**OZNACZANIE STOPNIA I STAŁEJ DYSOCJACJI**

##### METODĄ KOLORYMETRYCZNĄ

## Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

1. Głębsze zrozumienie zagadnienia dysocjacji w elektrolitach słabych i mocnych, oraz zależności stopnia dysocjacji od stężenia roztworu.
2. Głębsze zrozumienie prawa rozcieńczeń Ostwalda i prawa działania mas oraz ich ograniczonej stosowalności.
3. Opanowanie materiału w zakresie absorpcji światła w roztworach.
4. Teoretyczne i praktyczne opanowanie metody kolorymetrycznej.

### Wprowadzenie

Wiązka promieniowania o długości λ padająca na kuwetę napełnioną roztworem ulega osłabieniu na skutek:

* odbicia i rozproszenia na powierzchniach oddzielających poszczególne fazy (gaz-szkło, szkło-ciecz) i na cząsteczkach zawiesin,
* absorpcję promieniowania przez badany układ.

Prowadząc pomiary absorpcji dąży się do eliminacji lub standaryzacji strat wywołanych przez odbicie i rozproszenie. Można tego dokonać mierząc natężenie wiązki promieniowania przechodzącego na przemian przez kuwetę z badanym roztworem i kuwetę z odnośnikiem, którym jest zwykle użyty do sporządzenia roztworu rozpuszczalnik.

Absorpcja promieniowania przez roztwór jest opisywana ilościowo prawem Bouguera-Lamberta:

 (1)

gdzie: *I* – natężenie światła przechodzącego, *I0* – natężenie światła padającego, *k* - naturalny współczynnik absorpcji, *x* - grubość absorbującej warstwy roztworu,.

Przechodząc do logarytmów dziesiętnych i uwzględniając, że absorbują promieniowanie cząsteczki o stężeniu *c* oraz przyjmując, że prawdopodobieństwo absorpcji fotonu przez cząsteczkę zależy od grubości warstwy i stężenia cząsteczek w roztworze, otrzymuje się równanie Lamberta-Beera:

 (2)

gdzie: *E=log(I0/I)* – ekstynkcja (absorbancja),  *= E/xc* – molowy współczynnik ekstynkcji [dm3/(mol cm)], *c* – stężenie [mol/ dm3], *x* – grubość warstwy roztworu [cm].

Stała jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji, zależną od długości fali λ.

Stosunek *I/I­0* zwany jest przepuszczalnością, transmisją lub wartością transmisji i jest zwykle podawany w procentach.

Na prawie Lamberta-Beera opiera się metoda oznaczania stężeń substancji rozpuszczalnych w roztworach. Zagadnieniem tym zajmuje się kolorymetria. Kolorymetrycznie można oznaczać stężenia substancji barwnych, porównując natężenie ich barwy z barwą substancji wzorcowej o znanym stężeniu. Zasada pomiarów stężenia przy użyciu kolorymetrów polega na porównaniu zdolności absorpcyjnej badanego roztworu z roztworem wzorcowym (kolorymetry Duboscqa i Wollfa).

Kolorymetrycznie można oznaczać pH roztworów przez zastosowanie wskaźników kwasowo-zasadowych. Rozważmy indykator, będący słabym kwasem organicznym *HIn*, dysocjujący wg równania:

 (3)

Ponieważ rozważany kwas jest indykatorem, jego postać zdysocjowana *In*– jest inaczej zabarwiona niż postać niezdysocjowana. Widmo absorpcyjne indykatora w środowisku kwaśnym (a więc roztworu, w którym indykator występuje prawie całkowicie w postaci niezdysocjowanej *HIn*) przedstawia krzywa 1 na rys.1.

Jeśli równowaga dysocjacji przesuwa się w prawo, np. po dodaniu do roztworu zasady, to widmo absorpcyjne zmienia się jak krzywe 2 i 3 na rys.1. Przeprowadzając pomiary ekstynkcji przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji postaci niezdysocjowanej możemy śledzić zmianę stężenia *HIn*, które zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Stała dysocjacji indykatora wyraża się wzorem:

 (4)

Przyjmując, że stężenie molowe indykatora w roztworze wynosi *c­­ind*, a [*H­­+*], [*In*–] i [*HIn*] oznaczają odpowiednio równowagowe stężenie jonów i niezdysocjowanych cząsteczek indykatora, znajdujemy związek pomiędzy stężeniem [*HIn*] i [*H­­+*]*.*

 (5)

 (6)

 (7)

Uwzględniając fakt, że ekstynkcja, *E*, jest liniową funkcją równowagowego stężenia niezdysocjowanej formy indykatora [*HIn*]:

 (8)

po odpowiednim przekształceniu powyższych równań otrzymuje się prostoliniową zależność w układzie współrzędnych *1/E – 1/*[*H+*]:

 (9)

Ze współczynników równania linii prostej obliczonych metodą najmniejszych kwadratów, można wyznaczyć stałą dysocjacji indykatora, *Kind*.

Seria roztworów wzorcowych mocnego elektrolitu (np. HCl), w których stężenie indykatora *cind*, jest stałe, służy do określenia związku pomiędzy ekstynkcją, *E*, a stężeniem jonów wodorowych, *[H+]*, a następnie do wyliczenia stężenia jonów wodorowych w roztworach słabego elektrolitu (np. CH3COOH) i wyznaczenia jego stałej dysocjacji.

# Przyrządy i odczynniki

spektrofotometr, 0.01M HCl, 0.01M CH3COOH, roztwory oranżu metylowego i błękitu bromofenolowego, szkło laboratoryjne.

# Wykonanie ćwiczenia

1. W kolbach miarowych na 100 ml rozcieńczyć CH3COOH tak, aby otrzymać roztwory 0.001, 0.003, 0.005, 0.01 i 0.02 M.

2. Posługując się Tabelą 1 należy w kolbach miarowych na 100 ml sporządzić roztwory wzorcowe HCl.

3. Do każdego roztworu należy dodać przy pomocy pipety dokładnie po 1 ml oranżu metylowego lub po 1 ml błękitu bromofenolowego **(przed dopełnieniem do kreski !!!)**

U W A G A !!! Roztwory dokładnie wymieszać. W czasie napełniania kuwety nie dotykać czołowych przeźroczystych powierzchni.

**POMIAR EKSTYNKCJI**

Przed pomiarem ekstynkcji należy włączyć urządzenie pomiarowe do sieci i nacisnąć klawisz "~" - miga 6 diod. Pomiar ekstynkcji rozpocząć po ok. 15 min.

1. Nastawić długość fal pomiarowych.

Przy stosowaniu jako wskaźnika oranżu metylowego zalecana długość fali λ = 535 nm, przy błękicie bromofenolowym λ = 590 nm.

2. Odbiornik promieniowania (czuły na światło czerwone - trójkąt czerwony lub niebieskie - trójkąt niebieski) przesunąć do oporu na drogę promieni.

3. Próbkę odniesienia (kuweta z wodą) umieścić w biegu promieni.

4. Nacisnąć klawisz " E ", miga " R ".

5. Nacisnąć klawisz " R ". Po zakończeniu automatycznego dostrajania urządzenia pojawia się wskazanie 0.0 ( = E ), a wygasa fotodioda. Przy większych wzmocnieniach i poprzednim dłuższym zaciemnieniu fotokomórek przedłuża się nieznacznie czas dostrajania.

**UWAGA!!!**

Jeżeli pojawia się wskazanie " -OFL " lub " +OFL ", wtedy energia świetlna przy dostrajaniu wzorcowym jest zbyt niska lub za wysoka wówczas należy ją zmienić dźwignią wychylną, lub przez zmianę odbiornika promieniowania, następnie po naciśnięciu klawisza " R " należy ponownie przeprowadzić proces dostrajania urządzenia.

6. Próbkę pomiarową wsunąć do biegu promieni i odczytać wartość pomiarową.

7. W przypadku dłuższych szeregów pomiarowych należy w pewnych odstępach czasu umieszczać próbkę odniesienia i szybko sprawdzić stan roboczy urządzenia. W razie konieczności wyregulować urządzenie przez naciśnięcie klawisza " R ".

8. Wykonać pomiary ekstynkcji dla wszystkich roztworów wzorcowych HCl i CH3COOH (zaczynając od roztworu o najniższym stężeniu), wyniki odnotować w Tabeli 2.

# Opracowanie wyników

1. Na podstawie pomiarów ekstynkcji dla każdego z badanych roztworów CH3COOH o stężeniu *c* wyznaczyć stężenie jonów wodorowych [*H+*]*.* Obliczyć stopień dysocjacji, *α,* CH3COOH w tych roztworach przy pomocy wzoru:

 (10)

2. Obliczyć stałą dysocjacji *Kc* dla każdego roztworu CH3COOH:

 (11)

Obliczyć średnią arytmetyczną otrzymanej wartości stałej dysocjacji, wyniki zamieścić w Tabeli 2.

3. Sporządzić wykresy *α* = f(√c) i *Kc* = f(c) dla badanych roztworów CH3COOH. Jakie wnioski można wysunąć na podstawie wykonanych wykresów?

4. Obliczyć błąd procentowy i bezwzględny wyznaczonej wartości stopnia i stałej dysocjacji. W pierwszym przypadku zastosować metodę pochodnej logarytmicznej, w drugim - metodę różniczki zupełnej.

5. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników oraz podać wnioski.

# Zagadnienia do opracowania

1. Dysocjacja elektrolityczna, stopień i stała dysocjacji.
2. Elektrolity mocne i słabe.
3. Prawo rozcieńczeń Ostwalda.
4. Absorpcja światła w roztworach - prawo Lamberta-Beera.
5. Wielkości charakteryzujące absorpcję promieniowania w ośrodku pochłaniającym (ekstynkcja, transmisja).
6. Przyczyny występowania odstępstw od prawa Lamberta-Beera
7. Na co zużywana jest pochłonięta w procesie absorpcji energia?
8. Analityczne zastosowania absoprcji światła w widzialnej części widma (kolorymetryczna metoda pomiaru stężeń roztworów związków barwnych)
9. Wskaźniki kwasowo-zasadowe i ich wykorzystanie do kolorymetrycznego oznaczania stężenia jonów wodorowych.

# Literatura

1. K.Pigoń, *Chemia Fizyczna*, PWN W-wa 1980

2. S.Bursa, *Chemia fizyczna*, PWN W-wa 1979

3. J.Minczewski, Z.Marczenko, *Chemia Analityczna*, Tom 3, PWN, W-wa 1987

**Tabela 1.** Skład i stężenie roztworów kwasu chlorowodorowego

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Skład i [*H+*] | Nr roztworu wzorcowego | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0.01M HCl  [cm3] | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 5.0 | 8.0 |
| Woda destylowana  [cm3] | 99.0 | 98.5 | 98.0 | 97.0 | 95.0 | 92.0 |
| Stężenie jonów wodorowych  [M] | 1.0·10-4 | 1.5·10-4 | 2.0·10-4 | 3.0·10-4 | 5.0·10-4 | 8.0·10-4 |

#### Tabela 2. Wyniki obliczeń

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Nr roztworu  CH3COOH | Stężenie kwasu  *c* | Stężenie jonów wodorowych  [*H+*] | Stopień dysocjacji  *α* | Stała dysocjacji  *Kc* | Średnia wartość stałej dysocjacji |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

**Rys.1.** Widmo absorpcyjne indykatora HJn w zależności od pH roztworu

(pH(1) < pH(2) < pH(3)