

# Disszociációs egyensúlyi állandó meghatározása spektrofotometriás módszerrel

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 17.1, 9.2 és 10.2 fejezetek (4. kiadás).

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A brómkrezolzöld (tetrabróm-m-krezol-szulfonftalein), vagy más, hasonló sav – bázis indikátor disszociációs egyensúlyi állandójának meghatározása.

## 1. Bevezetés

A sav – bázis indikátorok vizes oldatokban gyenge savak (vagy bázisok), melyek deprotonálódása (illetve bázisok esetén a protonálódása) egyensúlyi folyamat. Például egy sav esetén ez a



egyenlettel írható le, ahol HB a protonált (nem disszociált), míg  $\text{B}^-$  a deprotonált (disszociált) alakot jelzi. Az egyensúly a

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{HB}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}} c^0} \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{B}^-}}{\gamma_{\text{HB}}} = K_c \Gamma \quad (2)$$

állandóval jellemezhető, ahol a koncentrációkkal felírt egyensúlyi állandót  $K_c$ -vel, míg az aktivitási együtthatókból képzett hányadosot  $\Gamma$ -val jelöltük, amelyből felírható, hogy

$$pK_c = pK_a + \lg \Gamma. \quad (3)$$

A Debye – Hückel-elmélet alapján kis ionerősségeknél a töltéssel nem rendelkező részecske aktivitási együtthatója egységnyi, így a (3) egyenlet a

$$pK_c = pK_a + \lg(\gamma_{\text{B}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad (4)$$

alakra módosul. Mivel az egyértékű ionokra disszociáló elektrolitok oldatainak a közepes ionaktivitási együtthatója az egyedi értékekből a  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ , a (4) egyenletre alkalmazva a

$$pK_c = pK_a + 2 \lg \gamma_{\pm} \quad (5)$$

összefüggéshez jutunk. A kiterjesztett Debye – Hückel-elmélet alapján a közepes ionaktivitási együtthatóra a

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{\mathcal{A}\sqrt{I}}{1 + D\sqrt{I}} = -\mathcal{A} \cdot I', \quad \text{ahol} \quad I' = \frac{\sqrt{I}}{1 + D\sqrt{I}} \quad (6)$$

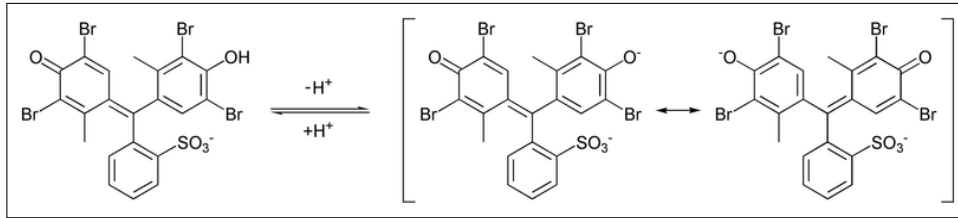
összefüggés érvényes, ahol  $\mathcal{A}$  és  $D$  állandó és  $25^\circ\text{C}$ -on  $D = 2,3 \text{ M}^{-1/2}$ . Az ionerősség ( $I$ ) definiáló egyenlete  $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$ , ahol  $z_i$  az  $i$  ion töltése és  $c_i$  pedig a moláris koncentrációja. Végül a (6) egyenletet az (5) egyenletbe helyettesítve a

$$pK_c = pK_a - 2 \mathcal{A} I' \quad (7)$$

egyenletet kapjuk.

Ezen összefüggésből látható, hogy  $K_a$  meghatározásához ismerni kell különböző ionerősségű oldatokra vonatkozó  $K_c$  értékeket. Ehhez minden ionerősségnél meg kell határozni az oxóniumion-koncentrációkat ( $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ), valamint a teljesen disszociált és a nem disszociált alakok koncentrációinak hányadosát ( $c_{\text{B}^-}/c_{\text{HB}}$ ). Majd  $pK_c$ -t  $I'$  függvényében ábrázolva  $pK_a$  az egyenes tengelymetszetéből számítható.

Mivel a sav – bázis indikátoroknál a két határalak színe jelentősen különbözik, (pl. a brómkrezolzöldnél, lásd az 1. ábrát) a koncentrációarány spektrofotometriásan meghatározható. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy legyen olyan hullámhossz, amelyen egy adott pH-jú oldatban jelentős különbség van a



1. ábra. A brómkrezolzöld szerkezete, bal oldalon a HB alak (vizes oldata sárga színű), míg a jobb oldalon a B<sup>-</sup> alak (kék szín) szerkezete.

disszociálatlan és a disszociált komponens fényelnyelésében. Amennyiben az egyensúlyi rendszer színes, a mérés a látható-, színtelen rendszerek esetében pedig az ultraibolya színekterületen történik. Amikor mindkét forma jelen van, az abszorbancia

$$A = A_{HB} + A_{B^-} = \epsilon_{HB} \ell c_{HB} + \epsilon_{B^-} \ell c_{B^-} \quad (8)$$

és a vizsgálandó anyag analitikai koncentrációja ( $c$ ) pedig  $c = c_{HB} + c_{B^-}$ . A két alak moláris abszorbanciája meghatározható a tiszta határalakok  $c$  koncentrációjú oldatainak abszorbanciájából, azaz a teljesen disszociált forma abszorbanciájából ( $A_{B^-}$ ), illetve a disszociálatlan forma abszorbanciájából ( $A_{HB}$ ):

$$\epsilon_{HB} \ell = \frac{A_{HB}}{c} \quad \text{és} \quad \epsilon_{B^-} \ell = \frac{A_{B^-}}{c}. \quad (9)$$

Ezen egyenleteket a (8) egyenletbe helyettesítve az  $A = A_{B^-} \frac{c_{B^-}}{c} + A_{HB} \frac{c_{HB}}{c}$  kifejezést kapjuk, melyet átrendezve a két határalak koncentrációjának aránya számítható

$$\frac{c_{B^-}}{c_{HB}} = \frac{A - A_{HB}}{A_{B^-} - A}, \quad (10)$$

azaz ugyanolyan vastagságú küvettákkal (vagy ugyanabban a küvettában) mérve nem is szükséges a moláris abszorbanciák és a fényút hosszának ismerete.

A leírtakból következik, hogy a spektrofotometriás mérésekhez háromféle oldatra van szükség. Ezek hidrogénion-koncentrációját megfelelő pufferek alkalmazásával úgy kell megválasztani, hogy az egyikben csak a teljesen disszociált, a másikban csak a disszociálatlan alak legyen jelen, míg a harmadikban részleges disszociáció játszódjék le. A vizsgálandó anyag összkoncentrációjának mindhárom oldatban azonosnak kell lennie. A harmadik típusú oldatból olyan sorozatot készítve, amelyben csak az ionerősség változik, a (7) egyenlet révén  $pK_a$  értéke meghatározható.

## 2. A gyakorlat kivitelezése

### 2.1. A mérés előkészítése

Amennyiben nem állnak rendelkezésre, készítsük el az alábbi törzsoldatokat:

500 cm <sup>3</sup>	10 <sup>-4</sup>	mol dm <sup>-3</sup>	brómkrezolzöld
500 cm <sup>3</sup>	0,25	mol dm <sup>-3</sup>	ecetsav
500 cm <sup>3</sup>	3	mol dm <sup>-3</sup>	HCl
500 cm <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup>	mol dm <sup>-3</sup>	HCl
1000 cm <sup>3</sup>	0,2	mol dm <sup>-3</sup>	nátrium-acetát
500 cm <sup>3</sup>	1	mol dm <sup>-3</sup>	KCl

A fenti törzsoldatokból az alábbi oldatokat állítjuk össze:

1.  $50\text{ cm}^3$  térfogatú mérőlombikokba bemérünk  $5\text{ cm}^3$  indikátor és  $2,5\text{ cm}^3$  nátrium-acetát törzsoldatot. Az ionerősség változtatása érdekében a KCl törzsoldatból adagoljuk az alábbiak közül a gyakorlatvezető által kijelölt sorozat térfogatait.

aa: 0,0 0,5 1,0 2,0 4,0 8,0 16,0 32,0

ab: 0,0 0,5 1,0 1,5 3,0 7,0 15,0 30,0

ac: 0,0 0,5 1,2 2,5 5,0 9,0 20,0 40,0

ad: 0,0 0,3 0,7 1,0 2,0 5,0 10,0 22,0

Ezután az oldatokhoz hozzáadunk  $2-2\text{ cm}^3$   $0,25\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú ecetsavoldatot. A mérőlombikokat desztillált vízzel jelig töltjük. Ezeket az oldatokat **A**-val jelöljük. (Ha nincs elég mérőlombik, akkor minden oldatot készítsünk ugyanabban a mérőlombikban és a kész oldatokat tároljuk tiszta és száraz főzőpoharakban.)

2. Egy tetszőleges kiválasztott ionerősségnél az alábbiak szerint elkészítjük az indikátor teljesen deprotonált formáját tartalmazó oldatot, amelyet **B**-vel jelölünk:  $50\text{ cm}^3$  térfogatú mérőlombikokba bemérünk  $5\text{ cm}^3$  indikátor és  $2,5\text{ cm}^3$  nátrium-acetát törzsoldatot, illetve a kiválasztott ionerősséghez tartozó térfogatú KCl-oldatot (azaz az előző pontnak megfelelően készítjük el a kiválasztott ionerősségű oldatot az ecetsavoldat kihagyásával).
3. Ugyanazon ionerősségnél elkészítjük az indikátor teljesen protonált formáját tartalmazó, **C** jelű oldatot az alábbi szerint: A kiválasztott ionerősségnél az 1. pontnak megfelelően elkészítjük az oldatot, de a jelre töltés előtt még  $0,4\text{ cm}^3$  térfogatú  $3\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú HCl-oldatot adunk hozzá.
4. Ahhoz, hogy a hidrogénion-koncentrációt adott ionerősségnél meg tudjuk határozni, a pH-mérő kalibrálása szükséges. Minden ionerősséghez el kell készíteni a kalibrálóoldatot, mely a **A** oldatokkal azonos ionerősségű  $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú HCl-oldat a kiadott, pontosan ismert koncentrációjú törzsoldatból. Az oldatokból  $50-50\text{ cm}^3$ -t kell készíteni. Az ionerősség számításakor figyelembe kell venni, hogy a **A** oldatok milyen ionerősséget befolyásoló vegyületeket tartalmaznak és a HCl koncentrációját is.

A kalibráló oldatok összeállításához számított adatokat az alábbi táblázatban foglaljuk össze:

$$[\text{HCl}]_{\text{törzsoldat}} = \quad \text{M}, \quad V_{\text{oldat}} = \quad \text{cm}^3$$

$V_{\text{HCl}} / \text{cm}^3$	$V_{\text{KCl}} / \text{cm}^3$	$I / \text{M}$

## 2.2. A mérés kivitelezése

1. Először meghatározzuk a mérés hullámhosszát, amelynél a két határalak abszorbanciája között jelentős különbség van. Ehhez  $400$  és  $700\text{ nm}$  között mérjük a határalakokat tartalmazó **B** és **C** oldatok fényelnyelését  $10\text{ nm}$ -ként. Elkészítjük az abszorbancia – hullámhossz diagramot és meghatározzuk a mérés hullámhosszát ( $\lambda$ ). Amennyiben a fenti hullámhossz-tartományban több helyen tapasztalunk jelentős abszorbanciakülönbséget, akkor azt a hullámhosszat válasszuk, ahol az eltérés a legnagyobb, de a maximális abszorbancia nem haladja meg az  $1,2$ -t.
2. A fentiekben meghatározott hullámhosszon megmérjük az elkészített oldatok abszorbanciáit, arra ügyelve, hogy a pH-mérésekhez még  $\sim 35\text{ cm}^3$  oldat szükséges.
3. Meghatározzuk a maradék oldatok hidrogénion-koncentrációit az előre elkészített kalibrálóoldatokkal az alábbiak szerint:

- (a) Minden mérés előtt a pH-mérőt a megfelelő ionerősségű  $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú HCl-oldatra hitelesítjük, azaz  $\text{pH} = 3,00$ -ra állítjuk. Ezzel tulajdonképpen „becsapjuk” a műszert, hogy ne az oxóniumion *aktivitásának* negatív logaritmusát, hanem az oxóniumion *koncentrációjának*

negatív logaritmusát mutassa (Eltoljuk a  $pH$  skálát  $\lg \gamma$  értékkel). Az azonos ionerősségű **A** oldatokat mérve, így ott is az oxóniumion *koncentrációjának* negatív logaritmusát fogjuk mérni.

- (b) Az üvegelektrodót desztillált vízzel alaposan öblítjük és papírvattával óvatosan leitatjuk róla a vizet. Mérjük az adott ionerősségű **A** oldat „ $pH$ ”-ját.
- (c) Az üvegelektrodót desztillált vízzel alaposan öblítjük és papírvattával óvatosan leitatjuk róla a vizet.

### 2.3. A kísérleti adatok értékelése

1. Készítsük el a két határalakra vonatkozó abszorbancia – hullámhossz diagramot.
2. Számoljuk ki minden mérési pontban az ionerősséget, annak négyzetgyökét, illetve a (6) egyenlet szerint  $I'$  értékét.
3. Az abszorbancia adatokból számoljuk ki a (10) egyenlet alapján a két határalak koncentrációjának arányát ( $c_{B^-}/c_{HB}$ ).
4. A  $pH$ -ból számoljuk ki az egyes oldatok hidrogénion-koncentrációit, illetve  $K_c$ -t és  $pK_c$ -t.
5. A mérési, illetve a számított adatokat foglaljuk össze az alábbi táblázatban:

$\lambda =$             nm,     $A_{B^-} =$              $A_{HB} =$

Oldat összetétel	A	I/M	√I/M	I'/M <sup>1/2</sup>	pH	[H <sup>+</sup> ]/M	c <sub>B<sup>-</sup></sub> /c <sub>HB</sub>	K <sub>c</sub>	pK <sub>c</sub>

6. Készítsük el a  $pK_c - I'$  diagramot. A pontokra a legkisebb négyzetek módszerével illesszünk egyenest. Az egyenes paramétereiből határozzuk meg  $pK_a$  és  $\mathcal{A}$  értékeit szórásaikkal együtt.
7. Hasonlítsuk össze a kapott értékeket irodalmi adatokkal.

Megjegyzés: A tapasztalat szerint ez a gyakorlat sok kísérleti munkát igényel. A mérések csak akkor fejezhetőek be időben és sikeresen, ha az oldatkészítéshez szükséges számolások (különösen az ionerősség) rutinszerűen mennek. A számolások menetének megértésére és begyakorlására a gyakorlaton nincs idő. Amennyiben a hallgató úgy érzi, hogy a gyakorlaton elvégzendő számítások nehézséget okozhatnak, akkor az otthoni felkészülés során kell ezeket gyakorolni.

### Ellenőrző kérdések

1. Mi a Beer – Lambert-törvény? Definiálja a jelöléseket!
2. Milyen feltételek mellett használható spektrofotometriás módszer egyensúlyi állandók meghatározására?
3. Hogyan függ össze az aktivitásokkal és a koncentrációkkal kifejezett disszociáció állandó? Mi  $pK_a$  és  $pK_c$ ?
4. Vezesse le a  $pK_a$  meghatározására alkalmas összefüggést!
5. Adott vegyület esetén milyen hullámhosszon kell végezni az abszorbanciák mérését és hogyan határozza meg ezen hullámhossz értékét?
6. Mi az ionerősség? Miért vezették be a fizikai kémiába?
7. Számítsa ki az alábbi oldatok ionerősségét!
  - 2,0 cm<sup>3</sup> 0,25 M ecetsav, 2,5 cm<sup>3</sup> 0,2 M nátrium-acetát, és 5,0 cm<sup>3</sup> 1,0 M KCl 50 cm<sup>3</sup>-re hígítva.
  - Az oldat összetétele: 10<sup>-4</sup> M indikátor (HB), 0,025 M nátrium-acetát, és 0,01 M KCl.

–  $5 \text{ cm}^3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  indikátor (HB),  $2,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,2 \text{ M}$  nátrium-acetát,  $2,0 \text{ cm}^3 \cdot 0,25 \text{ M}$  ecetsav, és  $5,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \text{ M}$  KCl felhígítva  $50 \text{ cm}^3$ -re.

8. Hány  $\text{cm}^3$   $1,0 \text{ M}$  KCl-oldatot kell  $10 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$  HCl-oldathoz adni, hogy az elegyet  $50,0 \text{ cm}^3$ -re hígítva az oldat ionerőssége  $0,4 \text{ M}$  legyen?
9. Vezesse le a teljesen disszociált és a nem disszociált alak koncentrációjának arányára vonatkozó egyenletet!
10. Általános érvennyel fogalmazza meg, hogy hogyan kell különböző indikátorok esetében a mérendő rendszereket összeállítani?
11. A gyakorlat során milyen kísérleti adatokat fog meghatározni és ezekből hogyan számítja  $K_a$ -t?
12. Miért nem függ azon oldat abszorbanciája az ionerősségtől, amely egy indikátornak csak a teljesen protonált, vagy csak a teljesen deprotonált formáját tartalmazza?