

ĆWICZENIE 4

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.

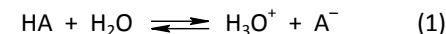
Literatura: . Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna”, Tom I, Rozdz. 3.4, 3.7; L. Jones, P. Atkins, „Chemia ogólna”, PWN, Warszawa 2004, Rozdz. 16.4 –16.10, str. 745 – 767. M. J. Sienko, R. A. Plane, „Chemia. Podstawy i własności”, WNT Warszawa 1980; rozdz. 12.4.; 12.5.

WSTĘP TEORETYCZNY:

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

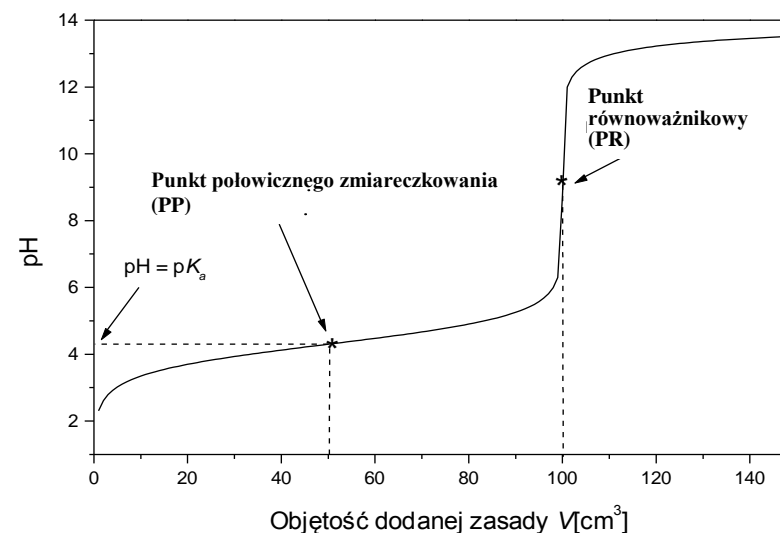
wody na cząsteczkę zasady (K_b). Rozważmy to dla przypadku stałej dysocjacji słabego kwasu HA, dla którego równowaga przeniesienia protonu ma postać:



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:

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

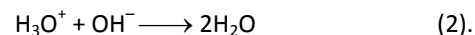
lub:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

gdzie $\text{p}K_a = -\log K_a$.

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

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 $\text{p}K_a$ badanego kwasu.

W przypadku miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem analogiczne rozważania prowadzą do wniosku, że wartość pH w PP jest równa **$\text{p}K_a$ dla kwasu sprzężonego z tą zasadą**. Wartość **$\text{p}K_b$** 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 cm³ pobrać, z biurety wskazanej przez prowadzącego, **dokładnie** 25 cm³ **wyjściowego** roztworu badanego elektrolitu. Dodać tyle wody destylowanej, aby sumaryczna objętość roztworu wyniosła ok. 75 cm³. Wodę dodajemy celu zwiększenia objętości mierzonego roztworu i uzyskania odpowiedniego zanurzenia elektrody. **Czy po rozcieńczeniu wodą zmieniła się liczba moli badanego elektrolitu?**

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 cm³ 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 milimetrowym 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 $\text{p}K_a$ badanego kwasu lub kwasu sprzężonego z badaną zasadą.

2. Wyznaczanie wartości stałej dysocjacji kwasowej metodą połowicznego zmiareczkowania.

Do zlewki o pojemności 250 cm³ nalać ok. 20 cm³ elektrolitu (tego samego, co w ćw. 1) i dodać cylindrem miarowym 100 cm³ 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 cm³ 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 cm³ 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 cm³ roztworu z doświadczenia 2 i 20 cm³ wody destylowanej. Oznaczyć wartość pH uzyskanego roztworu.