

6. Chemické rovnováhy

6.a. Fotochemické stanovení disociační konstanty acidobazického indikátoru



Acidobazický indikátor 3',3'',5',5''-tetrabrom-m-kresolsulftalein (bromkresolová zeleň) se chová jako reverzibilní systém, jehož kyselá (žlutá, HB^-) forma přechází na zásaditou (modrou, B^{2-}) formu při pH 3,8-5,4. Ke stanovení koncentrace obou forem je možné proto použít fotometrické metody. Jednomocný anion tohoto barviva disociuje podle rovnice:



žlutý roztok modrý roztok

Pravá disociační konstanta K_A do druhého stupně je dána vztahem:

$$K_A = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{B^{2-}}}{a_{HB^-}} \quad (1.2.)$$

kde a_i jsou aktivity jednotlivých složek. Zdánlivá disociační konstanta K'_A je ve vztahu s pravou disociační konstantou K_A :

$$K'_A = \frac{[H_3O^+][B^{2-}]}{[HB^-]} = K_A \frac{\gamma_{HB^-}}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{B^{2-}}} \quad (1.3.)$$

kde γ_i jsou aktivitní koeficienty jednotlivých iontů. Po úpravě dostáváme:

$$pK'_A = pH - \log \frac{[B^{2-}]}{[HB^-]} \quad (1.4.)$$

Při nízkých hodnotách iontové síly I , definované vztahem:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \quad (1.5.)$$

(z_i je mocenství iontu i a c_i je jeho koncentrace) mají aktivitní koeficienty $\gamma_{H_3O^+}$ a γ_{HB^-} dle Debye-Hückelovy (DH) teorie přibližně stejnou hodnotu a vztah konstant K_A a K'_A lze jednoduše vyjádřit:

$$K_A = K'_A \gamma_{B^{2-}} \quad \text{tj.: } pK^A = pK'^A - \log(\gamma_{B^{2-}}) \quad (1.6.)$$

Aktivitní koeficient iontu $\gamma_{B^{2-}}$ získáme použitím rozšířeného DH vztahu. Pro hodnotu tohoto koeficientu ve vodném prostředí za teploty 298 K platí výraz:

$$\log \gamma_{B^{2-}} = - \frac{A \cdot (z_{B^{2-}})^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot r_{B^{2-}} \cdot \sqrt{I}} = - \frac{2,034\sqrt{I}}{1 + 2,30\sqrt{I}} \quad (1.7.)$$

kde $A = 0,5085$, $B = 0,3281$, efektivní iontový poloměr iontu v Angströmech $r_{B^{2-}} = 0,7 \text{ \AA}$. Spojením rovnic (1.6.) a (1.7.) získáme vztah:

$$pK_A = pK'_A + \frac{2,04\sqrt{I}}{1+2,3\sqrt{I}} \quad (1.8.)$$

pomocí kterého můžeme vypočítat nebo v případě měření pro několik iontových sil graficky vyhodnotit pK_A .



ÚKOL: Stanovte disociační konstantu bromkresolové zeleně K_A do druhého stupně při iontové síle $0,1M$.



POTŘEBY: UV/VIS spektrofotometr (min. rozsah 350-720 nm), 2 kyvety, 2 odměrné baňky (50ml), 1 baňka (250ml), pipety (1, 5, 25ml), 1 dělená pipeta (10ml), zásobní roztoky: $1,5 \cdot 10^{-4} M$ bromkresolová zeleň (CAS No: 76-60-8), $0,2M$ CH_3COONa , $1M$ CH_3COOH , $1M$ KCl , $3M$ HCl .



POSTUP:

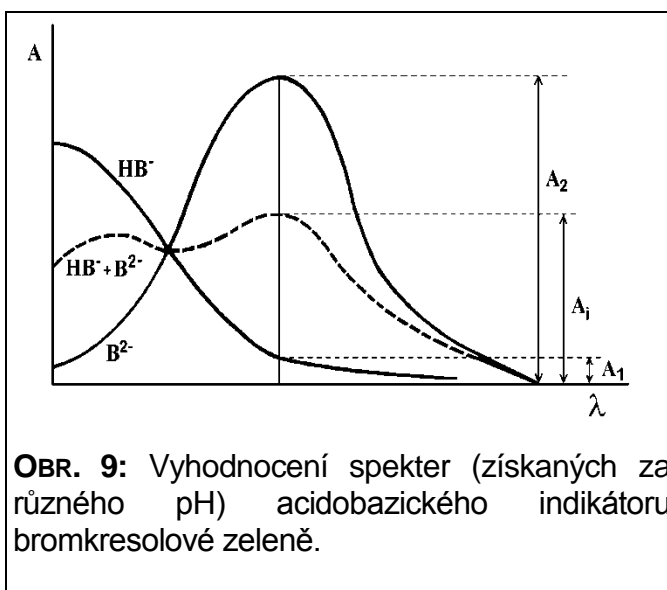
- **Příprava roztoků I a II.** Ze zásobního roztoku bromkresolové zeleně (BZ) si připravíme si 50 ml roztoku I o složení $1,5 \cdot 10^{-5} M$ BZ v $0,01 M$ CH_3COONa o iontové síle $I=0,1M$. Iontovou sílu nastavíme na hodnotu předem spočítaným přídatkem $1M$ KCl . Do druhé odměrné baňky na 50 ml si připravíme roztok II, obsahující $1,5 \cdot 10^{-5} M$ bromkresolovou zeleň v $0,25 M$ CH_3COOH a takový přídatek $1M$ KCl , aby iontová síla byla stejná jako u roztoku I.
- **Měření spekter indikátoru při různém pH.** Roztok I přelejeme do větší (250 ml) baňky. Odebereme vzorek roztoku I do křemenné kyvety a proměříme celé UV/VIS spektrum. Stanovíme vlnovou délku, při které má roztok maximální absorpenci (A_2) (viz OBR. 9). Obsah kyvety vrátíme zpět do baňky k původnímu roztoku I. Do této baňky přidáme 1ml roztoku II a zamícháme. pH roztoku I se změní. Odběr vzorku, měření spektra a přídatek 1ml roztoku II opakujeme 5x. Poslední přídatek provedeme 1ml $3M$ HCl . Roztok, obsahujícího ekvimolární poměr CH_3COONa a CH_3COOH má zelenou barvu a vykazuje dvě maxima (viz OBR. 9).



VYHODNOCENÍ: Poměr koncentrace zásadité a kyselé formy indikátoru za různého pH stanovíme z každého měření spektra z poměru absorpencí při adsorpčním maximu B^{2-} (viz OBR. 9):

$$\frac{[B^{2-}]}{[HB^-]} = \frac{A_i - A_1}{A_2 - A_i} \quad (1.9.)$$

kde A_2 je absorpance iontů B^{2-} nejsou-li prakticky přítomny anionty HB^- (tj. v alkalickém pH), A_1 je absorpance iontů HB^- nejsou-li prakticky přítomny anionty B^{2-} (v silně kyselém pH), A_i je absorpance směsi za pH, kdy existují v roztoku obě formy.



OBR. 9: Vyhodnocení spekter (získaných za různého pH) acidobazického indikátoru bromkresolové zeleně.

pH sledovaných roztoků je dáno poměrem koncentrací majoritních složek roztoku, kterými jsou kyselina octová a octan sodný tvořící konjugovanou kyselinu a zásadu (Hendersonova-Hasselbalchova rovnice acetátového pufru):

$$pH = pK^{HAc} + \log \frac{c^{NaAc}}{c^{HAc}} \quad (1.10.)$$

kde $pK^{HAc} = 4,76$ je záporný logaritmus disociační konstanty kyseliny octové. c^{NaAc} a c^{HAc} jsou analytické koncentrace octanu sodného a kyseliny octové.



PROTOKOL: TABULKA 1: Objemy základních roztoků použité pro přípravu roztoku I a II a kontrolní výpočet iontové síly. **Společný graf 1:** UV/VIS spektra

pro všechny měřené roztoky. **Dále:** vlnová délka absorpčních maxim B^{2-} a HB^- . Hodnoty A_2 a A_1 (dle **OBR. 9**). **Tabulka 2:** pro každý měřený roztok přídavek roztoku II, naměřená absorbance A_i ; vypočtené hodnoty poměru koncentrací podle vztahu

(1.9.) tedy poměr $\frac{A_i - A_1}{A_2 - A_i}$; $\log \frac{A_i - A_1}{A_2 - A_i}$; c^{NaAc} a c^{HAc} , hodnoty pH vypočtené

adaptací vztahu (1.10.), pK'_A a pK_A za použití vztahů (1.4.) a (1.8.). **Dále:** Střední hodnota pK_A a její pravděpodobná chyba dle Studentova rozdělení.