

## ĆWICZENIE 2

### STAŁA RÓWNOWAGI. MIARECZKOWANIE PEHAMETRYCZNE. ROZTWORY BUFOROWE

Cel ćwiczeni: Wyznaczenie krzywej miareczkowania alkacymetrycznego dla słabych elektrolitów. Metody wyznaczania stałych kwasowych. Tworzenie się i stałość pH mieszanin buforowych.

Zakres materiału: Roztwory buforowe. Zmiany pH w procesach zobojętniania. Podstawy analizy miareczkowej.

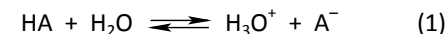
Literatura: . Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna”, Tom I, Rozdz. 3.4, 3.7; L. Jones, P. Atkins, „Chemia ogólna”, PWN, Warszawa 2004, Rozdz. 16.4 –16.10, str. 745 – 767. M. J. Sienko, R. A. Plane, „Chemia. Podstawy i własności”, WNT Warszawa 1980; rozdz. 12.4.; 12.5.

#### WSTĘP TEORETYCZNY:

Metoda miareczkowania pehametrycznego (potencjometryczna) polega na dodawaniu roztworu zasady lub kwasu o znanym stężeniu (tytranta) do roztworu badanego kwasu lub zasady (badanego elektrolitu) i mierzeniu wartości pH po każdej dodanej porcji tytranta. Na podstawie zbioru danych z tak przeprowadzonego miareczkowania wykreśla się krzywą miareczkowania, tj. zależność wartości pH od ilości dodanego tytranta. Tak zwany **punkt równoważnikowy (PR)** odpowiada etapowi, w którym zmieszano stechiometryczne ilości kwasu i zasady. W pobliżu tego punktu (**PR**) krzywa  $\text{pH} = f(V_{\text{tytranta}})$  wykazuje charakterystyczny skok, tj. znaczną zmianę wartości pH spowodowaną niewielką zmianą objętości dodanego tytranta. Przyjmuje się, że **punkt równoważnikowy (PR)** znajduje się w połowie skoku krzywej miareczkowania. Znając objętość zużytego tytranta (wynikającą z położenia **PR** na krzywej miareczkowania) oraz jego stężenie można łatwo obliczyć liczbę moli miareczkowanego elektrolitu obecną w badanym roztworze. Znając z kolei wyjściową objętość ( $V_0$ ) badanego roztworu elektrolitu, można wyznaczyć jego stężenie  $c_0$ .

Krzywa miareczkowania może służyć również do wyznaczenia wartości stałej dysocjacji kwasu lub zasady, a ściślej mówiąc, stałej równowagi reakcji przeniesienia protonu z cząsteczki kwasu na cząsteczkę wody ( $K_a$ ) lub z cząsteczki

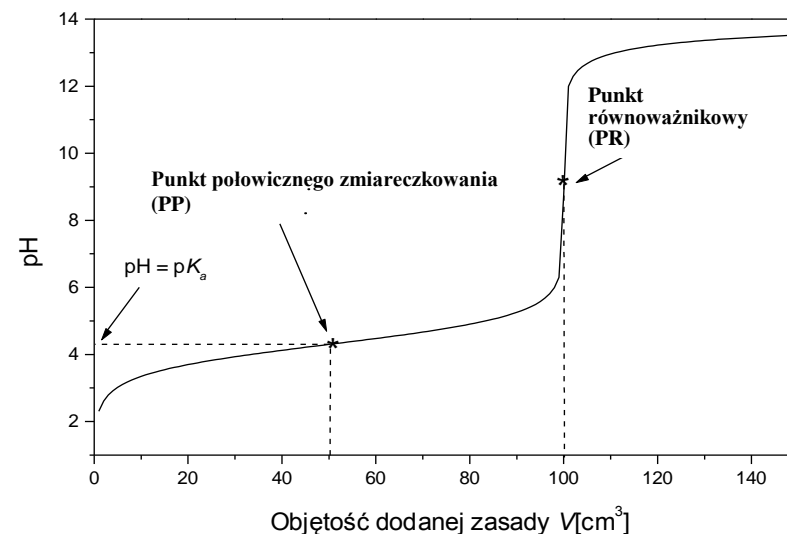
wody na cząsteczkę zasady ( $K_b$ ). Rozważmy to dla przypadku stałej dysocjacji słabego kwasu HA, dla którego równowaga przeniesienia protonu ma postać:



Stała równowagi  $K_a$  dla tej reakcji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

zawiera równowagowe stężenia jonów i cząsteczek biorących udział w tej równowadze.



Przykładowa krzywa miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą

Po przekształceniu:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Ponieważ  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , możemy powyższe wyrażenie doprowadzić do postaci:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

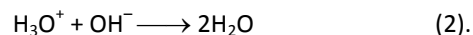
lub:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

gdzie  $pK_a = -\log K_a$ .

Jeśli stężenia równowagowe kwasu HA i sprzężonej z nim zasady  $A^-$  są równe, czyli  $[HA] = [A^-]$ , to  $pH = pK_a$ , gdyż stosunek tych stężeń  $[HA]/[A^-] = 1$ , i stąd  $\log ([HA]/[A^-]) = 0$ .

W trakcie miareczkowania kwasu mocną zasadą dokonujemy zmiany stosunku stężeń równowagowych kwasu HA i sprzężonej z nim zasady  $A^-$  przez przesuwanie położenia równowagi (1) w prawo w wyniku wiązania jonów  $H_3O^+$  w reakcji zobojętnienia:



Wartości stężeń równowagowych form HA i  $A^-$  w miareczkowanym roztworze zrównają się, jeśli dodamy zasadę w ilości **stanowiącej dokładnie połowę** liczby moli miareczkowanego kwasu, co odpowiada tzw. **Punktowi połowicznego zmiareczkowania (PP)** roztworu. Punkt ten odpowiada objętości titranta równej dokładnie połowie objętości zużytej w punkcie równoważnikowym (PR). Wartość pH w punkcie połowicznego zmiareczkowania (PP) jest równa wartości  $pK_a$  badanego kwasu.

W przypadku miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem analogiczne rozważania prowadzą do wniosku, że wartość pH w PP jest równa  **$pK_a$  dla kwasu sprzężonego z tą zasadą**. Wartość  **$pK_b$**  obliczamy, odejmując pH w PP od 14.

## WYKONANIE ĆWICZENIA:

### 1. Wyznaczanie krzywej miareczkowania – oznaczanie stężenia kwasu lub zasady i stałej dysocjacji

Do zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> pobrać, z biurety wskazanej przez prowadzącego, **dokładnie** 25 cm<sup>3</sup> **wyjściowego** roztworu badanego elektrolitu. Dodać tyle wody destylowanej, aby sumaryczna objętość roztworu wyniosła ok. 75 cm<sup>3</sup>. Wodę dodajemy celu zwiększenia objętości mierzonego roztworu i uzyskania odpowiedniego zanurzenia elektrody. **Czy po rozcieńczeniu wodą zmieniła się liczba moli badanego elektrolitu?**

Zlewkę umieścić na stoliku mieszadła magnetycznego podłączonego do sieci przez autotransformator.

Na dnie zlewki umieścić serce mieszadła i, regulując napięcie na autotransformatorze, dobrać taką szybkość obrotów, aby mieszadło wirowało w płaszczyźnie dna zlewki, **bez podskakiwania**.

Ostrożnie zanurzyć koniec elektrody kombinowanej, podłączonej do pehametru, w roztworze badanego elektrolitu. Elektroda powinna być umieszczona w ten sposób, aby dolny koniec jej osłony dzieliła od dna naczynia odległość ok. 1 cm, a od poziomu roztworu – 4 cm. Zestaw umieścić pod wylotem biurety przepłukanej uprzednio i napełnionej roztworem titranta (kwasu lub zasady o znanym stężeniu). **Upewnić się, że część biurety poniżej kurka wypełniona jest roztworem.**

Zmierzyć pH roztworu badanego elektrolitu w punkcie początkowym. Włączyć mieszanie i dodawać porcje po 0,5 cm<sup>3</sup> z biurety notując objętość dodanego roztworu titranta oraz wartość pH roztworu w zlewce po dodaniu każdej porcji. Miareczkowanie prowadzić do momentu, gdy zmiany pH powodowane dodawaniem kolejnych porcji roztworu z biurety będą już nieznaczne.

Na papierze milimetrym wykreślić zależność pH od objętości dodanej zasady lub kwasu (krzywą miareczkowania). Wyznaczyć punkt równoważnikowy (PR) i punkt połowicznego zmiareczkowania (PP). Na podstawie wartości objętości roztworu titranta w PR ( $V_{PR}$ ) oraz objętości wyjściowego roztworu badanego kwasu lub zasady ( $V_o$ ) obliczyć wyjściowe stężenie roztworu badanego elektrolitu  $c_o$ . Z krzywej miareczkowania odczytać

wartość pH w PP, czyli wartość  $pK_a$  badanego kwasu lub kwasu sprzężonego z badaną zasadą.

## 2. Wyznaczanie wartości stałej dysocjacji kwasowej metodą połowicznego zmiareczkowania.

Do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> nalać ok. 20 cm<sup>3</sup> elektrolitu (tego samego, co w ćw. 1) i dodać cylindrem miarowym 100 cm<sup>3</sup> wody. Uzyskany roztwór podzielić na dwie równe objętości za pomocą cylindra miarowego.

Do jednej objętości elektrolitu, umieszczonej w kolbce stożkowej, dodać 2-3 krople fenoloftaleiny, a następnie dodawać z biurety 0,1 M roztwór odpowiedniego titranta, aż do uzyskania trwałego zabarwienia wskaźnika lub do zaniku zabarwienia. Do tak przygotowanego roztworu dodać drugą objętość roztworu badanego elektrolitu.

**Po zmieszaniu obu objętości uzyskuje się roztwór połowicznie zmiareczkowany (do elektrolitu została dodana tylko połowa stechiometrycznej ilości odpowiedniego titranta).**

Wykonać pomiar pH dla końcowego roztworu. Zmierzona wartość pH jest równa  $pK_a$  badanego kwasu lub kwasu sprzężonego z badaną zasadą.

**Uwaga:** Roztwór zachować do dalszych doświadczeń.

## 3. Potencjometryczne badanie stałości pH roztworu buforowego

Roztwór, uzyskany w doświadczeniu 2 w wyniku zmieszania zobojętnionej i niezobojętnionej porcji elektrolitu, jest mieszaniną równej liczby moli słabego kwasu i zasady sprzężonej z tym kwasem i może być używany jako **roztwór buforowy**.

Przygotować dwie porcje po ok. 30 cm<sup>3</sup> roztworu z doświadczenia 2. Do jednej z nich dodać 5 kropeł 0,1 M roztworu HCl, a do drugiej 5 kropeł 0,1 M roztworu NaOH i wykonać pomiar pH obu roztworów pH-metrem.

Dla 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej zmierzyć wartość pH, a następnie dodać 5 kropeł 0,1 M roztworu HCl i oznaczyć ponownie pH. Podobny eksperyment wykonać dla innej porcji wody destylowanej dodając do niej 5 kropeł 0,1 M roztworu NaOH. W innej zlewce przygotować roztwór składający się z 10 cm<sup>3</sup>

roztworu z doświadczenia 2 i 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Oznaczyć wartość pH uzyskanego roztworu.

Napisać jonowe równania reakcji zachodzących podczas dodawania do roztworu buforowego: a) roztworu HCl, b) roztworu NaOH.