

ΠΕΙΡΑΜΑ 4α ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ
(ΧΚ4α)

Τίτλος Πειράματος:
ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ



ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ



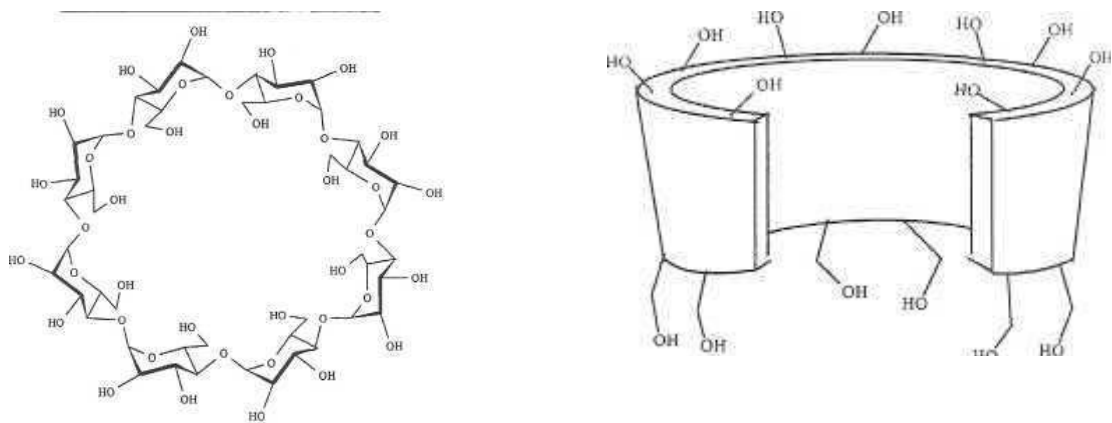
Η **φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού** είναι μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη φυσική μέθοδος με την οποία επιλύουμε διάφορα χημικά προβλήματα. Η επίλυση αυτή στηρίζεται στη μελέτη της απορρόφησης του φωτός (δηλαδή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) στην περιοχή αυτή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (**υπεριώδες και ορατό**) όταν αυτό διέρχεται διαμέσου μιας ουσίας. Στην παρούσα άσκηση, χρησιμοποιούμε μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός για να προσδιορίζουμε την άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας. Ειδικότερα, χρησιμοποιούμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης συναρτήσει της ποσότητας ενός μορίου-παγιδευτή για να υπολογίσουμε τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης συμπλοκοποίησης. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη μέθοδο αυτή είναι ότι θα πρέπει κατά την αντίδραση να επέρχεται μεταβολή του χρώματος, οπότε με την πάροδο του χρόνου μεταβάλλεται (ελαττώνεται ή αυξάνεται) η ένταση του χρώματος του αντιδρώντος μείγματος. Π.χ. μια έγχρωμη ουσία (όπως η φαινολοφθαλείνη που μελετάμε στο παρόν πείραμα) μετατρέπεται σε άχρωμες ουσίες, οπότε κατά την πορεία της αντίδρασης επέρχεται **ελάττωση της έντασης** του χρώματος του διαλύματος.



ΟΙ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

Δημιουργούμε ένα διάλυμα που, εκτός από τον διαλύτη, περιέχει δύο ουσίες, από τις οποίες η μία είναι το **μόριο-υποδοχέας** (host) και διαθέτει μία κοιλότητα όπου μπορεί να φιλοξενήσει το μικρότερο μόριο της άλλης ουσίας, το **μόριο-φιλοξενούμενο** (guest). Το φαινόμενο δεν περιλαμβάνει ενδομοριακούς χημικούς δεσμούς και δημιουργεί μια καινούρια δομή που λέγεται **υπερμόριο** (super-molecule). Τέτοια κοιλότητα περιέχουν οι **κυκλοδεξτρίνες**.

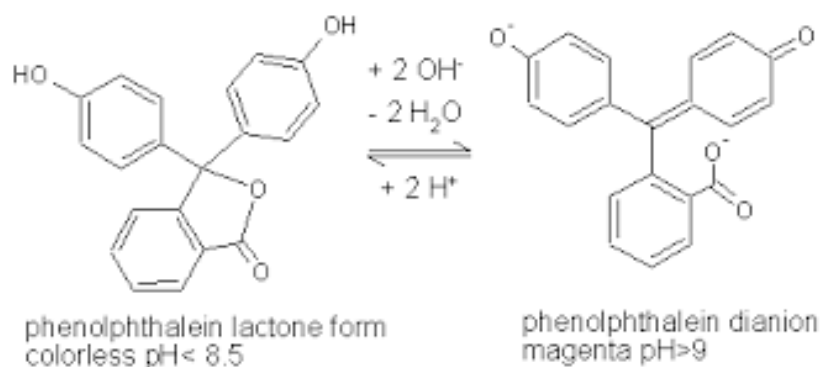
Οι **κυκλοδεξτρίνες** είναι κυκλικά олиγομερή της α-D-γλυκοπυρανόζης (Σχήμα 1). Παρασκευάζονται από βακτήρια και χρησιμοποιούνται για την μεταφορά φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό, για ενζυματικές αντιδράσεις, στην χημεία υδρογονανθράκων. Οι τρεις πλέον σημαντικές κυκλοδεξτρίνες είναι η α-, η β-, και η γ-κυκλοδεξτρίνη (με 6, 7 και 8 δακτυλίους γλυκοπυρανόζης, αντίστοιχα). Η β- αποκαλείται και **κυκλοεπτααμυλόζη**. Σε υδατικό διάλυμα, οι δεσμοί C-H δημιουργούν μια εσωτερική υδρόφοβη κοιλότητα με εξωτερική διάμετρο 15.4 Å, ενώ οι υδροξυλομάδες (OH-) δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού έξω από την κοιλότητα. Ο συνολικός όγκος που φιλοξενεί μόρια είναι 0.14 mL/g στερεάς κυκλοδεξτρίνης, με εσωτερική διάμετρο 6.5 Å και βάθος 7.8 Å.



Σχήμα 1. Δομή κυκλοδεξτρινών

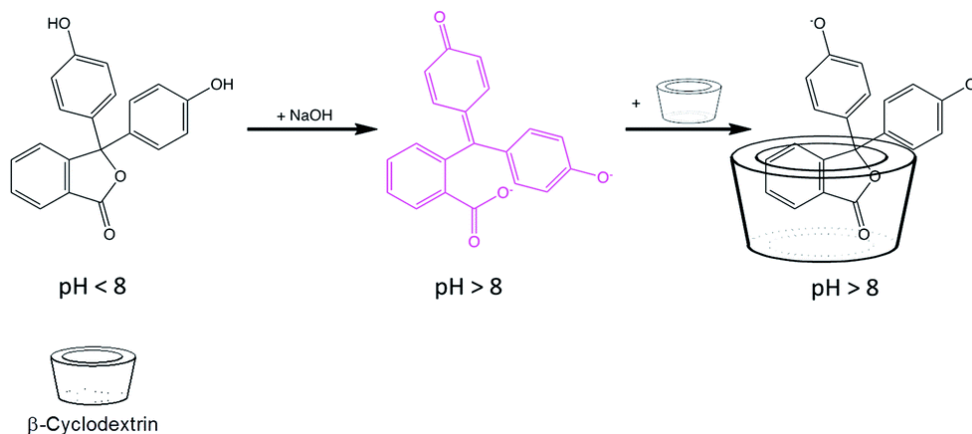


Η φαινολοφθαλεΐνη (**PP**) είναι γνωστή ως δείκτης του pH, μεταβάλλοντας το χρώμα της από άχρωμο σε πορφυρό όταν το διάλυμα από ουδέτερο γίνεται αλκαλικό (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Η ισορροπία της φαινολοφθαλεΐνης ανάλογα με την οξύτητα του υδατικού διαλύματος

Η **PP** η όταν εγκλωβισθεί στην κοιλότητα της β-κυκλοδεξτρίνης δεν εμφανίζει χρώμα ακόμη και σε σχετικά ισχυρό βασικό διάλυμα (pH 10,5). Ο αποχρωματισμός εξηγείται διότι όταν αυτή βρίσκεται εγκλωβισμένη δεν μπορεί να συμβούν οι δομικές μεταβολές που δείχνει το Σχήμα 2. Η αντίδραση που πραγματοποιείται δείχνεται συμβολικά στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Η χημική μεταβολή της φαινολοφθαλεΐνης σε όξινο και σε αλκαλικό διάλυμα



ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ: Βασικές αρχές φασματοφωτομετρίας, Νόμος του Beer, χημεία συμπλόκων, σταθερά σχηματισμού συμπλόκου K .



ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η φασματοφωτομετρική μελέτη του σχηματισμού συμπλόκου εγκλεισμού της φαινολοφθαλεΐνης (μόριο-φιλοξενούμενος) σε κυκλοδεξτρίνη (μόριο-υποδοχέας) και ειδικότερα ο προσδιορισμός της σταθεράς σύνδεσης του συμπλόκου εγκλεισμού μεταξύ της φαινολοφθαλεΐνης (PP) και της β-κυκλοδεξτρίνης (β-CD)



ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η αρχική απορρόφηση A_0 στα 560 nm του διαλύματος PP στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον (ρυθμισμένο pH στην τιμή 10,5 με ανθρακικό νάτριο, βλ. πειραματικό μέρος) οφείλεται αποκλειστικά στην ολική ελεύθερη PP. Σημειώνεται ότι η κυκλοδεξτρίνη (μόριο υποδοχέας) που προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα PP δεν απορροφά στο ορατό φάσμα. Μετά από προσθήκη μιας οποιασδήποτε ποσότητας CD (δημιουργώντας αρχική συγκέντρωση κυκλοδεξτρίνης $[C]_{CD0}$) στην κυψελίδα, παρατηρούμε μερικό αποχρωματισμό του διαλύματος, αφού δημιουργείται σύμπλοκο PP:CD 1:1 (συγκέντρωση $[C]_{PP-CD}$). Το τελευταίο είναι συνέπεια της μετακίνησης προς τα δεξιά της ισορροπίας του Σχήματος 3. Προφανώς η νέα συγκέντρωση $[C]_{PP}$ της ελεύθερης PP στο διάλυμα θα είναι μικρότερη εκείνης της αρχικής $[C]_{PP0}$.

Χρησιμοποιώντας την απλουστευμένη σχέση $A_0/A = 1 + [C]_{CD0} K$ (βλ. θεωρία του πειράματος), κάνουμε γραφική παράσταση του λόγου A_0/A ως προς την συγκέντρωση της προστιθέμενης κυκλοδεξτρίνης $[C]_{CD0}$, που θα δώσει ευθεία, από την κλίση της οποίας θα προσδιορισθεί η σταθερά σύνδεσης K του συμπλόκου μεταξύ PP και β-CD.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ



Το φασματοφωτόμετρο είναι το όργανο με το οποίο μετρούμε το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης φωτός που διαπερνά ένα δείγμα σε δεδομένο μήκος κύματος του φωτός.

Οι ΟΔΗΓΙΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ του φασματοφωτομομέτρου περιγράφονται παρακάτω.

Τα φάσματα απορρόφησης παρέχουν ποσοτικές ενδείξεις κατά διαφόρους τρόπους. Ένας τρόπος προσδιορίζει την επί τοις εκατόν **διαπερατότητα** T σε δεδομένο μήκος κύματος.

Ισχύει: $T = 100 \times (I/I_0)$. Αν το δείγμα είναι διάλυμα, I_0 είναι η ένταση του φωτός που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη. Ένας άλλος τρόπος μετράει την **απορρόφηση** A , η οποία ορίζεται ως $A = \log(I_0/I)$. Ένα τελείως διαφανές δείγμα έχει $T = 100\%$, και $A = 0$, ενώ ένα τελείως απορροφούν δείγμα έχει $T = 0\%$.

- Σύμφωνα με τον νόμο του Beer (βλ. Θεωρία του Πειράματος, στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος), η οπτική πυκνότητα ενός διαλύματος, για δεδομένο πάχος στιβάδας και ορισμένο μήκος κύματος είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Κατά συνέπεια, αν η καμπύλη της οπτικής

πυκνότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ενός διαλύματος είναι ευθεία γραμμή, τότε η εν διαλύσει ουσία ακολουθεί τον νόμο του Beer. Η καμπύλη αυτή βαθμολογίας (ή **καμπύλη αναφοράς**) μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό άγνωστων διαλυμάτων.

- Αν κατασκευάσουμε διάγραμμα της απορρόφησης του φωτός συναρτήσει του μήκους κύματος του φωτός όταν αυτό διέρχεται διαμέσου διαλύματος μιας ουσίας στιβάδας σταθερού πάχους (b) και σταθερής συγκέντρωσης (C), βρίσκουμε ότι για μια τιμή μήκους κύματος ($\lambda_{\max}$) έχουμε μέγιστο απορρόφησης.



Οι μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων πρέπει να γίνονται στο $\lambda_{\max}$ ώστε να έχουμε μεγαλύτερη ευαισθησία στις μετρήσεις.



ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όργανα: Φασματοφωτόμετρο.

Υαλικά και σκεύη: 2 ογκομετρικές φιάλες των 10 mL, σιφώνια.

Αντιδραστήρια: Διάλυμα Na_2CO_3 0.02 M (διάλυμα Α), διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 5×10^{-5} M (διάλυμα Β), διάλυμα β-κυκλοδεξτρίνης 10^{-2} M (διάλυμα Γ).



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Αποφύγετε επαφή των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πουάρ. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψτε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Χρησιμοποιούμε ΕΤΟΙΜΟ το **Διάλυμα Α**, που είναι υδατικό διάλυμα Na_2CO_3 0,02 M. (Για την παρασκευή, διαλύουμε την κατάλληλη ποσότητα Na_2CO_3 ($MB = 105,99$) σε απεσταγμένο νερό σε ογκομετρική των 50 mL.) Με το **Διάλυμα Α** επιτυγχάνουμε την ρύθμιση του pH στο 10,5.
2. Χρησιμοποιούμε ΕΤΟΙΜΟ το **Διάλυμα Β**, που είναι διάλυμα Α στο οποίο προσθέτουμε φαινολοφθαλεΐνη (PP, $MB=318.31$) με τελική συγκέντρωση PP 5×10^{-5} M.
3. Λαμβάνουμε το φάσμα του **Διαλύματος Β** που μας δίνει την απορρόφηση της PP στο $\lambda_{\max}$.

4. Χρησιμοποιούμε ΕΤΟΙΜΟ το **Διάλυμα Γ**. (Αυτό παρασκευάζεται προσθέτοντας σε όγκο του διαλύματος A, β-κυκλοδεξτρίνη (MB=1135) έτσι ώστε η συγκέντρωσή της να γίνει 10^{-2} M.)
5. Λαμβάνουμε και καταγράφουμε φάσματα για το **Διάλυμα Β**, στο οποίο έχουμε προσθέσει διαδοχικά 10 μ L, 20 μ L, 30 μ L, 40 μ L, 50 μ L και 100 μ L από το **Διάλυμα Γ**. Παρατηρούμε τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος λόγω εγκλωβισμού της ελεύθερης PP (πορφυρή μορφή) στην κοιλότητα της β-κυκλοδεξτρίνης, όπου επικρατεί η άχρωμη δομή της (βλ. Σχήμα 3).

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

1. Για κάθε προσθήκη **Διαλύματος Γ** στο **Διάλυμα Β**, υπολογίζουμε (με βάση τον νόμο της αραίωσης διαλυμάτων $C_1V_1 = C_2V_2$) την αντίστοιχη συγκέντρωση της κυκλοδεξτρίνης στην κυψελίδα του δείγματος.
2. Κατόπιν κατασκευάζουμε την γραφική παράσταση του λόγου $R = A_0/A$ ως προς την συγκέντρωση της προστιθέμενης κυκλοδεξτρίνης $[C]_{CD0}$, με βάση την απλουστευμένη σχέση (12) (βλ. θεωρία του πειράματος):

$$R = 1 + [C]_{CD0} K$$

Η γραφική αυτή παράσταση θα δώσει ευθεία, από την κλίση της οποίας θα προσδιορισθεί η **σταθερά σύνδεσης** K του συμπλόκου μεταξύ PP και β-CD



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.

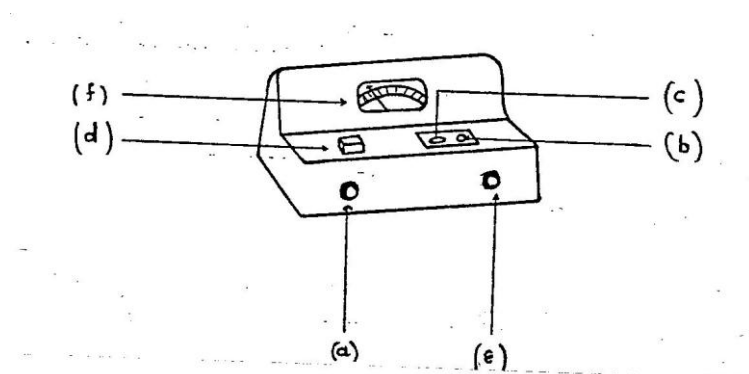


ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.

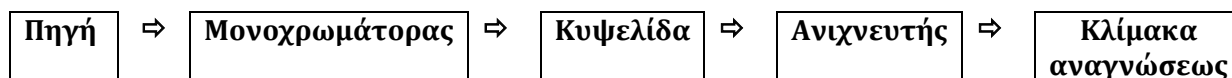
ΟΔΗΓΙΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ

Το φασματοφωτόμετρο που θα χρησιμοποιήσετε είναι ένα μικρό φασματοφωτόμετρο μιας δέσμης που μετράει την απορρόφηση φωτός υγρών δειγμάτων. Λειτουργεί σε μήκη κύματος 375-650 nm. Το Σχήμα 4 αναπαριστά το όργανο και τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του.



ΣΧΗΜΑ 4. Σχηματική παράσταση του φασματοφωτομέτρου Spectronic

Το φασματοφωτόμετρο είναι το όργανο με το οποίο μετρούμε το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης φωτός που διαπερνά ένα δείγμα σε δεδομένο μήκος κύματος του φωτός. Γενικά ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από πέντε βασικά εξαρτήματα, όπως δείχνει το παρακάτω διάγραμμα:



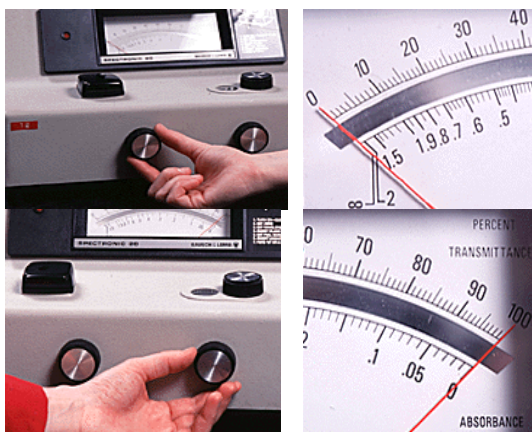
Μια πηγή φωτός εκπέμπει φως μιας ευρείας κλίμακος μηκών κύματος. Ο μονοχρωμάτορας επιλέγει μια πολύ στενή δέσμη ορισμένου μήκους κύματος και έντασης I_0 και την στέλνει πάνω στο δείγμα. Εκεί ενδεχομένως συμβαίνει απορρόφηση φωτός, το φως δε που εξέρχεται από την κυψελίδα, με ένταση I μικρότερη της I_0 , ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή.



Οδηγίες Λειτουργίας



- 1) Ανοίγουμε το όργανο με τον διακόπτη (a) και το αφήνουμε 10 λεπτά για να αποκτήσει την κανονική θερμοκρασία λειτουργίας του. Με τον ίδιο διακόπτη (a) ρυθμίζουμε το μηδέν της διαπερατότητας πάνω στην κλίμακα (f).
- 2) Με τον διακόπτη (b) επιλέγουμε το επιθυμητό μήκος κύματος πάνω στην κλίμακα (c).



- 3) Με άδειο και κλειστό το διαμέρισμα του δείγματος, και με τη βοήθεια του διακόπτη (e), ρυθμίζουμε διαπερατότητα $T=0\%$ πάνω στην κλίμακα (φ).
- 4) Για να βαθμολογήσουμε το όργανο, γεμίζουμε την κυψελίδα μέχρι τη χαραγή της με καθαρό διαλύτη (διάλυμα Na_2CO_3 0.02 M) και την τοποθετούμε στον υποδοχέα (d). Με τη βοήθεια του διακόπτη (e), ρυθμίζουμε διαπερατότητα 100% πάνω στην κλίμακα (φ).
- 5) Για να πάρουμε μέτρηση, γεμίζουμε μια δεύτερη κυψελίδα μέχρι τη χαραγή της με το δείγμα μας, την τοποθετούμε στον υποδοχέα (d) και διαβάζουμε την ένδειξη στην κλίμακα (f).
- 6) Μπορούμε να επαναλάβουμε την ίδια διαδικασία σε άλλα μήκη κύματος.

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ:



- Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού
- Νόμος του Beer
- Φασματοσκοπική μελέτη του συστήματος φαινολοφθαλεΐνης-κυκλοδεξτρίνης

ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

Η απορρόφηση από μια ουσία του φωτός στην **υπεριώδη και ορατή** περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος οφείλεται σε **διεγέρσεις** των ηλεκτρονίων *σθένους του μορίου της ουσίας*, τα οποία μεταπίπτουν σε διαφορετική ηλεκτρονιακή κατάσταση (από δεσμική σε αντιδεσμική κατάσταση και αντιστρόφως), χωρίς όμως να επέρχεται και αλλαγή της ηλεκτρονιακής στιβάδας τους.

Από μετρήσεις της έντασης του απορροφούμενου φωτός μπορούμε να διαπιστώσουμε την ύπαρξη μιας χρωμοφόρου ομάδας ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$ κλπ.) ή να βρούμε τον εμπειρικό τύπο ενός συμπλόκου. Μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε τον βαθμό ηλεκτρολυτικής διάστασης/βαθμό ιοντισμού των ασθενών ηλεκτρολυτών, την άγνωστη συγκέντρωση του διαλύματος μιας έγχρωμης ουσίας, να μελετήσουμε την κινητική μιας αντίδρασης (βλ. Πείραμα XK4), ή, όπως κάνουμε στην άσκηση αυτή, να προσδιορίσουμε τη σταθερά σχηματισμού ενός συμπλόκου.

ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BEER

Η μαθηματική έκφραση του νόμου αυτού είναι:

$$I = I_0 10^{-\epsilon b C} \quad (1)$$

όπου I είναι η ένταση του διερχόμενου και I_0 η ένταση του προσπίπτοντος μονοχρωματικού φωτός σε διάλυμα συγκέντρωσης C , b είναι το πάχος της στιβάδας του διαλύματος (το μήκος

της διαδρομής του φωτός). Η σταθερά ϵ για ορισμένο μήκος κύματος λέγεται **μολικός συντελεστής απορροφητικότητας*** **

Με λογαρίθμηση της σχέσης (1) παίρνουμε:

$$-\log(I/I_0) = \epsilon b C \quad (2)$$

Το πηλίκο I/I_0 ονομάζεται **διαπερατότητα** (συνήθως εκφράζεται επί τοις %) και συμβολίζεται με T , ενώ ο λογάριθμος του αντιστρόφου της διαπερατότητας $[-\log(I/I_0)]$ ονομάζεται **οπτική πυκνότητα** ή **απορροφητικότητα** και συμβολίζεται με A . Συνεπώς η σχέση (2) γίνεται:

$$A = \epsilon b C \quad (3)$$

Από τη σχέση (3) φαίνεται ότι

η οπτική πυκνότητα ενός διαλύματος, για δεδομένο πάχος στιβάδας και ορισμένο μήκος κύματος είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΦΑΙΝΟΛΟΦΘΑΛΕΪΝΗΣ-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ

Η αρχική απορρόφηση του διαλύματος A_0 στα 560 nm του διαλύματος B (βλ.πειραματικό μέρος) πριν από την προσθήκη της κυκλοδεξτρίνης(**CD**), η οποία δεν απορροφά στα 560 nm, οφείλεται αποκλειστικά στην ολική ελεύθερη PP. Συνεπώς μπορούμε να γράψουμε

$$A_0 = \epsilon_{560} b [C]_{PP0} \quad (4)$$

όπου E_{560} , είναι ο συντελεστής μολικής απορροφητικότητας της PP στα 560 nm, b είναι το μήκος της διαδρομής, για την περίπτωση μας, $b=1\text{cm}$, και $[C]_{PP0}$ συμβολίζει την αρχική συγκέντρωση της PP πριν την προσθήκη της κυκλοδεξτρίνης. Μετά από προσθήκη μιας οποιασδήποτε ποσότητας CD (δημιουργώντας αρχική συγκέντρωση κυκλοδεξτρίνης $[C]_{CD0}$) παρατηρούμε μερικό αποχρωματισμό του διαλύματος, αφού δημιουργείται σύμπλοκο PP:CD 1:1 (συγκέντρωση $[C]_{PP-CD}$). Το τελευταίο είναι συνέπεια της μετακίνησης προς τα δεξιά της παραπάνω ισορροπίας στο Σχήμα 3. Προφανώς η νέα συγκέντρωση $[C]_{PP}$ της ελεύθερης PP στο διάλυμα θα είναι μικρότερη εκείνης της αρχικής $[C]_{PP0}$. Η νέα απορρόφηση του διαλύματος δίνεται από την σχέση:

$$A = E_{560} b [C]_{PP} \quad (5)$$

Με συνδυασμό των εξισ. (4) και (5) προκύπτει η σχέση

$$A_0 / A = [C]_{PP0} / [C]_{PP} \quad (6)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την ισοστάθμιση των μαζών στο διάλυμα,

$$[C]_{PP0} = [C]_{PP} + [C]_{PP-CD} \quad (7)$$

$$[C]_{CD0} = [C]_{CD} + [C]_{PP-CD} \quad (8)$$

* μολικός: ανά μολ (mole, 1 mol).

** Στην παλαιότερη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνταν ο όρος *μοριακός συντελεστής απόσβεσης*.

καθώς επίσης και την έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας για το συστημά μας,

$$K = [C]_{PP-CD} / ([C]_{PP} [C]_{CD}) \quad (9)$$

καταλήγουμε στην σχέση

$$K = -(1-R) R / (R [C]_{CD0} + [C]_{PP0} (1-R)), \quad (10)$$

όπου $R = A_0/A$.

Επομένως,

$$R = \frac{1}{2} \left(1 + ([C]_{CD0} - [C]_{PP0}) K + \sqrt{[C]_{CD0}^2 K^2 - 2[C]_{CD0} K (-1 + K [C]_{PP0}) + (1 + K [C]_{PP0})^2} \right) \quad (11)$$

Με την προσέγγιση ότι $[C]_{CD0} \gg [C]_{PP0}$, οδηγούμαστε στην απλουστευμένη μορφή

$$R = 1 + [C]_{CD0} K \quad (12)$$

Γραφική παράσταση του λόγου $R = A_0/A$ ως προς την συγκέντρωση της προστιθέμενης κυκλοδεξτρίνης $[C]_{CD0}$, θα δώσει ευθεία, από την κλίση της οποίας θα προσδιορισθεί η σταθερά σύνδεσης K του συμπλόκου μεταξύ PP και β-CD.

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ: Το πείραμα αυτό βασίζεται στις Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας, του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, ενώ μέρος του υλικού προέρχεται από το βιβλίο *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία* του Κ. Ν. Πολυδωρόπουλου, Β' Έκδοση. Η παρούσα δομή διαμορφώθηκε από τον Γ. Τσαπαρλή σε συνεργασία με τον Δ. Τάση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας. Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Επίσης μπορείτε να κάνετε αναζήτηση στο Google:

phenolphthalein, cyclodextrin, spectrophotometry, Beer law



ΠΕΙΡΑΜΑ ΧΚ4α ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Τι περιγράφουν οι όροι «μόριο-υποδοχέας» και «μόριο-φιλοξενούμενος» στη χημεία των συμπλόκων;
2. Ποιο μόριο λειτουργεί ως «μόριο-φιλοξενούμενος» και ποιο ως «μόριο-υποδοχέας» στο πείραμα αυτό;
3. Ποιες είναι οι δομές της φαινολοφθαλεΐνης σε όξινο και αλκαλικό διάλυμα;
4. Πώς ορίζεται η απορρόφηση;
5. Πού οφείλεται το χρώμα στα υλικά;
6. Γιατί οι ταινίες (ή μπάντες, bands) απορρόφησης στα φάσματα είναι πλατιές;
7. Να γράψετε τον νόμο του Beer και να περιγράψετε τις παραμέτρους της εξίσωσης. Τι μονάδα μέτρησης μπορεί να έχει ο συντελεστής μολικής απορροφητικότητας;
8. Να περιγράψετε σε 2-3 γραμμές πώς υπολογίζεται ο παραπάνω συντελεστής μιας ουσίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη διάθεσή σας έχετε αναλυτικό ζυγό, κατάλληλο διαλύτη, κυψελίδες και φασματογράφο απορρόφησης.
9. Από τα πειραματικά δεδομένα, να υπολογίσετε με αναλυτικό τρόπο τη σταθερά σύνδεσης K του συμπλόκου.