

Задача 1 (автор Кулаго А.)

1. Для двухкомпонентной смеси, содержащей сопряженные формы кислоты и основания, оптическая плотность равна:

$$A = \varepsilon_{\text{HIn}} l c^0 \alpha_{\text{HIn}} + \varepsilon_{\text{In}^-} l c^0 \alpha_{\text{In}^-}$$

(1)

Из выражения для константы равновесия $K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ и уравнения материального баланса $c^0 = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ выразим мольные доли компонентов:

$$\alpha_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} ;$$

(2)

$$\alpha_{\text{In}^-} = \frac{K_{\text{HIn}}}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} .$$

(3)

Очевидно, что в сильноокислой среде будет присутствовать только форма HIn и оптическая плотность раствора будет равна:

$$A_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{HIn}} l c_{\text{HIn}}^0 .$$

(4)

В сильнощелочной среде будет присутствовать только форма In⁻ и оптическая плотность раствора будет равна:

$$A_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{In}^-} l c_{\text{In}^-}^0 .$$

(5)

Теперь, подставляя (2)–(5) в (1), получаем выражение для оптической плотности раствора, содержащего HIn и In⁻:

$$A = \left\{ \frac{(A_{\text{HIn}} [\text{H}^+])}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} + \frac{(A_{\text{In}^-} K_{\text{HIn}})}{([\text{H}^+] + K_{\text{HIn}})} \right\}$$

(6)

Выразив K_{HIn} из (6), приходим к окончательной формуле.

$$K_{\text{HIn}} = \left(\frac{A_{\text{HIn}} - A}{A - A_{\text{In}^-}} \right) [\text{H}^+] = \left(\frac{A_{\text{HIn}} - A}{A - A_{\text{In}^-}} \right) 10^{-\text{pH}}$$

(7)

Решая (7), находим три экспериментальных значения, в ответе указываем среднее:

pH	1.09	2.89	3.38	3.86	12.77
pK _{HIn}	–	3.37	3.35	3.39	–

pK_{HIn} = 3.37 (2 балла за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 3 балла).

2. Из (4) находим ε_{HIn} :

$$\varepsilon_{\text{HIn}} = \frac{A_{\text{HIn}}}{l c_{\text{HIn}}^0} = \frac{0.683}{1.25 \times 1.80 \times 10^{-5}} = 3.0 \times 10^4 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}.$$

Из (5) находим $\varepsilon_{\text{In}^-}$: $\varepsilon_{\text{In}^-} = \frac{A_{\text{In}^-}}{lc_{\text{In}^-}^0} = \frac{0.318}{1.25 \times 1.80 \times 10^{-5}} = 1.4 \times 10^4 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{)}$.

(1 балл за расчет + 0.5 балла за каждый правильный численный ответ, всего 2 балла).

$$3. \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (8)$$

Интервал перехода окраски: $\left(\text{pK}_{\text{HIn}} - \lg \frac{10}{1} \right) < \text{pH} < \left(\text{pK}_{\text{HIn}} + \lg \frac{10}{1} \right)$,

подставляя найденное значение $\text{pK}_{\text{HIn}} = 3.37$, получаем ответ: $2.37 < \text{pH} < 4.37$.

(2 балла за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 3 балла)

4. При $\lambda_{\text{гп}}$: $A_{\text{HIn}} = A_{\text{In}^-}$ при $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ (из спектра) и соответственно $\varepsilon_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{In}^-} = \varepsilon$, тогда

$$C_x = \frac{A}{l\varepsilon} = \frac{2.213}{2.08 \times 2.2 \times 10^4} = 4.84 \times 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}.$$

(1 балл за расчет + 1 балл за правильный численный ответ, всего 2 балла)