

Wyznaczanie stałej dysocjacji kwasu mlekowego metodą potencjometryczną

ćwiczenie nr 12

opiekun ćwiczenia: dr K. Kubalczyk

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Definicja kwasów i zasad.
2. Równowagi kwasowo-zasadowe.
3. Rola rozpuszczalnika w procesie dysocjacji.
4. Pomiar pH roztworu.
5. Budowa i zasada działania elektrod odwracalnych względem jonów wodorowych oraz elektrod odniesienia.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H. *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Libuś W., Libuś Z., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1975.
3. Praca zbiorowa pod red. Bielańskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
4. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
5. Sobczyk L., Kisza A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1981.
6. Kisza A., *Elektrochemia I*, WNT, Warszawa 2000.
7. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
8. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, t. 3, PWN, Warszawa 1987.

Opracowanie ćwiczenia: dr A. Piekarska

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej dysocjacji kwasu mlekowego metodą potencjometryczną

Układ pomiarowy

Do pomiaru pH badanego roztworu stosowany jest pehametr typu N 5170E, zaopatrzony w elektrodę kombinowaną typu OSH-10-00 oraz czujnik temperatury.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

kwas mlekowy ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), NaOH ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$), bufor ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) o $\text{pH} = 3,00 \pm 0,05$,

biureta automatyczna, 2 zlewki (100 cm^3) i (150 cm^3), mieszadło magnetyczne, pipeta (25 cm^3), gruszka gumowa, tryskawka z wodą destylowaną.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

1. Włączyć pehametr do sieci.
2. Zlewkę o pojemności 100 cm^3 napełnić roztworem buforowym o wartości $\text{pH} = 3$.
3. Elektrodę pomiarową wyjąć ze zlewki z wodą destylowaną, osuszyć za pomocą bibuły, a następnie zanurzyć w zlewce z buforem.
4. Uruchomić pehametr wyłącznikiem znajdującym się na prawej bocznej ścianie przyrządu. Ustawić przełącznik zakresu pomiarowego na pomiar $\text{pH} 0\text{--}14$.
5. Pokrętkiem *kalibracja* ustawić na skali przyrządu wartość pH odpowiadającą wartości pH roztworu buforowego, czyli $\text{pH} = 3$.
6. Do zlewki o pojemności 150 cm^3 odmierzyć dokładnie za pomocą pipety 75 cm^3 roztworu kwasu mlekowego o stężeniu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.
7. Przenieść elektrodę pomiarową do zlewki z roztworem kwasu mlekowego.

Miareczkowanie wstępne

8. Wykonać miareczkowanie wstępne badanego roztworu. W tym celu roztwór kwasu mlekowego miareczkować roztworem NaOH o stężeniu $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, dodając każdorazowo po $1,0 \text{ cm}^3$ zasady. Po dokładnym wymieszaniu roztworu odczytać wartość jego pH na skali pehametru. Miareczkowanie zakończyć, gdy pH roztworu osiągnie wartość $11,5$. Na podstawie uzyskanych danych lub wykonanego odręcznie wykresu, ocenić zakres pH w pobliżu punktu równoważnikowego.

Miareczkowanie dokładne

- Miareczkowanie kwasu wykonać ponownie w taki sposób, aby uzyskać duże zagęszczenie pomiarów na łukach krzywej miareczkowania oraz w pobliżu punktu równoważnikowego. W tym celu roztwór NaOH należy początkowo dodawać po $0,5\text{cm}^3$, a w pobliżu punktu końcowego miareczkowania po $0,1\text{cm}^3$.
- Po zakończeniu ćwiczenia przemywać elektrodę wodą destylowaną aż do osiągnięcia wartości $\text{pH} = 7$, a następnie umieścić ją w zlewce z wodą destylowaną.

Tabela wyników

V_{NaOH} [cm^3]	pH	ΔpH	ΔV [cm^3]	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ [cm^{-3}]
0				
0,5				
1				
1,5				

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

Metoda graficzna uzyskania stałej dysocjacji kwasu mlekowego ($\text{p}K'_a$)_{graf}

- Sporządzić wykres zależności $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ – krzywa całkowita.
- Wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania metodą pierwszej pochodnej, tzn. wykreślić funkcję $\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V_{\text{NaOH}})$ (krzywa różniczkowa). Wykres sporządzić w zakresie $9\text{--}16\text{ cm}^3$ dodawanej zasady.

Otrzymane wartości pochodnych $\Delta\text{pH}/\Delta V$ odkłada się w funkcji objętości **w środku odcinka** osi V odpowiadającego dodanej porcji odczynnika.

- Odczytać dokładną wartość objętości zasady NaOH, która odpowiada maksimum na krzywej różniczkowej. Maksimum krzywej $\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V)$ rzutowane na oś odciętych wyznacza objętość odczynnika (NaOH) odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania. Obliczyć rzeczywiste stężenie kwasu mlekowego wziętego do miareczkowania ($c_{0\text{HA}}$).
- Odczytać z wykresu $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ wartość pH roztworu kwasu, gdy został on w połowie zmiareczkowany ($c_{\text{HA}} \cong c_{\text{A}^-}$). W tych warunkach równanie Hendersona–Hasselbalcha, w którym $\text{p}K'_a$ oznacza stałą dysocjacji słabego kwasu, c_{HA} – stężenie kwasu w roztworze po dodaniu określonej ilości zasady, c_{A^-} – stężenie sprzężonej z kwasem zasady:

$$pK'_a = \text{pH} + \lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad (1)$$

przyjmuje postać: $pK'_a = \text{pH}$ a tym samym odczytana przez nas wartość pH jest równa poszukiwanej wartości $(pK'_a)_{\text{graf}}$.

Obliczanie stałej dysocjacji kwasu mlekowego na podstawie krzywej miareczkowania

1. Korzystając ze wzoru Hendersona–Hasselbalcha (1) obliczyć pK'_a kwasu mlekowego dla poszczególnych pomiarów. Do obliczeń należy brać pod uwagę wartości pH z początkowego zakresu miareczkowania (obszar prostoliniowy). Wyznaczyć wartość średnią $\overline{pK'_a}$.

2. Obliczyć średni błąd kwadratowy średniej wartości $\overline{pK'_a}$ wg wzoru:

$$S_{pK'_a} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n(n-1)}}$$

gdzie: $v_i = pK'_a - \overline{pK'_a}$, n – liczba pomiarów.

3. Porównać uzyskane dwiema metodami wartości pK'_a kwasu mlekowego $(pK'_a)_{\text{graf}}$ i $(pK'_a)_{\text{num}}$ z wartością literaturową $(pK'_a)_{\text{lit}}$. Zinterpretować otrzymane wyniki.
4. Do sprawozdania dołączyć wykresy wykonane na papierze milimetrowym.

Tabela wyników obliczeń

Objętość dodanego NaOH [cm ³]	pH	Stężenie kwasu c_{HA} [mol dm ⁻³]	Stężenie zasady c_{A^-} [mol dm ⁻³]	pK'_a	$\overline{pK'_a}$	v_i	v_i^2	$S_{pK'_a}$
0,5								
1								
1,5								
.								

Zestawienie wartości stałych kwasowych kwasu mlekowego

$(pK'_a)_{\text{graf}}$	$\overline{pK'_a}$	$(pK'_a)_{\text{lit}}$

Pomiar pH

Pomiaru wartości pH (zgodnie z definicją $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$) dokonuje się poprzez wyznaczenie aktywności jonów wodorowych znajdujących się w roztworze. Aktywność H_3O^+ można uzyskać na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z *elektrody odwracalnej względem jonów wodorowych* oraz *elektrody odniesienia*. Do elektrod odwracalnych względem jonów wodorowych należą następujące elektrody: wodorowa ($\text{H}^+/\text{H}_2, 1\text{bar}, \text{Pt}$), antymonowa ($\text{H}^+/\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}$) oraz chinhydronowa ($\text{H}^+/\text{Q}, \text{QH}_2/\text{Pt}$). Potencjał każdej z nich opisuje taka sama zależność:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Wartości potencjałów poszczególnych elektrod różnią się jednak między sobą z powodu różnych wartości potencjałów standardowych E^0 . Potencjał standardowy elektrody wodorowej jest równy zero, podczas gdy elektrody antymonowej i chinhydronowej przybierają określone wartości charakterystyczne dla każdej z nich.

Jako elektrody odniesienia zwykle używa się elektrody II rodzaju odwracalnej względem anionu. Zazwyczaj są to elektrody kalomelowa ($\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$) lub chlorosrebrowa ($\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$), których potencjały w danych warunkach ciśnienia i temperatury zależą wyłącznie od aktywności jonów chlorkowych obecnych w roztworze. W celu uzyskania stałej wartości potencjału elektrody odniesienia w danych warunkach, niezależnej od stężenia jonów chlorkowych stosuje się elektrody nasycone, w których stężenie jonów chlorkowych zależy wyłącznie od rozpuszczalności elektrolitu w danej temperaturze.

Siła elektromotoryczna ogniwa zbudowanego z elektrody odwracalnej względem jonów wodorowych i elektrody odniesienia o stałym i znanym potencjale pozwala obliczyć pH roztworu. Na przykład, znając SEM ogniwa zbudowanego z elektrody wodorowej i nasyconej elektrody kalomelowej można obliczyć pH roztworu z równania:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2444}{0,0591}$$

gdzie: 0,2444V – wartość potencjału nasyconej elektrody kalomelowej, 0,0591 – wartość ilorazu $2,303RT/F$ w temperaturze 298K.

Każda z wyżej przedstawionych elektrod odwracalnych względem jonów wodorowych ma pewne ograniczenia. Elektrody wodorowej nie można używać w roztworach zawierających substancje dezaktywujące powierzchnię platyny, zaś elektrody chinhydronowej w roztworach o $\text{pH} > 8$. W praktyce, zamiast wymienionych wyżej elektrod stosuje się *elektrodę szklaną*. Elektroda szklana nie jest elektrodą odwracalną względem jonów wodorowych, chociaż doświadczalnie stwierdzono, że zachowuje się tak, jak omówione wyżej elektrody tego typu. Stanowi ją rurka szklana zakończona cienkościenną banieczką wykonaną ze specjalnego szkła o ściśle określonym składzie chemicznym. Banieczka wypełniona jest roztworem o stałej wartości pH, zawierającym jony Cl^- (np. HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). W roztworze tym umieszczona jest elektroda chlorosrebrna, która spełnia tutaj tylko rolę niepolaryzowalnego kontaktu elektrycznego. Banieczka szklana stanowi membranę, która oddziela badany roztwór o nieznanym pH od wewnętrznego roztworu, o stałej wartości pH. Reakcja elektrody szklanej na zmianę aktywności jonów wodorowych jest wynikiem złożonego procesu zachodzącego pomiędzy powierzchnią membrany, a roztworami po obu jej stronach. Potencjał elektrody szklanej zależy od stosunku stężenia jonów wodorowych w roztworze wewnętrznym i zewnętrznym. Jak wcześniej wspomniano, wewnątrz banieczki utrzymywane jest stałe stężenie jonów wodorowych, zatem potencjał elektrody zależy od aktywności jonów wodorowych znajdujących się w roztworze zewnętrznym, w którym elektroda jest zanurzona. Zależność tę wyznacza się przez kalibrację elektrody w roztworach buforowych o znanej wartości pH. Przyjmuje się, że potencjał elektrody szklanej jest równy zero ($E = 0$), gdy pH roztworu jest równe 7. Często elektrodę szklaną łączy się z elektrodą chlorosrebrną jako elektrodą odniesienia w jednej obudowie. Elektroda taka nosi nazwę elektrody kombinowanej, chociaż faktycznie jest ogniwem pomiarowym, przeznaczonym do pomiarów pH roztworów wodnych. Siłą elektromotoryczną ogniwa, którego jedną z elektrod jest elektroda szklana mierzy się przy pomocy mikrowoltomierzy, które ze względu na bardzo duży opór banieczki szklanej muszą zawierać układy wzmacniające. Przyrządy takie nazwane zostały *pehametrami* i dają możliwość odczytu zarówno SEM, jak i pH. Wartość pH roztworu można bezpośrednio odczytać ze skali pehametru po uprzedniej kalibracji elektrody.