Wyznaczanie stałej równowagi reakcji tworzenia kompleksów jodu z aromatami

Wstęp

Cząsteczka jodu tworzy chętnie połączenia z donorami elektronów, takimi jak alkohole, a nawet pierścienie benzenowe związków aromatycznych. Kompleksy takie, w których cząsteczka jodu zbliża się jednym atomem do środka pierścienia, to kompleksy typu "charge transfer", czyli z przeniesieniem ładunku. Elektrony z pierścienia ulegają przesunięciu w kierunku bliższego atomu jodu. Stałe równowagi reakcji tworzenia tych kompleksów:

$$Ar + I_2 = ArI_2$$

$$K = \frac{[ArI_2]}{[Ar][I_2]}$$

są niewielkie. W widmie w nadfiolecie pojawiają się jednak bardzo silne pasma pochłaniania przy około 300 nm. W obszarze tym nie absorbuje ani czysty jod, ani też związki aromatyczne. Umożliwia to zastosowanie spektrofotometru do badania stężenia powstających kompleksów. Zakładamy, że absorbancja jest wielkością addytywną (można tak zrobić dla niezbyt dużych stężeń). Dla roztworu jodu i aromatu, mierzona wielkość jest równa sumie absorbancji jodu, aromatu i powstałego kompleksu. Z kolei zgodnie z prawem Lamberta-Beera, absorbancja dla każdego z tych składników jest równa iloczynowi absorbancji molowej a, szerokości kuwety b oraz stężenia składnika:

$$A = a_{Ar}b[Ar] + a_{I}b[I_2] + a_{ArI}b[ArI_2]$$

Stężenie wolnego jodu $[I_2]$ jest równe stężeniu początkowemu $[I_2]_o$ minus stężenie kompleksu $[ArI_2]$, podobnie stężenie wolnego aromatu $[Ar] = [Ar]_o - [ArI_2]$. Gdy zastosujemy duży nadmiar aromatu w stosunku do jodu, to jego stężenie zmieni się bardzo niewiele w stosunku do początkowego i wówczas możemy napisać, że $[Ar] \approx [Ar]_o$. W takiej sytuacji stała równowagi reakcji tworzenia kompleksu przybierze postać:

$$K = \frac{[ArI_2]}{([I_2]_o - [ArI_2]) \cdot [Ar]_o}$$

a wyrażenie na absorbancję:

$$A = a_{Ar}b[Ar]_o + a_{I}b([I_2]_o - [ArI_2]) + a_{ArI}b[ArI_2]$$

Wyliczając $[ArI_2]$ z obu tych równań, a następnie przyrównując otrzymane wartości do siebie i dokonując pewnych przekształceń otrzymujemy:

$$\underbrace{\frac{[I_2]_o}{A/b - a_{I_2}[I_2]_o - a_{Ar}[Ar]_o}}_{y} = \underbrace{\frac{1}{a_{ArI_2} - a_{I_2}}}_{b} + \underbrace{\frac{1}{a_{ArI_2} - a_{I_2}} \cdot \frac{1}{K}}_{a} \cdot \underbrace{\frac{1}{[Ar]_o}}_{x}$$

Równanie to ma postać równania linii prostej $y = a_o + a_1 x$, gdzie x to odwrotność stężenia aromatu $1/[Ar]_o$ a a_o i a_1 to stałe. Kreśląc zależność funkcji z lewej strony równania od odwrotności stężenia aromatu powinniśmy otrzymać linię prostą o nachyleniu $\frac{1}{a_{Ar_2} - a_{I_2}} \cdot \frac{1}{K}$, przecinającą oś rzędnych w punkcie $\frac{1}{a_{Ar_2} - a_{I_2}}$. Znając obie te wartości łatwo wyliczyć stałą równowagi K. To jest celem ćwiczenia.

Problemem tym zajęli się pierwsi Benesi i Hildebrand[1], stąd też podane powyżej równanie jest zwane równaniem Benesiego-Hildebranda. W ich artykule można znaleźć pierwsze wyliczone wartości stałych dla reakcji w CCl_4 i n-heptanie. Później kwestionowano nieco dokładność metody, ponieważ wartość K jest liczona z a_1, które jest iloczynem dwóch nieznanych stałych, z których jedną otrzymuje się z tego samego równania. W dodatku współczynniki absorbancji mogą się zmieniać z powodu używania znacznych stężeń aromatu. W zmodyfikowanej metodzie[2,3] zaproponowano zastosowanie jako źródła jodu pewnego trudno rozpuszczalnego kompleksu, co zapewniało stałość stężenia I_2 i możliwość stosowania niskich stężeń aromatu. Wówczas można było wyliczyć K niezależnie. W późniejszych artykułach[4,5] można spotkać pomiary zależności K od temperatury i wyliczenie entalpii powyższej reakcji dla różnych aromatów.

Wykonanie ćwiczenia

1. **Szkło**

   Potrzebnych jest 10 małych kolbek stożkowych z korkiem, co najmniej 3 pipety skalowane do 5 cm^3 (osobno do roztworów jodu i aromatu oraz n-heptanu) oraz komplet kuwet do spektrometru. Szkło musi być idealnie suche! Wilgoć jest poważnym zanieczyszczeniem!

2. **Odczynniki**

   Wykorzystuje się roztwory przygotowane przez pierwszy zespół:
   * 0.0004 molowy roztwór I_2 w n-heptanie (4 dziesięciotysięczno! molowy)
   oraz
   2 molowy roztwór aromatu (rodzaj aromatu poda prowadzący ćwiczenia) w n-heptanie (wel. sam)

   Aby otrzymać r-r $4 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{dm^3}$ I_2 w heksanie trzeba z r-ru $1 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$ pobrać 4,00 cm^3 i przenieść do kolbki a 100 cm^3, uzupełnić hekanem do kreski

3. Do badań wykorzystujemy spektrofotometr UVVis HP 8453 firmy Helwett Packard znajdujący się w s. 213. Instrukcja obsługi w załączeniu.

1. A. Benesi, J. H Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2703-2707
2. D. Childs, Sz. D. Christian, J. Grundness, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 5657-5662
3. Sh. D. Christian, J. D. Childs, E. H. Lane, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 6861-6862
4. Ch. Kraus, H. Hartmann, J. Phys. Chem., N. F., 1976, 100, 131-141
5. [illegible] J. Ind. Pharm. 1995, 20, [illegible]

4. Przygotowanie roztworów

Proszę przygotować w kolbkach 10 próbek przez wymieszanie roztworów jodu i aromatu w podanych niżej stosunkach objętościowych. Objętość całkowita próbki winna wynosić od 3 do 6 cm^3.
— 3,5 cm^3

Nr zespołu	*Stosunki objętościowe roztworu jodu : aromatu*									
1	1 :0.05	1 :0.4	1 :1	1 :1.5	1 :2.5	1 :3.5	1 :4	1 :5	1 :6	1 :10
2	1 :0.10	1 :0.35	1 :0.7	1 :1.25	1 : 2.4	1 : 3.2	1 :5.5	1 :6.5	1 :8	1 :9.5
3	1 :0.08	1 :0.40	1 :0.65	1 :0.75	1 :1.15	1 :1.4	1 :2.8	1 :3.4	1 :6	1 :9
4	1 :0.07	1 :0.20	1 :0.45	1 :1.5	1 :1.8	1 :2.0	1 :3.5	1 :6.5	1 :8	1 :10
5	1 :0.06	1 :0.25	1 :0.55	1 :1.6	1 :2.0	1 :2.6	1 :3.6	1 :7	1 :9	1 :10
6	1 :0.09	1 :0.30	1 :0.65	1 :1.50	1 :2.1	1 :3.0	1 :3.8	1 :7.5	1 :8.5	1 :9.5
7	1 :0.10	1 :0.40	1 :0.50	1 :1.9	1 :2.7	1 :4.0	1 :4.8	1 :7.0	1 :8.0	1 :9.0
8	1 :0.05	1 :0.30	1 :0.50	1 :1.75	1 :2.20	1 :4.1	1 :5.5	1 :8.5	1 :9	1 :10
9	1 :0.06	1 :0.25	1 :0.60	1 :1.50	1 :2.5	1 :4.5	1 :5.2	1 :6	1 :8.5	1 :10
10	1 :0.07	1 :0.7	1 :0.9	1 :1.8	1 :2.7	1 :4.7	1 :5.7	1 :7	1 :8.5	1 :10

Sprawozdanie

- Wyliczamy molową absorbancję dla czystego jodu a_I oraz aromatu a_{ar} z równania Lamberta-Beera: $A = a_I b[I]$.

- Otrzymane pozostałe wyniki ujmujemy w tabeli:

Objętość roztworu jodu	Objętość roztworu aromatu	Stężenie jodu w próbce, $[I_2]_o$	Stężenie aromatu w próbce, $[Ar]_o$	Absorbancja, A	$1/[Ar]_o$	$f(A, [I_2]_o, [Ar]_o)$*

* $f(A, [I_2]_o, [Ar]_o) = \dfrac{[I_2]_o}{A/b - a_{I_2}[I_2]_o - a_{Ar}[Ar]_o}$

Wartości $[I_2]_o$ oraz $[Ar]_o$ obliczamy ze znanych stężeń roztworów wyjściowych i ich objętości użytych do przygotowania próbki.

- Wykreślamy wykres zależności $\dfrac{[I_2]_o}{A/b - a_{I_2}[I_2]_o - a_{Ar}[Ar]_o}$ od $1/[Ar]_o$. Powinniśmy uzyskać linię prostą.
- Ekstrapolujemy prostą do przecięcia z osią rzędnych.
- Odczytujemy wartość funkcji w punkcie przecięcia równą $\dfrac{1}{a_{ArI_2} - a_{I_2}}$.
- Obliczamy współczynnik nachylenia prostej równy $\dfrac{1}{a_{ArI_2} - a_{I_2}} \cdot \dfrac{1}{K}$.
- Z obu tych wartości wyliczamy wartość stałej równowagi K.

Wszystkie powyższe obliczenia wraz z wykreśleniem krzywej i obliczaniem współczynników znacznie łatwiej wykonać posługując się metodą regresji liniowej przy pomocy arkusza kalkulacyjnego, np. Excell lub nawet Lotus.

Sprawozdanie końcowe

Zespół prowadzący zestawia wszystkie wyniki pomiaru absorbancji uzyskane przez wszystkie zespoły w grupie w jednej tabeli, umieszcza je na jednym wykresie i wylicza wartość K. Proszę się posłużyć średnimi wartościami a_I i a_{Ar}. Zaleca się przeczytanie oryginalnego artykułu Hildebranda (odnośnik 1). Sięgając do oryginalnej literatury proszę porównać otrzymaną wartość K z opublikowaną.

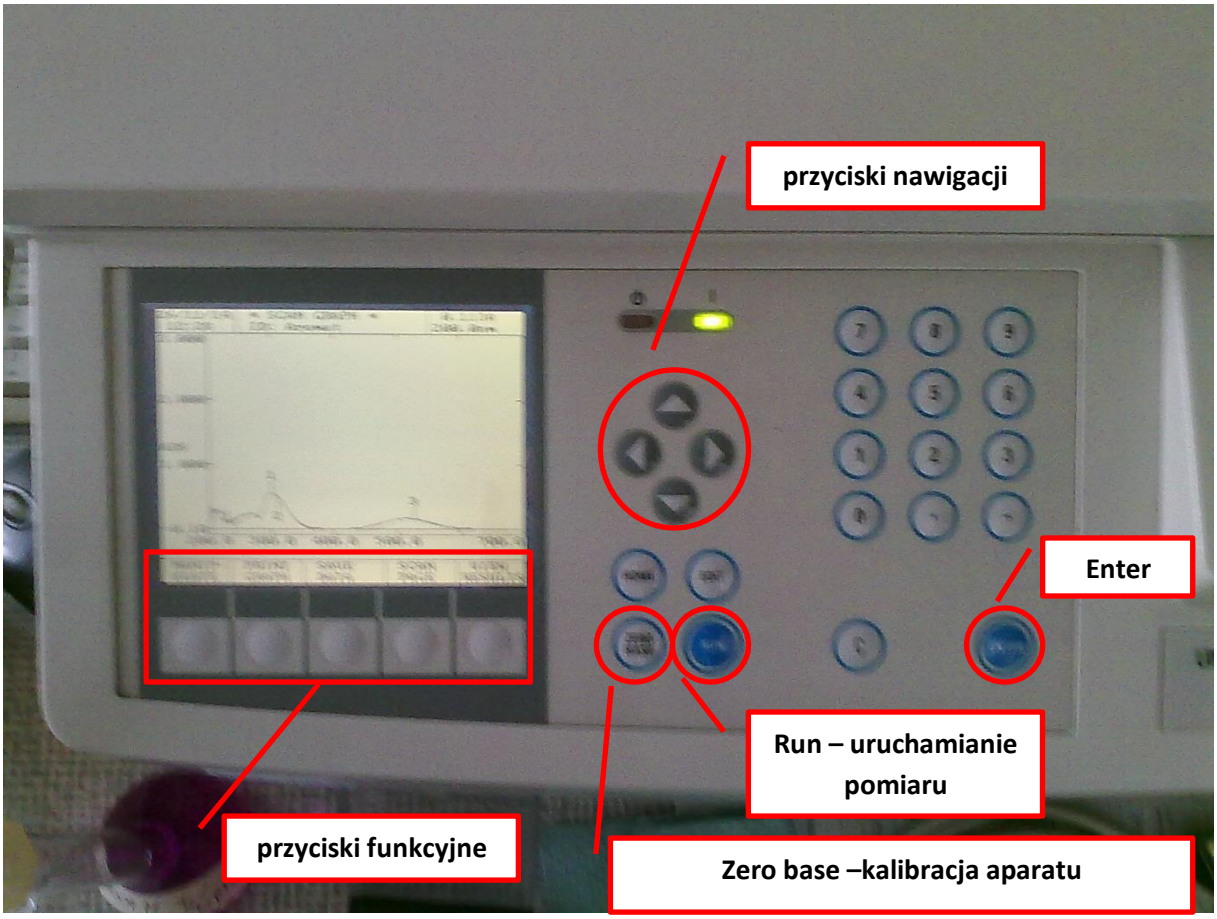
Opis wykonania pomiaru.

Pomiary wykonywane są przy użyciu aparatu Unicam UV/Vis Spectrometer.

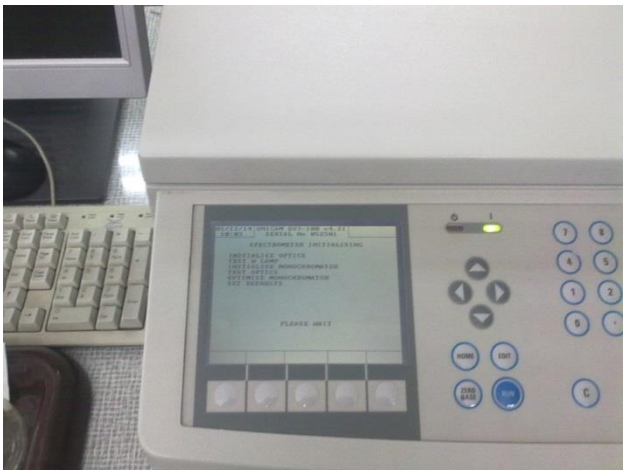
1. Włączyć aparat – przycisk włączający po lewej stronie aparatu,
2. Przez ok. 10 minut po włączeniu nie otwierać górnej pokrywy aparatu (do zakończenia procesu inicjalizacji)

Rys. 1. Budowa aparatu

3. Obsługa aparatu: poruszanie się po menu aparatu (rys. 2)
   - przyciski nawigacji,
   - potwierdzenie, wybór – przycisk **ENTER**
   - uruchomienie pomiaru – przycisk **RUN**

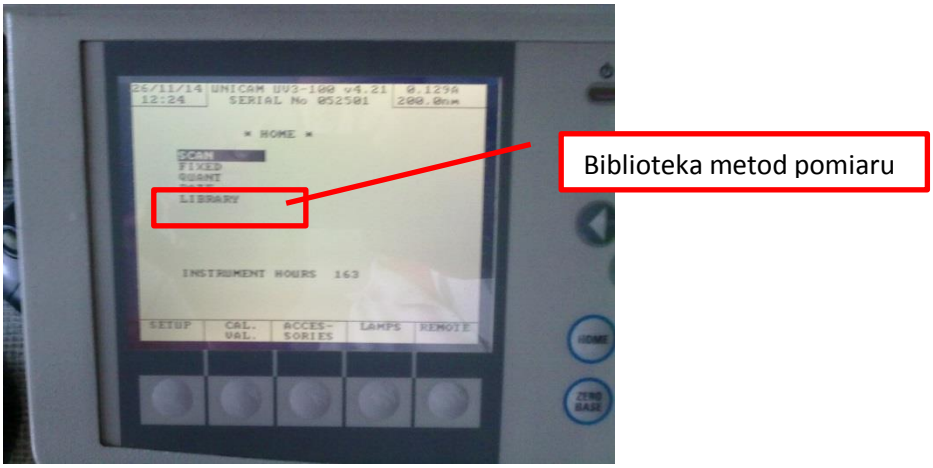


Rys. 2. Panel sterowania

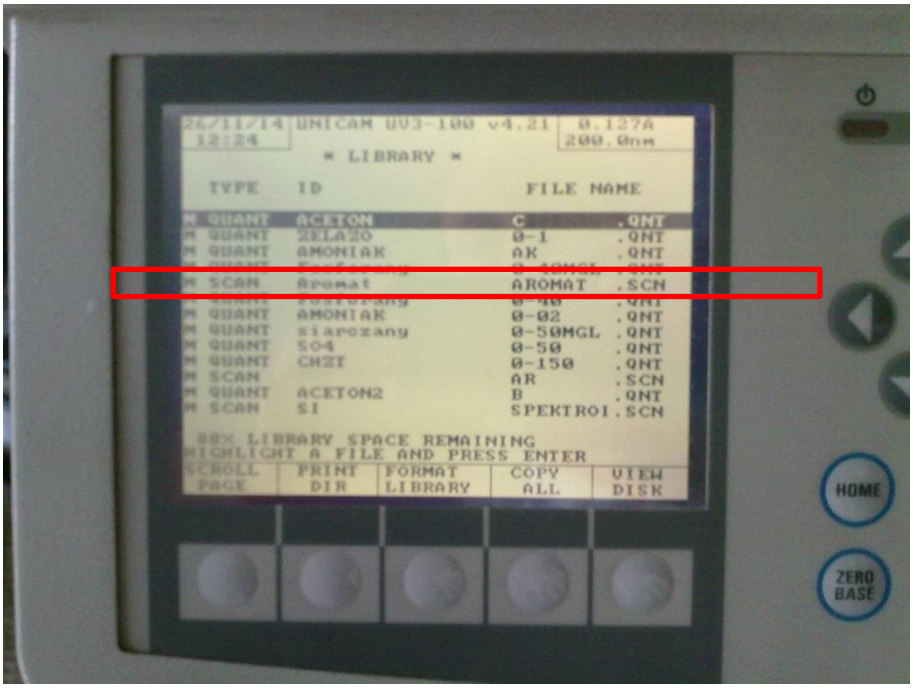


Rys. 3. Uruchamianie aparatu

4. Przygotowanie do pomiaru:
   - Z biblioteki (library) – (rys. 4) wybrać odpowiednią metodę – metoda **aromat** – (rys. 5) – zatwierdzić przyciskiem **enter,** następnie **load** (rys. 6)
   - przeprowadzić kalibrację aparatu **–** przycisk **zero base** (bez kuwet)



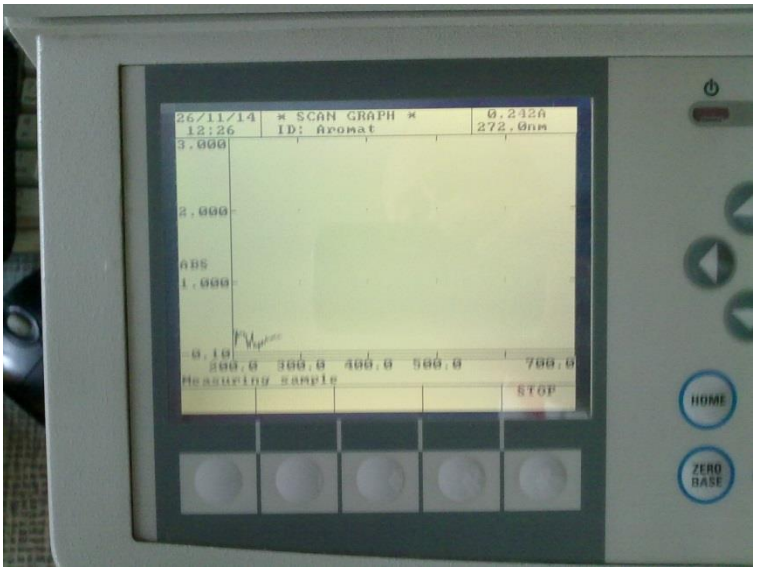
Rys. 4. Widok głównego menu



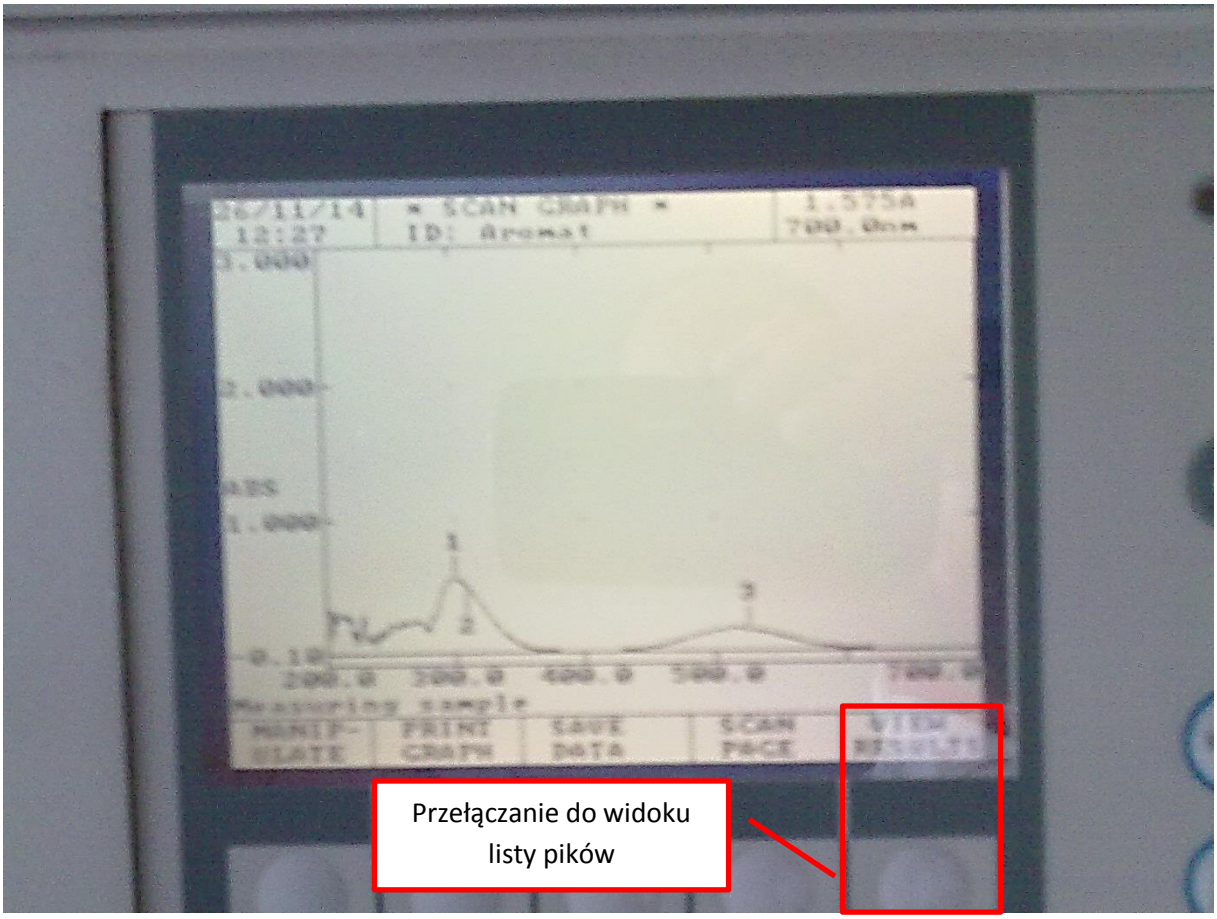
Rys. 5. Widok biblioteki z zapisanymi metodami pomiaru

Rys. 6. Wczytywanie metody pomiaru AROMAT

5. Pomiar właściwy:
   - Po otwarciu górnej pokrywy – w miejscu oznaczonym jako **„reference”** umieścić kuwetę napełnioną rozpuszczalnikiem – (znajduje się ona tam do końca pomiaru); a w miejscu oznaczonym jako **„sample”** – umieścić kuwetę z roztworem badanym.
   Kuwety wystarczy napełnić do 2/3 wysokości.
   - po zamknięciu górnej pokrywy – przycisk **run** uruchamia pomiar.



Rys. 7. Zbieranie widma zgodnie z załadowaną metodą

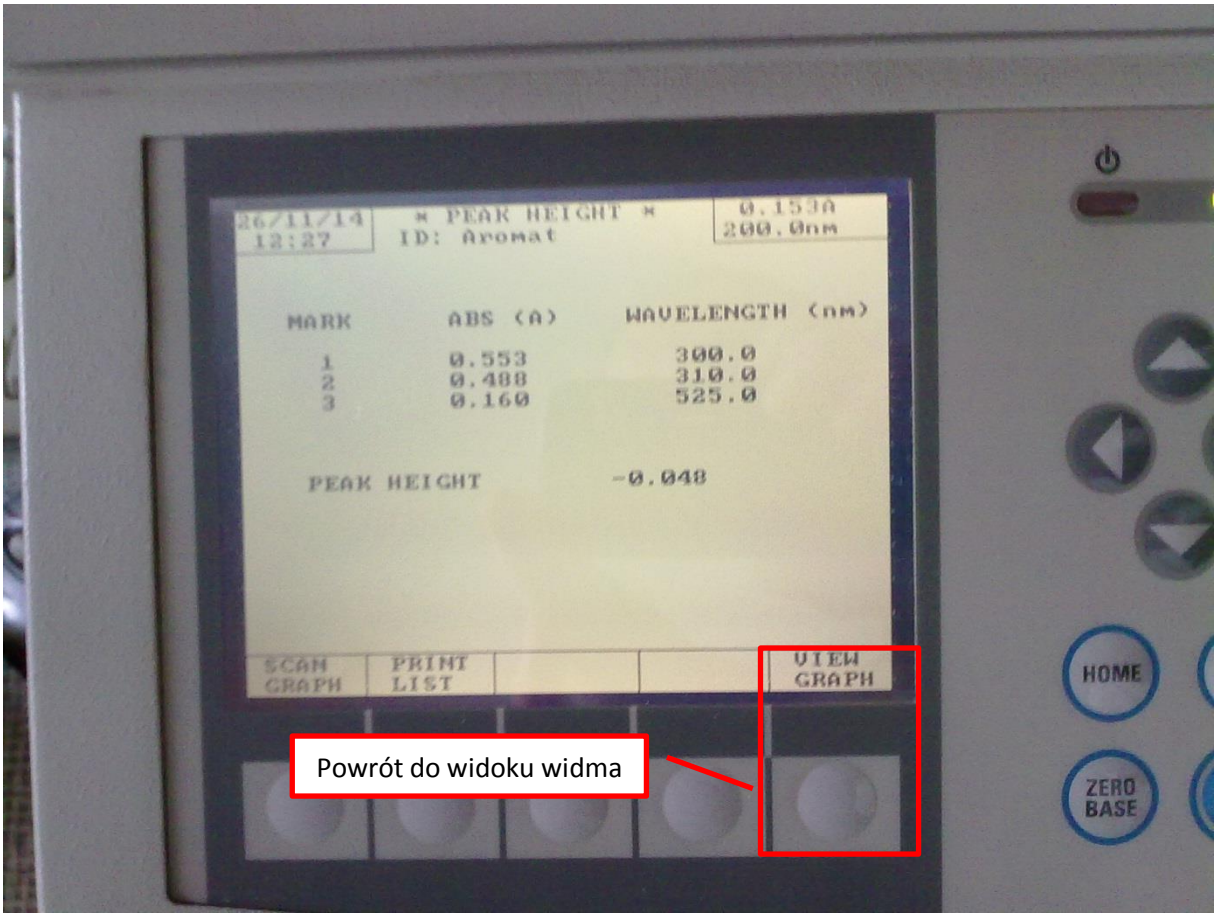


Rys. 8. Widmo

Na ekranie pojawia się zarejestrowane widmo .

Po zakończeniu procesu można przełączyć ekran – przycisk **view results**;

powrót do widoku zarejestrowanego widma – **view graph**



Rys. 9. Tabela pików

Uwaga – w czasie wykonywania pomiarów nie wolno podnosić górnej pokrywy (instrument busy – wait) – prowadzi to do zawieszenia systemu!!!!