

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для определения константы кислотной диссоциации азотной кислоты

Леванов А.В., Исайкина О.Я.

Цель работы: Знакомство с методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Получение и интерпретация спектров КР нитрата-иона и недиссоциированной азотной кислоты в водном растворе. Применение спектроскопии КР для количественного анализа: определение концентрации нитрат-иона в растворах азотной кислоты. Определение константы диссоциации азотной кислоты.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ [1, 2]

Комбинационное рассеяние света (КР), или эффект Рамана¹, представляет собой один из процессов, возникающих при взаимодействии излучения и вещества. При комбинационном рассеянии происходит заметное изменение частоты рассеянного излучения по сравнению с частотой первичного возбуждающего излучения. В отличие от люминесценции, которая также представляет собой вторичное излучение с измененной частотой, при комбинационном рассеянии рассеивающая система не переходит в возбужденное состояние на конечные (хотя бы и малые) интервалы времени; эти возбужденные состояния в процессах рассеяния играют роль лишь виртуальных состояний.

Для наблюдения КР необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте, и рассеянное излучение направить в спектрометр. В качестве источника возбуждающего монохроматического света применяют лазеры. В спектре рассеянного света, помимо линии первичного излучения, наблюдаются дополнительные линии, число и расположение которых связано с молекулярным строением вещества. Обычно происходит переход рассеивающих молекул на другие колебательные уровни энергии, причем

¹ КР открыто в 1928 г. Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом на кристаллах (физический факультет МГУ) и одновременно индийскими физиками Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном на жидкостях (Indian Association for the Cultivation of Science, Калькутта).

частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты первичного излучения и частот колебательных переходов рассеивающих молекул. Колебательный спектр КР состоит из системы линий – спутников, расположенных симметрично относительно возбуждающей линии с частотой ν . Каждому спутнику с частотой $\nu - \nu_i$ (красный, или стоксов, спутник) соответствует спутник с частотой $\nu + \nu_i$ (фиолетовый, или антистоксов, спутник); здесь ν_i – одна из собственных частот колебаний молекулы. Таким образом, измеряя частоты линий в спектре КР, можно определить частоты собственных (нормальных) колебаний молекулы.

Классическая теория комбинационного рассеяния основывается на следующих физических представлениях.

1. Рассеяние света возникает вследствие вынужденных колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны. Способность молекулы приобретать дипольный момент под действием внешнего электромагнитного поля определяется её *поляризуемостью*.

2. Свет в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра рассеивается в основном электронной оболочкой молекулы; ядра атомов, образующие «остов» молекулы, смещаются незначительно.

3. Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с движением ее ядер, а именно: взаимное расположение ядер определяет внутреннее поле, в котором находится электронное облако; способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля световой волны, т.е. поляризуемость молекулы, зависит от конфигурации ядер в данный момент.

Комбинационное рассеяние света можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента колебаниями скелета молекулы.

Согласно квантовой теории, процесс КР состоит из двух связанных между собой актов – поглощения первичного фотона с энергией $h\nu$, и испускания фотона с энергией $h\nu'$ ($\nu' = \nu \pm \nu_i$), происходящее в результате взаимодействия электронов молекулы с полем падающей световой волны. Молекула, находящаяся в невозбужденном состоянии, под действием кванта с энергией $h\nu$, через промежуточное (виртуальное) электронное состояние, переходит в колебательное состояние с энергией $h\nu_i$, испуская квант $h(\nu - \nu_i)$.

Этот процесс приводит к появлению в рассеянном свете стоксовой линии с частотой $\nu - \nu_i$. Если фотон поглощается системой, в которой уже возбуждены колебания, то после рассеяния она может перейти в нулевое состояние, при этом энергия рассеянного фотона превышает энергию поглощенного. Этот процесс приводит к появлению антистоксовой линии с частотой $\nu + \nu_i$. Интенсивность стоксовых линий значительно больше, чем антистоксовых. В эксперименте настоящей работы регистрируются только стоксовы линии.

ПРАВИЛА ОТБОРА И ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ [3]

Разрешенные переходы между уровнями колебательной энергии молекулы, сопровождающиеся излучением или поглощением фотона, определяются правилами отбора. Существует правило отбора для гармонических колебаний, нарушающееся при наличии ангармоничности. Кроме того, существуют правила отбора, связанные с симметрией колебаний.

При чисто гармонических колебаниях для каждого нормального колебания возможны переходы, для которых энергия данного нормального колебания изменяется на величину одного колебательного кванта, при неизменной энергии всех других нормальных колебаний. Таким образом, переходы соответствуют частотам нормальных колебаний – основным или фундаментальным частотам.

При наличии ангармоничности это правило отбора нарушается, и становятся возможными переходы, для которых либо одно из колебательных квантовых чисел изменяется больше, чем на 1 (обертоны), либо одновременно изменяются несколько квантовых чисел (составные частоты). В спектрах КР такие переходы наблюдаются редко.

Для многоатомной молекулы, равновесная конфигурация которой обладает определенной симметрией, существуют правила отбора для колебательных переходов, различные для спектров КР и ИК. Эти правила отбора обусловлены симметрией комбинирующих колебательных состояний и симметрией тензора поляризуемости для спектров КР (вектора дипольного момента для спектров ИК). Колебания, которым соответствуют разрешенные переходы, называют активными, а колебания, которым соответствуют запрещенные переходы — неактивными.

Интенсивность линий комбинационного рассеяния света пропорциональна квадрату производной поляризуемости молекулы по колебательной координате. В спектрах КР разрешены такие переходы, при которых симметрия рассматриваемой составляющей тензора поляризуемости совпадает с симметрией данного нормального колебания. В ИК спектрах разрешены переходы, при которых симметрия составляющей вектора дипольного момента совпадает с симметрией нормального колебания. Применяя полные таблицы характеров для всех возможных у данной точечной группы типов симметрии, получаем правила отбора для спектров КР и ИК. В спектрах КР (ИК) активны те колебания, для которых в соответствующих строках таблицы характеров стоят составляющие тензора поляризуемости (вектора дипольного момента).

Также интенсивность линий в спектре КР прямо пропорциональна концентрации C вещества, поглощающего излучение, мощности P падающего излучения, и его частоте ν в четвертой степени, $I \sim |\alpha_{ik}|^2 \cdot C \cdot P \cdot \nu^4$. Благодаря этому, возможно определение концентрации вещества методом спектроскопии КР. Предварительно, необходимо построить градуировочный график – зависимость $I(C)$, при постоянстве остальных параметров записи спектров.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НИТРАТ-ИОНА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Свободный нитрат-ион в газовой фазе имеет геометрическое строение равностороннего треугольника с атомом N в центре, углы ONO $\sim 120^\circ$, длины связей N–O 1,21 Å. В кристаллах ионных нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и в их водных растворах ион NO_3^- в основном сохраняет свою форму и размеры. Свободный нитрат-ион относится к точечной группе симметрии D_{3h} . Для этой группы возможны колебания шести типов симметрии. Нитрат NO_3^- (и другие плоские молекулы типа XY_3) имеет четыре нормальных колебания (два из них дважды вырожденные) [4], описание которых представлено в табл. 18.1.

Молекула азотной кислоты имеет плоское строение и относится к точечной группе низкой симметрии C_s . Она имеет девять нормальных колебаний, каждое из которых должно проявляться в спектрах КР и ИК. Значения частот колебаний молекулы HNO_3 можно найти в статьях [5, 6]; там же даны ссылки на оригинальные работы. В спектрах комбинационного

рассеяния молекулы HNO_3 в водном растворе, или чистой жидкой азотной кислоты, наблюдаются линии не всех колебаний. Характеристика спектров КР молекулы азотной кислоты дана в табл. 18.2.

Таблица 18.1. Волновые числа фундаментальных колебаний нитрат-иона (cm^{-1}).

Мода	Симметрия колебания	Примерный тип	ИК	КР
ν_1	A_1'	$\nu_s(\text{NO})$, симм. валентное N–O	— (Запрещено правилами отбора)	1050
ν_2	A_2''	$\pi(\text{NO}_3)$, смещения N из плоскости NO_3	830	— (Запрещено правилами отбора)
ν_3	E'	$\nu_d(\text{NO})$, дважды вырожденное антисимм. валентное N–O	1390	1385
ν_4	E'	$\delta_d(\text{ONO})$ дважды вырожденное деформационное O–N–O	695	725

Таблица 18.2. Частоты фундаментальных колебаний молекулы HNO_3 в спектре КР жидкой азотной кислоты и её водных растворов.

Мода	Примерный тип	HNO_3 (жидк.) [9]	HNO_3 (водн.р-р) [7, 10, 11]
ν_1	валентное OH	~ 3400; практически не исследовали	
ν_2	антисимм. валентное NO_2	1679(w)	1673
ν_3	$\nu_s(\text{NO}_2)$ симм. валентное NO_2	1298(s)	1304
ν_4	деформационное H–O–N	не наблюдали	
ν_5	$\delta(\text{O–N–O})_{\text{scissors}}$ деформационное NO_2 (в плоскости)	677(m)	688
ν_6	$\nu(\text{HO–N})$ валентное HO– NO_2	930(s)	955
ν_7	$\delta(\text{O–N–O})_{\text{rock}}$ деформационное (HO)–(NO_2)	611(m)	640
ν_8	деформационное NO_2 (вне плоскости)	780(w)	не наблюдали
$2 \times \nu_8$	обертон колебания ν_8	1539(w)	1558
ν_9	торсионное O–H	не наблюдали	

В водных растворах нитратов и азотной кислоты характеристические линии колебаний группы NO_3 наблюдаются в диапазоне $600 - 1400 \text{ см}^{-1}$ (рис.18.1). В спектре нитрат-иона наиболее интенсивной является линия полностью симметричного валентного колебания $\text{N-O } \nu_1$; также в спектре проявляются слабые линии двух других разрешенных колебаний ν_2 и ν_3 (рис. 18.1, спектр А).

В спектре достаточно концентрированного раствора азотной кислоты, помимо линий нитрат-иона, появляются сигналы недиссоциированной молекулы HNO_3 (рис. 18.1, спектр В). Спектр представляет собой наложение линий нитрат-иона (ярко проявляется только линия ν_1 при $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$), недиссоциированной HNO_3 (хорошо видны линии ν_3 1305 см^{-1} , ν_5 688 см^{-1} , ν_6 954 см^{-1} , ν_7 638 см^{-1}), а также еще одной линии с частотой $1024 \pm 12 \text{ см}^{-1}$ [7] или 1036 см^{-1} [8], отвечающей ионной паре $\text{H}^+ \cdots \text{NO}_3^-$. Сигнал ионной пары $\text{H}^+ \cdots \text{NO}_3^-$ становится заметным при стехиометрической концентрации HNO_3 более 3 М [8]. Он не проявляется в виде отдельного пика, а накладывается на линию нитрат-иона; в результате суммарная линия оказывается несимметричной и уширенной в низкочастотной области.

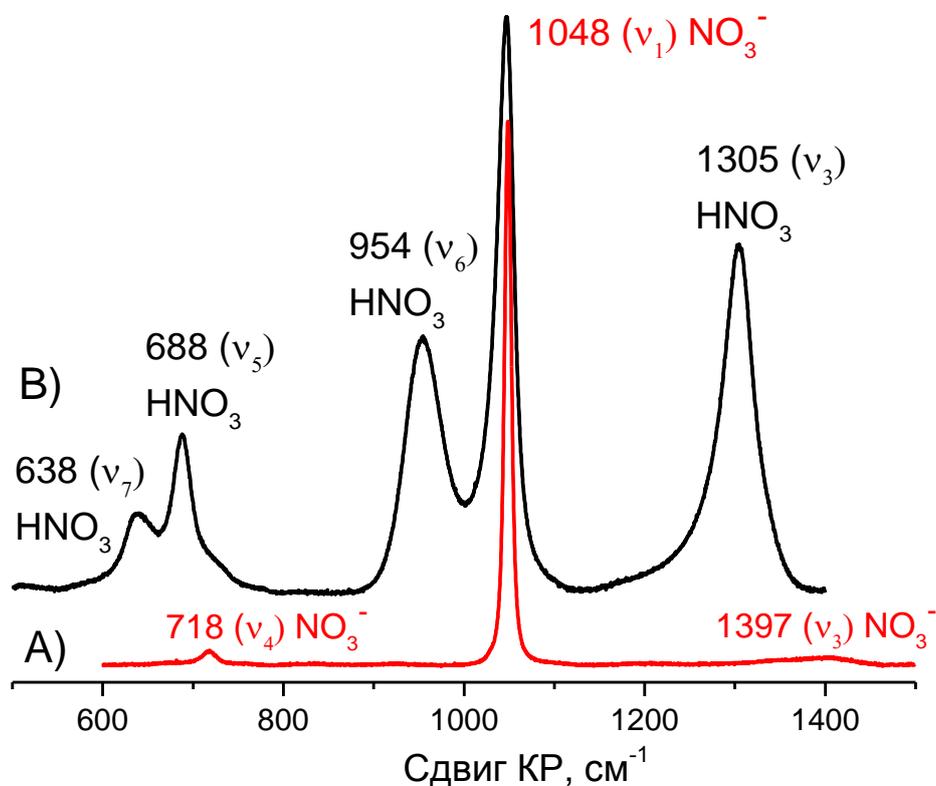


Рис.18.1. Спектры КР водных растворов $2,4 \text{ М KNO}_3$ (А) и $14,5 \text{ М}$ азотной кислоты (В).

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1) Являются ли колебания двухатомных гомоядерных молекул (напр., O₂, N₂) активными в спектрах КР и ИК? Активны ли в спектрах КР и ИК колебания двухатомных гетероядерных молекул (напр., CO, HCl)?

2) Определите абсолютные длины волн стоксовой и антистоксовой линий в спектре КР молекулярного кислорода (волновое число фундаментального перехода равно 1555 см⁻¹) при возбуждении спектра лазером с длиной волны 514,5 нм.

3) Если энергия падающего на вещество излучения совпадает с энергией перехода с основного на возбужденный уровень, то возможно возникновение люминесценции. Интенсивность люминесценции намного больше интенсивности комбинированного рассеянного излучения, поэтому наблюдение спектров КР при её наличии сильно затруднено или вообще невозможно. Предложите способы устранения люминесценции в эксперименте по наблюдению комбинационного рассеяния.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте регистрируют спектры КР водных растворов азотной кислоты и нитрата калия различной концентрации. На основе полученных спектров определяют концентрацию нитрат-иона в растворах азотной кислоты. Исходя из этих данных, рассчитывают концентрационную константу диссоциации азотной кислоты. Путём экстраполяции в область бесконечно разбавленного раствора, оценивают термодинамическую константу диссоциации.

1. Аппаратура

Спектры комбинационного рассеяния записываются на спектрометре дисперсионного типа LabRam HR 800 UV (Horiba Jobin Yvon) с дифракционной решеткой 1800 шт./мм. Для возбуждения спектров используется линия излучения гелий-неонового лазера с длиной волны 632,81 нм (мощность излучения на образце ~5 мВт). Облучение образцов и сбор рассеянного излучения осуществляется с помощью присоединенного к спектрометру оптического микроскопа Olympus BX41.

При записи спектров КР жидкостей, их помещают в специальную цилиндрическую стеклянную кювету (изогнутую пробирку), которая крепится

на столике микроскопа; при этом рабочая часть кюветы расположена горизонтально. Облучение и сбор рассеянного излучения производится через линзу с фокусным расстоянием 40 мм. Кювета должна быть расположена так, чтобы вертикальная оптическая ось, проходящая через линзу, пересекалась с горизонтальной осью симметрии цилиндрической кюветы, и расстояние от линзы до точки пересечения составляло 40 мм. Это достигается установкой столика в самое низкое положение, и соответствующим выбором положения кюветы в горизонтальной плоскости. В ходе работы, положение кюветы под микроскопом должно быть неизменным.

2. Проведение эксперимента

РЕАГЕНТЫ: кислота азотная концентрированная (по ГОСТ 4461-77, массовая доля HNO_3 ~67%); калий азотнокислый (кристаллический, по ГОСТ 4217-77); дистиллированная вода.

1) Предварительно определяют плотность и точную концентрацию концентрированной азотной кислоты.

2) Готовят по 50 – 100 мл водных растворов HNO_3 концентрации 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14-15 М, и KNO_3 концентрации 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 М. Растворы HNO_3 готовят путем разбавления концентрированной азотной кислоты: рассчитанную навеску кислоты добавляют в мерную колбу, и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления растворов KNO_3 , в мерную колбу помещают рассчитанную навеску порошка нитрата калия, и доводят до метки дистиллированной водой.

3) Записывают спектры КР приготовленных растворов. При этом рабочая часть кюветы расположена так, чтобы луч лазера проходил через горизонтальную ось симметрии кюветы; столик микроскопа установлен в самое низкое положение; при записи спектров различных образцов положение кюветы под микроскопом одно и то же.

4) Проводят первичную обработку спектров: вычитание базовой линии.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ. Концентрация нитрата пропорциональна интенсивности сигнала с максимумом при 1047 см^{-1} . В настоящей работе считается, что эта интенсивность равна *сумме площадей* пиков при 1047 и $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$. Как известно, в растворах со стехиометрической концентрацией

$\text{HNO}_3 \geq 2\text{M}$, основной пик нитрата $\nu_{\max} 1047 \text{ см}^{-1}$ деформируется из-за появления нового неразрешенного сигнала $\nu_{\max} \sim 1030 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в концентрированных растворах азотной кислоты на пик нитрата накладывается пик недиссоциированной HNO_3 $\nu_{\max} 954 \text{ см}^{-1}$. Для корректного определения площади пиков, необходимо выполнить разложение (деконволюцию) сложного спектрального контура в диапазоне $850 - 1150 \text{ см}^{-1}$ с использованием специальной программы, например, PeakFit v4.12, Origin, или Fityk.

По указанию преподавателя, возможно приближенное определение концентрации нитрата только по *высоте* сигнала с максимумом при 1047 см^{-1} . Такая процедура дает несколько искаженные результаты при стехиометрической концентрации азотной кислоты более 4 М из-за наложения пиков при ~ 1030 и 954 см^{-1} , как отмечено выше. Однако при определении термодинамической константы диссоциации HNO_3 , это искажение не очень существенно, потому что, во-первых, пик нитрата узкий и высокий, а другие пики заметно уширенные, во-вторых, при дальнейшей обработке результатов производится экстраполяция на область бесконечно разбавленного раствора.

1) В специальной программе, выполняют деконволюцию спектрального контура в диапазоне $850 - 1150 \text{ см}^{-1}$ на три составляющих пика с максимумами 1047 , ~ 1030 и 954 см^{-1} . Пики аппроксимируют с помощью функции Фойгта. Определяют площади разложенных пиков, и находят сумму площадей сигналов при 1047 и 1030 см^{-1} .

В упрощенном варианте задачи, деконволюцию не выполняют, а находят высоту пика с максимумом при 1047 см^{-1} .

2) Строят калибровочный график для определения концентрации свободного нитрат-иона: зависимость интенсивности пика с максимумом при 1047 см^{-1} от стехиометрической концентрации KNO_3 , или от стехиометрической концентрации HNO_3 . Используют данные только для разбавленных растворов HNO_3 , где молекула кислоты полностью диссоциирована (критерием полной диссоциации является строго прямолинейная зависимость интенсивности от стехиометрической концентрации). График представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. Определяют калибровочный коэффициент – угловой коэффициент графика.

3) Исходя из интенсивностей пика при 1047 см^{-1} , определяют концентрацию NO_3^- в растворах азотной кислоты.

4) Для всех растворов рассчитывают концентрационную константу диссоциации K_C азотной кислоты по формуле

$$K_C = \frac{[H^+][NO_3^-]}{[HNO_3]} = \frac{[NO_3^-]^2}{C(HNO_3) - [NO_3^-]},$$

где $[NO_3^-]$ – найденная концентрация нитрат-иона, М, $C(HNO_3^-)$ – стехиометрическая концентрация азотной кислоты, М.

Для расчета константы диссоциации можно использовать только те концентрации нитрата, которые отличаются от стехиометрической концентрации HNO_3 более чем на величину погрешности.

5) Проводят экстраполяцию зависимости концентрационной константы K_C от стехиометрической концентрации азотной кислоты $C(HNO_3^-)$ на $C(HNO_3^-) \rightarrow 0$. Находят термодинамическую константу диссоциации азотной кислоты

$$K_a = \lim_{C(HNO_3^-) \rightarrow 0} K_C$$

Экстраполяцию можно выполнить эмпирическим методом: построить зависимость логарифма $\lg(K_C)$ от $C(HNO_3^-)$, и аппроксимировать её прямой линией.² Затем с использованием стандартных методов численной обработки данных, находят коэффициенты прямолинейной зависимости

$$\lg K_C = a \times C(HNO_3^-) + b.$$

Искомая термодинамическая константа диссоциации определяется коэффициентом b

$$\lg K_a = \lim_{C(HNO_3^-) \rightarrow 0} \lg K_C = b$$

ЗАМЕЧАНИЕ. Доверительный интервал K_a можно оценить исходя из границ доверительных интервалов K_C , которые, в свою очередь, определяются погрешностями определения концентрации нитрата. Для оценки погрешности коэффициентов линейной регрессии удобно использовать результаты инструмента анализа «Регрессия» из надстройки «Анализ данных» программы

² В литературе, для определению константы диссоциации азотной кислоты методом спектроскопии КР, также применяют эмпирические способы экстраполяции зависимостей $K_C(C(HNO_3^-))$.

Microsoft Excel (в Microsoft Excel 2010, Данные → Анализ данных → Регрессия; предварительно надстройку "Анализ данных" необходимо подключить).

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать цель и краткое описание работы с указанием использованных для расчета формул, а также:

- 1) примеры спектров КР водных растворов азотной кислоты, разбавленного (видны только линии нитрата) и концентрированного (проявляются также линии недиссоциированной азотной кислоты); отнесение линий в этих спектрах;
- 2) таблицу, в которой представлены: интенсивности линии нитрата ν_1 , концентрации нитрата, концентрационные константы диссоциации азотной кислоты, в зависимости от стехиометрической концентрации азотной кислоты;
- 3) калибровочный график для определения концентрации нитрат-иона;
- 4) графики зависимостей концентрации нитрата и концентрационной константы K_C от стехиометрической концентрации азотной кислоты.
- 5) график, показывающий зависимость $\lg(K_C)$ от $C(\text{HNO}_3^-)$, прямолинейную аппроксимацию этой зависимости, а также результат экстраполяции на $C(\text{HNO}_3^-) \rightarrow 0$;
- 6) значение термодинамической константы диссоциации азотной кислоты.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Сущинский М.М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969.
2. Сущинский М.М., Комбинационное рассеяние света, in Физический энциклопедический словарь. Гл. ред. Прохоров А.М. М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 303-304.
3. Ельяшевич М.А., Атомная и молекулярная спектроскопия. 2-е изд.. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
4. Накамото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.

5. Dorofeeva O.V., Iorish V.S., Novikov V.P., Neumann D.B. NIST-JANAF Thermochemical Tables. II. Three Molecules Related to Atmospheric Chemistry: HNO₃, H₂SO₄, and H₂O₂. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, 32(2): 879-901.
6. Mélen F., Herman M. Vibrational Bands of H_xN_yO_z Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21(4): 831-881.
7. Ruas A., Pochon P., Simonin J.-P., Moisy P. Nitric acid: modeling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory. *Dalton Trans.* **2010**, 39(42): 10148-10153.
8. Irish D., Puzic O. Raman spectral study of the constitution and equilibria of nitric acid and d-nitric acid. *J. Solution Chem.* **1981**, 10(6): 377-393.
9. Lucas H., Petitot J.-P. High Pressure Raman Spectroscopy of Nitric Acid. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103(45): 8952-8958.
10. Minogue N., Riordan E., Sodeau J.R. Raman Spectroscopy as a Probe of Low-Temperature Ionic Speciation in Nitric and Sulfuric Acid Stratospheric Mimic Systems. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107(22): 4436-4444.
11. Ratcliffe C.I., Irish D.E. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. VII. Raman spectra and dissociation of nitric acid. *Can. J. Chem.* **1985**, 63(12): 3521-3525.