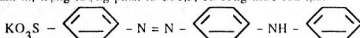


NGHIÊN CỨU CÂN BẰNG PROTON HÓA CỦA TROPEOLIN OO TRONG MÔI TRƯỜNG MUỐI NaCl

Nguyễn Tinh Dung - Đỗ Phi Bằng

Đại học Sư phạm - ĐHQG HN

Tropeolin oo (TPOO), muối Kali của axit Diphenynazo ben benzen Sunfonic, còn gọi là Diphenylamin da cam ..., trọng lượng phân tử 391,5, có công thức cấu tạo.



TPOO là một trong các chất chỉ thị axit-bazơ Kinh điển, có khoảng chuyển màu nằm trong vùng axit (pH = 1,4 - 3,2) được Miller giới thiệu sau phenolphthalein một ít, dùng thuận tiện để xác định pH bằng phương pháp đo màu [1].

Các tham số cân bằng [2] của Tropeolin oo bao gồm: hằng số phân li nhiệt động, các giá trị hệ số hoạt độ dạng axit HIn và dạng bazơ In còn chưa được nghiên cứu [3].

Dựa vào đặc tính màu của dạng axit (đỏ) và dạng bazơ (vàng da cam) cũng như độ tan bé của dạng axit, việc nghiên cứu xác định các tham số cân bằng của TP OO được thực hiện bằng phương pháp trắc quang, kết hợp với phương pháp đo độ tan [4].

PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG:

Nếu kí hiệu dạng axit của chất chỉ thị là HIn và dạng bazơ là In^- , thì trong dung dịch nước có các cân bằng sau:



Đại lượng hằng số cân bằng điều kiện được tính theo (2) là:

$$K = (\text{H}_3\text{O}^+) \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3)$$

được xác định ở các lực ion khác nhau được thiết lập bằng muối trơ NaCl; sau đó tiến hành ngoại suy về lực ion $I = 0$ để xác định hằng số phân li nhiệt động K.

Các giá trị nồng độ cân bằng $[\text{In}^-]$ và $[\text{HIn}]$ trong (3) được xác định bằng phương pháp trắc quang.

Chúng tôi đã tiến hành đo mật độ quang D_i của dung dịch chất chỉ thị có nồng độ C khi có mặt của HCl nồng độ H_i ở các bước sóng λ_j trong toàn phổ hấp thụ của cả hai dạng HIn và In^- ($\lambda_j = 430 - 600\text{mm}$) từ phương trình định luật Beer :

$$D_{ij} = \varepsilon a_j [\text{HIn}]_i + \varepsilon b_j [\bar{\text{In}}]_i \quad (4)$$

ở đây εa_j , εb_j là hệ số hấp thụ phân tử của dạng axit và dạng bazơ ở bước sóng λ_j , mm ;
l: bề dày cuvet, cm.

Ta có thể tính chính xác các giá trị $[\text{HIn}]_i$ và $[\bar{\text{In}}]_i$ bằng phương pháp bình phương tối thiểu [5].

Thông thường, đối với các chất chỉ thị có hằng số phân li rất bé, ta có thể xác định với độ chính xác cao εa_j bằng cách đo mật độ quang D_{aj} của dung dịch chất chỉ thị đã được axit hóa và do εb_j bằng cách đo mật độ quang của dung dịch chất chỉ thị đã được kiềm hóa đủ để chuyển hoàn toàn về một dạng và tính :

$$\varepsilon a_j = \frac{D_{aj}}{C} \quad ; \quad \varepsilon b_j = \frac{D_{bj}}{C}$$

Tuy vậy, do dạng axit của TP OO là một axit không yếu nên thực tế không thể dùng biện pháp axit hóa để chuyển hoàn toàn chất chỉ thị về dạng axit được. Chẳng hạn, khi thiết lập nồng độ HCl In thì chỉ có thể chuyển được cỡ 90% chất từ dạng bazơ (dạng khởi nguyên của chỉ thị là KIn) sang dạng axit HIn. Vì vậy, chúng tôi đã áp dụng phương pháp gần đúng liên tục như sau :

- Đo D_{bj} của dung dịch chất chỉ thị trong nước và tính chính xác $\varepsilon b_j = \frac{D_{bj}}{C}$ ở từng bước sóng λ_j

$$(\lambda_j = 430 - 600\text{mm})$$

- Đo D_{aj} của dung dịch chỉ thị nồng độ C trong HCl In và đánh giá gần đúng bước 1 giá trị

$(\varepsilon_{aj})_1 = \frac{D'_{aj}}{C}$ ở các bước sóng λ_j trong khu vực hấp thụ cực đại của dạng axit (λ'_j từ 570 đến 600mm).

Đo D'_{ij} của dung dịch chỉ thị ở các pHi trong khu vực chuyển màu (đề trong dung dịch tồn tại cả hai dạng HIn và $[\bar{\text{In}}]$ với tỷ lệ hợp lý) ở khu vực λ_j từ 570 - 600mm và tính nồng độ gần đúng bước 1 của cả hai dạng :

$$[\text{HIn}]_1 = \frac{D'_{ij}}{\varepsilon a_j} \quad ; \quad [\bar{\text{In}}]_1 = C - [\text{HIn}]_1 \quad (5)$$

sau đó sử dụng giá trị $[\text{HIn}]_1$ và $[\bar{\text{In}}]_1$ để tính εa_j của dạng axit ở các bước sóng còn lại của phổ hấp thụ :

$$(\varepsilon_{aj})_1 = \frac{D_{ij} - \varepsilon b_j [\bar{\text{In}}]_1}{[\text{HIn}]_1} \quad (6)$$

Với $(\varepsilon_{aj})_1$ và $(\varepsilon_{bj})_1$ nhận được, áp dụng (4) để tính giá trị đúng bước 2: $[\text{HIn}]_2$ và $[\bar{\text{In}}]_2$ và tiếp tục tính lặp theo (6), (5), (4) cho đến khi thu được kết quả thỏa mãn.

Giá trị hoạt độ của ion hidronium được tính theo định luật bảo toàn proton.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = H_i - [\text{HIn}] + [\text{OH}^-] \approx H_i - [\text{HIn}]$$

Hệ số hoạt động f_H được tính theo công thức thực nghiệm Debye-Huckell :

$$\lg f = \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + B_i \quad (7)$$

ở đây: I là lực ion; a, b : là các hệ số thực nghiệm ở 30°C . Đối với nền muối trơ NaCl :

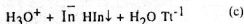
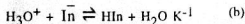
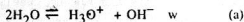
$$a = 6,4 \pm 0,5 \quad ; \quad b = 0,186 \pm 0,003$$

PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ TAN:

Căn cứ vào một số tính chất đặc thù như đã nêu ở phần trên của TP OO, các tham số công bằng của nó có thể xác định được bằng phương pháp đo độ tan, dựa trên việc tổ hợp các cân bằng hòa tan và phân li của chỉ thị trong dung dịch ở các pH trong khoảng chuyển màu của chất chỉ thị.

Chúng tôi đã nghiên cứu theo cách như sau :

Thêm V_i ml dung dịch HCl nồng độ H vào V_o ml dung dịch chất chỉ thị ở dạng bazơ nồng độ C cho đến khi xuất hiện kết tủa. Trong dung dịch có các cân bằng sau :



Từ các cân bằng trên có thể có hai cách giải đoán sau:

- Từ cân bằng (c) rút ra được biểu thức tính các giá trị T_t' của chỉ thị tại các lực ion I khác nhau:

$$T_t' = (H_3O^+) [\bar{In}] \quad (8)$$

ở đây, $[\bar{In}]$ được xác định từ phương pháp trắc quang:

$$\begin{aligned} (H_3O^+) &= [H_3O^+] f_{H^+} + [H_3O^+] = H \frac{V_i}{V_i + V_o} \cdot C + [\bar{In}] + [OH^-] \\ &\approx \frac{HV_i}{V_i + V_o} \cdot C + (\bar{In}) \end{aligned} \quad (9)$$

Giá trị hệ số hoạt độ $f_{\bar{In}}$ được tính theo biểu thức:

$$(f_{\bar{In}})^{-1} I = T_t T_t'^{-1} \quad (10)$$

T_t là giá trị ngoại suy của các giá trị T_t' về lực ion $I = 0$

- Tổ hợp phương trình kinh nghiệm tính hệ số hoạt độ dạng \bar{In} của chất chỉ thị :

$$\lg f_{\bar{In}} = - \frac{A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + CI + dI^{3/2} \quad (11)$$

với (10)

$$\lg T_t' - \frac{A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \lg T_t - CI + dI^{3/2} \quad (12)$$

ở đây, $A = 0,5161$ ở 30°C [7]

Nếu tiến hành ở n lực ion khác nhau, ta sẽ có hệ n phương trình (12).

Giải hệ phương trình này theo phương pháp bình phương tối thiểu thì 3 lần sẽ xác định được giá trị đại lượng Tt và các hệ số C , d và tính được giá trị hệ số hoạt độ dạng \ln^- .

Theo (10) giá trị hệ số hoạt độ dạng HIn được tính như sau :

$$(f_{\text{HIn}})_I = K(K^{-1} f_{\text{In}^-})_I \quad (13)$$

PHẦN THỰC NGHIỆM:

Các hóa chất đều được lấy từ loại TKpt và kết tinh lại bằng nước cất 2 lần. Axít HCl được cất lại và cân hỗn hợp đẳng phí. Tropeolin oo dạng muối Kali, loại TKpt kết tinh lại.

Các dụng cụ thể tinh đồng cỡ đo thể tích đều được chuẩn hóa lại.

Đo mật độ quang trên máy SpeKol - Đức. Các giá trị ϵ^a , ϵ^b đều được xác định cùng ực ion và môi trường ion như xác định K'_I và T'_I

Nhiệt độ dung dịch nghiên cứu và nhiệt độ ở khu vực máy đo đều được giữ ở $30^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Kết quả xử lý:

Trong bảng 1 có trình bày các kết quả đo các tham số cân bằng của Tropeolin oo trên nền NaCl từ lực ion $I = 0,02$ đến 2,5

Bảng 1:

I	$K'_I(\text{TQ}) \cdot 10^2$	$\text{PK}'_I(\text{TQ})$	$K'_I(\text{dt}) \cdot 10^2$	$\text{PK}'_I(\text{dt})$	$T'_I \cdot 10^7$	PT'_I	f_{In^-}	HIn
0,02	2,483	1,6050	2,511	1,6003	1,2315	6,9101	0,7578	0,6704
0,03	2,686	1,5709	2,723	1,5650	1,2674	6,8962	0,7364	0,6007
0,04	2,730	1,5638	2,757	1,5596	1,3572	6,8665	0,6876	0,5540
0,05	2,990	1,5250	2,802	1,5498	1,5550	6,8083	0,6002	0,4728
0,07	3,013	1,5211						
0,10	3,055	1,5150	3,106	1,5078	1,0718	6,7696	0,5484	0,3921
0,20	3,010	1,5214	3,050	1,5257	1,6710	6,7773	0,5585	0,4067
0,30	2,920	1,5356	2,810	1,5513	1,5420	6,8119	0,6052	0,4784
0,40	2,910	1,5360	2,730	1,5638	1,5680	6,8046	0,5952	0,4843
0,70	2,660	1,5751	2,540	1,5952	1,4995	6,8241	0,6224	0,5443
1,00	2,351	1,6299	2,164	1,6647	1,3917	6,8565	0,6706	0,6883
1,30	2,202	1,6579	2,128	1,6720	1,3828	6,8592	0,6749	0,7045
1,60	2,161	1,6635	2,087	1,6805	1,2847	6,8912	0,7264	0,7731
2,0	1,772	1,7520	1,723	1,7637	1,1735	6,9281	0,7941	1,0237
2,5	1,390	1,8570	1,281	1,8928	1,1052	6,9547	0,8444	1,0817

$$TQ : pK = \lim_{\sqrt{I} \rightarrow 0} pK'_I(TQ) = 1,663 \pm 0,029; s^2 pK = 0,0006545$$

$$DT : pK = \lim_{\sqrt{I} \rightarrow 0} pK'_I(dt) = 1,659 \pm 0,020; s^2 pK = 0,0001883$$

$$pTt = \lim_{I \rightarrow 0} pTt'_I = 7,030 \pm 0,048 \quad ; \quad s^2_{Tt} = 0,0011704$$

Trong bảng 1:

ở cột 1: Ghi giá trị các lực ion I

ở cột 2: Các giá trị hằng số cân bằng điều kiện $K'_I(TQ)$ tính từ phép đo trắc quang đối với dung dịch chất chỉ thị ở các pH khác nhau.

ở cột 3: $pK'_I = - \lg K'_I(TQ)$

ở cột 4: Các giá trị $K'_I(dt)$ tính được từ phép đo độ tan.

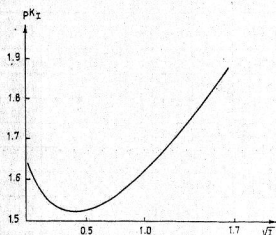
ở cột 5: $pK'_I(dt) = - \lg K'_I(dt)$

ở cột 6: $pTt'_I = - \lg Tt'_I$

ở cột 8: Các giá trị hệ số hoạt độ dạng I_n^-

ở cột 9: Các giá trị hệ số hoạt độ dạng HI_n .

Trên hình vẽ 1 có trình bày sự phụ thuộc đồ thị giữa giá trị pK'_I với \sqrt{I} .



Hình 1

thiểu theo phương trình tuyến tính sau:

$$pTt'_I = pTt + b \sqrt{I} \quad (15)$$

ở khu vực ion thấp từ $I = 0,02$ đến $0,1$ các kết quả tính toán có ghi ở cuối bảng 1.

Kết quả tính toán trên bảng 1 cho ta hai giá trị pK từ hai phương pháp trắc quang và đo độ tan với hai giá trị phương sai tương ứng.

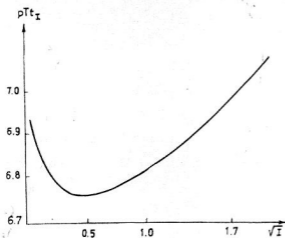
Đồ thị cho thấy rằng trong cả hai phương pháp trắc quang và đo độ tan ở khu vực ion thấp từ $0,02 - 0,1$ đều có sự phụ thuộc tuyến tính giữa pK'_I và \sqrt{I} theo phương trình:

$$pK'_I = pK + a\sqrt{I} \quad (14)$$

Do đó có thể sử dụng (14) để tính giá trị pK (nhiệt độ) theo phương pháp bình phương tối thiểu (BPTT) và các sai số tương ứng [8].

Tương tự, trên hình 2 có cho sự phụ thuộc đồ thị giữa giá trị pTt'_I với \sqrt{I} .

Giá trị pTt (nhiệt độ) được tính theo phương pháp bình phương tối



Hình 2:

$$pK(TQ) = 1,663$$

$$s_1 = 0,0006545 \quad ; \quad n_1 = 6$$

$$pK(dt) = 1,659$$

$$s_2 = 0,0001883 \quad ; \quad n_2 = 5$$

n_1, n_2 : Số giá trị pK trong đó tiến hành ngoại suy ở hai phương pháp trắc quang và đo độ tan. Việc đánh giá so sánh hai phương sai s_1^2 và s_2^2 theo tiêu chuẩn Fiches [8] và đánh giá so sánh hai giá trị pK (TQ) và pK(dt) theo tiêu chuẩn Student [8] cho thấy chúng là những đại lượng thống kê nằm trong một tập toàn thể. Vì vậy có thể tích :

$$pK = \frac{pK(TQ) + pK(dt)}{2} = 1,661$$

$$s^2 pK = \frac{s^2 pK_i \cdot k^2 i}{k_i} = 0,0004547$$

$$\text{và } pK = SpK \cdot t = 0,95 \quad ; \quad k = 10 = 6 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Vậy: } pK = 1,661 \pm 0,006$$

Việc xử lý đối với pTt cho ta:

$$pTt = 7,030 \pm 0,048.$$

KẾT LUẬN

1- Đã tiến hành xác định các giá trị hằng số phân li điều kiện và tích số tan điều kiện của chất chỉ thị axit-bazơ Tropeolin oo bằng phương pháp trắc quang và đo độ tan ở các lực ion từ 0,02 - 2,5 thiết lập bằng muối trơ NaCl ở 30°C.

2- Từ kết quả ngoại suy về lực ion $I = 0$, đã tính toán và xử lý thống kê thu được các giá trị nhiệt động tương ứng.

$$pK = 1,661 \pm 0,006$$

$$pTt = 7,030 \pm 0,048$$

Trong đó: Giá trị pK được tính từ hai phương pháp trắc quang và đo độ tan, giá trị pTt thu được từ phương pháp đo độ tan.

3- Đã đánh giá được hệ số hoạt độ dạng axit "HIn và dạng bazơ In" của PT OO ở các lực ion từ 0,02 - 2,5 trên nền muối trơ NaCl.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1- E. Bitsôp, indicatori, izdanië "Mia", Moxcova (tiếng Nga), 1976

2- N.P Kamax. JAK, 30, 421 (1975)

- 3- R. Bates, Détermination of pH, New York, London, Sydney, 1964
- 4- Nguyễn Tinh Dung, Đỗ Phi Bằng. Thông báo khoa học, Hóa học DHSP Hà nội I - tập 1, trang 34-41 (1995)
- 5- Nguyễn Tinh Dung, Nguyễn Văn Lộc, tạp chí Hóa học số 2 (1981)
- 6- Nguyễn Tinh Dung, Kakg BuccerT, Kha cốp , 1965
- 7- R. Rôbixon, R. Xtock, Raxtvorri êlectrôlitôv, stra nixa. 541. Maxcova (1963)
- 8- E.Doerphel. Thống kê trong hóa học phân tích, NXBDH và THCN Hà nội (1983)

VNU. Journal of science. Nat. sci, t.XI, n^o2 - 1995

PROTONIZATION OF THE TROPEOLIN OO IN THE SALT MEDIUM OF THE NACL

Nguyen Tinh Dung - Do Phi Bang

Teachers Training College, VNU.

By the method of spectrophotometry and solubility the equilibrium parameters of tropeolin oo are determinated: the Ativity coefficients of the acid from (HIn) and the basic from (In⁻) the conditional dissociation constants (HIn), the conditional solubility products (T_{HIn}) in the different ionic strengths from 0,02 to 2,5 established by NaCl at 30°C.

By statistic treatementthe thrmodynamic dissociation constant K_{HIn} an slubility product T_{HIn} are-estimated.