieniowanie elektromagnetyczne w innym zakresie widmowym niż jego anion (rys. 1.).



Rys. 1. Widmo absorpcji wodnych roztworów p-nitrofenolu o takim samym stężeniu molowym. W pH kwaśnym roztwór p-nitrofenolu jest bezbarwny, gdyż nie wykazuje absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego. W przeciwieństwie do kwaśnego roztworu, roztwór zasadowy pochłania „fioletową składową” światła białego, stąd jego kolor postrzegany jest jako, żółty (zgodnie z tzw kołem barw).



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

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

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

Stopień dysocjacji definiuje następujące równanie:

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

gdzie c_o jest całkowitym stężeniem p-nitrofenolu. Zatem:

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

oraz

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

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

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

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

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

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

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

gdzie $y = \frac{1 - \alpha}{\alpha}$; $x = [H^+]$ 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 niezdisocjowanego 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 niezdysojowany 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 absorpcji 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,



Rys. 2. Spektrofotometr UV-Vis.

- kuwety o grubości 1 cm,
 - kolby miarowe o poj. 25 cm³ – 10 szt.,
 - erlenmajerki o poj. 50 cm³ – 6 szt.,
 - pipety miarowe o poj. 10 cm³ 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 0,01 M roztworem NaOH, tak aby uzyskać roztwory o stężeniach podanych w Tabeli 1.



Tabela 1. Dane doświadczalne, krzywa kalibracyjna. c_{A^-} – stężenie jonu fenolanowego, A – absorbancja. Wartości w drugiej kolumnie należy odczytywać w następujący sposób. Jeżeli rzeczywiste stężenie jonu fenolanowego (c_{A^-}) wyrażone w $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ zostanie pomnożone przez 10^4 , wówczas uzyskamy wynik w wierszu. Analogicznie, żeby uzyskać rzeczywiste stężenie jonu fenolanowego (c_{A^-}) w danej kolbce, wyrażone w $[\text{mol}/\text{dm}^3]$, należy wartość liczbową z wiersza pomnożyć przez 10^{-4} .

Lp.	$c_{A^-} \cdot 10^4$ $[\text{mol}/\text{dm}^3]$	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 absorbancję przygotowanych roztworów przy długości fali $\lambda = 455$ nm, stosując jako roztwór porównawczy wodę destylowaną (część D).
- Wyniki zapisać w Tabeli 1.

C. Wyznaczenie stałej dysocjacji p-nitrofenolu

- Przygotowanie roztworów p-nitrofenolu w buforach.

Do każdej z pięciu erlenmajerek odpipetować 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 sześciu kolbek odmierzyć $1,0 \text{ cm}^3$ wodnego roztworu p-nitrofenolu o stężeniu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$.

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



Tabela 2. Dane doświadczalne. A – absorbancja, α - stopień dysocjacji p-nitrofenolu, $[H^+]$ – stężenie jonów wodorowych wyrażone w mol/dm^3 .

Lp.	pH	A	$[H^+] \cdot 10^6$	α	$\frac{1-\alpha}{\alpha}$
1	6,0				
2	6,5				
3	7,0				
4	7,5				
5	8,0				
6	?		$= A_0$		

D. Pomiary absorbancji

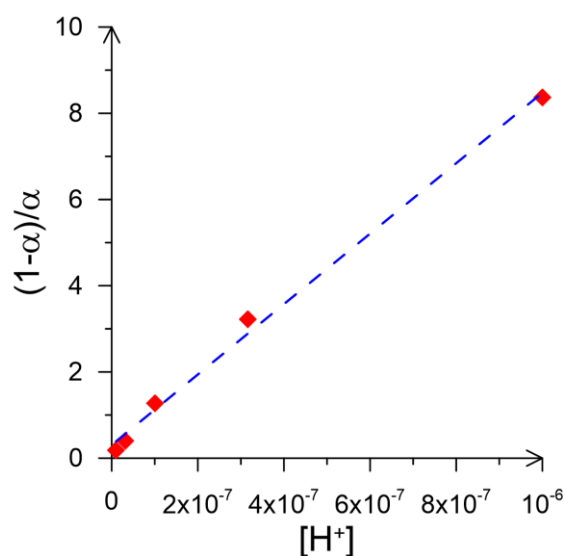
Dokładny opis działania oraz obsługa spektrofotometru Cecil 1011 znajduje się na końcu tej teczki.

- 1) **włączyć przyrząd do sieci (ok. 20 min. przed rozpoczęciem pomiarów),**
- 2) nastawić żadaną długość fali $\lambda = 455 \text{ nm}$,
- 3) wyzerować przyrząd:
 - a) kilkakrotnie przemyć wodą destylowaną kuweczkę pomiarową.
 - b) napęlnić kuweczkę pomiarową wodą destylowaną (do około $\frac{3}{4}$ wysokości kuweczki, $\approx 3 \text{ ml}$).
 - c) osuszyć ręcznikiem papierowym z zewnątrz kuweczkę.
 - d) włożyć kuweczkę z cieczą wzorcową (H_2O) przezroczystymi ściankami w bieg wiązki światła (wstawić kuweczkę w uchwyt spektrofotometru),
 - e) ustawić $A = 0$ dla cieczy wzorcowej (wody),
 - f) wyjąć kuweczkę i wylać wodę do zlewu.
- 4) wykonać pomiar absorbancji promieniowania elektromagnetycznego dla wszystkich sporządzonych roztworów:
 - a) tę samą kuweczkę co przy „wyzerowaniu przyrządu” przepłukać trzykrotnie badanym roztworem,
 - b) napęlnić kuweczkę pomiarową badanym roztworem (do około $\frac{3}{4}$ wysokości kuweczki, $\approx 3 \text{ ml}$).
 - c) osuszyć kuweczkę z zewnątrz ręcznikiem papierowym lub bibułą.
 - d) włożyć kuweczkę z badanym roztworem w bieg wiązki światła
 - e) odczytać i zapisać z wyświetlacza wartość absorbancji.
 - f) opróżnić kuweczkę i powtórzyć czynności z punktów od 4a) do 4f) dla kolejnych roztworów. **Przed wykonaniem serii pomiarów z części C, kuweczkę należy dokładnie umyć wodą destylowaną.**



E. 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 $(1-\alpha)/\alpha$ i zamieścić je w Tabeli 2,
- sporządzić wykres zależności stopnia dysocjacji p-nitrofenolu od stężenia jonów wodorowych, $\alpha = f([H^+])$ i zinterpretować otrzymaną zależność (wyjaśnić dlaczego i w jaki sposób stopień dysocjacji p-nitrofenolu zależy od pH, w jaki sposób stężenie jonów wodorowych będzie wpływało na równowagę reakcji dysocjacji p-nitrofenolu),
- obliczyć stałą dysocjacji p-nitrofenolu korzystając z zależności (6) oraz porównać jej wielkość z danymi dostępnymi w Internecie lub w literaturze (należy przy tym podkreślić, że porównując stałe równowagi reakcji największą uwagę należy zwrócić na rząd wielkości wartości obu K). W tym celu należy wykonać wykres zależności $(1-\alpha)/\alpha$ od stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ i wyznaczyć równanie funkcji liniowej przebiegającej możliwie najbliżej wszystkich punktów eksperymentalnych. Zgodnie z równaniem (6) zależność $\frac{1-\alpha}{\alpha} = f([H^+])$ jest funkcją liniową, której współczynnik kierunkowy jest równy $1/K$ (rys. 3). Należy pamiętać, że aby uzyskać prawdziwą wartość stałej dysocjacji p-nitrofenolu, na osi X należy odłożyć stężenie jonów wodorowych wyrażone w mol/dm^3 . Odłożenie wartości stężenia przemnożonego przez 10^6 spowoduje znaczne zawyżenie stałej K w porównaniu do jej rzeczywistej wartości.

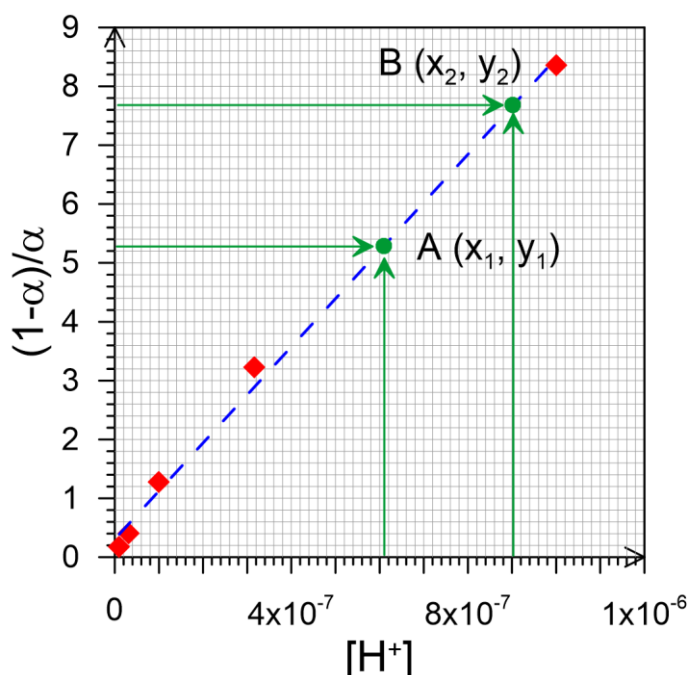


Rys. 3. Graficzna ilustracja równania (6), \blacklozenge - punkty eksperymentalne.



Jeżeli nie można skorzystać z arkusza kalkulacyjnego (np. Excel) Wartość stałej dysocjacji można obliczyć metodą graficzną. W tym celu należy wykonać wykres przedstawiający zależność opisaną wzorem (6) na papierze milimetrowym. Na linii prostej wykreślonej przez interpolację otrzymanych wartości doświadczalnych należy wybrać dwa dowolne punkty A (x_1, y_1) i B (x_2, y_2) (rys. 4). Pamiętając, że współczynnik kierunkowy prostej jest równy tangensowi kąta nachylenia tej prostej do osi odciętych (oś 0X), wartość K można obliczyć korzystając z poniższego wzoru:

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



Rys. 4. Graficzna metoda obliczania wartości $1/K$. Zielonymi okręgami na wykresie zaznaczone są punkty A i B.

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 wstawiać kolejno kувety 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.

