

Gyengesavak disszociációs állandójának meghatározása potenciometriás titrálással

1. Bevezetés

a) A titrálási görbe egyenlete

Egy egybázisú AH gyengesavat titrálva NaOH mérőoldattal a titrálás bármely pontjában teljesül az elektroneutralitás elve, azaz a rendszerben lévő pozitív ill. negatív töltések száma megegyezik:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (14.1)$$

Ha a vizsgált sav analitikai koncentrációja C_s , disszociációs állandója K , akkor az $[\text{A}^-]$ anionos forma koncentrációja (a disszociációs állandó definíciója alapján) a következő képpen számítható:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_s K}{K + [\text{H}^+]}$$

A nátriumion koncentráció minden pontban számítható a hozzáadott lúg (C_L) koncentrációjából a hígítás figyelembevételével:

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_L V}{V + V_0}$$

ahol V_0 a minta kezdeti, V a hozzáadott lúg mérőoldat térfogatát jelenti.

Ez utóbbi két egyenletet (14.1)-be helyettesítve - továbbá felhasználva, hogy a víz ionszorzat (K_w) segítségével a hidroxidionok koncentrációja a titrálás bármely pontjában kiszámítható ($[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$) - a következő összefüggést nyerjük:

$$\frac{C_L V}{V_0 + V} + [\text{H}^+] = \frac{K}{K + [\text{H}^+]} C_s \frac{V_0}{V_0 + V} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (14.2)$$

Tetszőleges számú és bázisú savat ill. bázist tartalmazó oldat titrálási görbéjének egyenlete az elektroneutralitás elvét felhasználva az előbbi megfontolások alapján levezethető.

b) A disszociációs állandó meghatározása

A titrálási görbét leíró (14.2) egyenletet rendezzük át a következő alakba:

$$\frac{C_L V - \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right) (V_0 + V)}{C_s V_0} = \frac{K}{K + [\text{H}^+]}$$

A baloldali tagot a továbbiakban Y -nal jelölve átrendezés után a következő formula nyerhető:

$$\frac{Y}{1 - Y} = \frac{K}{[\text{H}^+]} \quad (14.3)$$

logaritmizálva:

$$\log \frac{Y}{1 - Y} = \log K - \log [\text{H}^+] \quad (14.4)$$

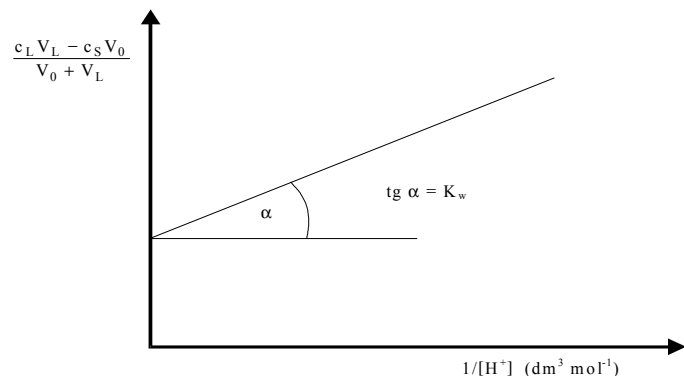
A fenti két egyenletből látható, hogy a disszociációs állandó meghatározását ebben az egyszerű esetben egyenes illesztésére vezethetjük vissza. (14.3) egyenlet alapján ugyanis a baloldalt $1/[\text{H}^+]$ függvényében ábrázolva 0-án átmenő egyenest kapunk, melynek meredeksége K értékét adja. Az (14.4) egyenlet baloldali kifejezését a pH függvényében ábrázolva egységnyi meredekségű egyenes adódik, mely az y -tengelyt $\log(K)$ -nál metszi.

A baloldali kifejezésben a víz ionszorzat (K_w) kivételével minden más mennyiség ismert, ha ismerjük a titrált sav analitikai koncentrációját. A víz ionszorzat - csakúgy, mint a disszociációs állandó - függ a hőmérséklettől és a közeg ionerősségétől is. Így ha nem áll rendelkezésünkre az adott körülményekre érvényes érték, ezt külön méréssel kell meghatározunk. Ezt egy erős sav-erős bázis titrálás ekvivalenciapontját követő mérési pontok kiértékelésével tehetjük meg. Mivel az erős savat teljesen disszociálnak tekintjük, (14.2) egyenletben szereplő, a disszociációs állandót tartalmazó $K/(K + [\text{H}^+])$ hányados 1. Ezt felhasználva a (14.2) egyenlet átrendezése után a következő kifejezéshez jutunk:

$$\frac{C_L V - C_s V_0}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (14.5)$$

Amennyiben $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$ (pH=9 fölött), a jobboldalon $K_w/[\text{H}^+]$ -val számolhatunk, így a baloldalt ábrázolva $1/[\text{H}^+]$ függvényében egyeneshez jutunk, melynek meredeksége éppen a keresett víz ionszorzat (14.1. ábra).

A pK értékét az oldat ionerőssége befolyásolja. Ennek vizsgálatához a gyakorlaton 3M NaCl oldatban is elvégezzük a titrálásokat.



14.1. ábra. A vízionoszorzat meghatározása grafikus módszerrel

2. A gyakorlat kivitelezése

Kalibrálja be a pH-mérőt pH=4 és pH=10 hitelesítő oldatokra. (leírását lásd a gyakorlat végén!)

Faktorozza meg a kiadott 0.1 M koncentrációjú NaOH oldatot 0.1M-os faktorozott HCl oldat segítségével. Ennek végrehajtása a vízionoszorzat meghatározásánál leírtak szerint történik, azonban az ekvivalenciapontig fogyó titrálószer mennyiségéből számítható ki a NaOH faktora. (lehetséges a két mérése egyszerre történő elvégzése is!)

A gyakorlatvezető által kijelölt ismeretlen gyengesav ismert koncentrációjú oldatából pipettázzon 10 cm³-t egy titrálóedénybe. Az edénybe helyezze bele a kombinált üvegelektrodát és kapcsolja be a mágneses keverőt. Bürettából 0.5 cm³-enként adagolja a 0.1 M NaOH mérőoldatot, és az egyensúly beállása után (kb. 30 sec) olvassa le a pH értékét. A titrálást az ekvivalencia pontot követő 5-7 adagolás után fejezze be. Mossa ki többször a titrálóedényt bidesztillált vízzel, és szárítsa ki.

Végezze el a mérést nagyobb ionerősségű oldatban is úgy, hogy azonos koncentrációjú gyengesavban 3M NaCl van oldva.

Ezután a vízionoszorzat meghatározása céljából pipettázzon 10 cm³ 0.1 M faktorozott HCl oldatot a titrálóedénybe. Titrálja meg a savat a NaOH oldattal, az ekvivalencia pont után

- és pH=9-től kezdődően - még legalább 8-12 mérési pontot vegyen fel a számolás pontosságának növelése érdekében.

Határozza meg a vízionoszorzat értékét 3M NaCl oldatban is!

3. A mérési eredmények kiértékelése

Az erős sav - erős bázis titrálás eredményeit foglalja táblázatba:

Kiindulási oldatok és adatok:

NaOH koncentráció:

NaOH faktora:

kiindulási térfogat:

HCl koncentráció:

HCl faktora:

Mérési eredmények kiértékelő táblázata

V cm ³	V ₀ +V cm ³	pH	[H ⁺] mól dm ⁻³	1/[H ⁺] dm ³ mol ⁻¹	(C _L V-C _S V ₀)/(V ₀ +V) mol dm ⁻³
0					
0.5					
...					

Határozza meg grafikusán a vízionoszorzat (K_w) értékét, és ábrázolja az erős sav - erős bázis titrálási görbét kis és nagy ionerősségű oldatban is!

A vízionoszorzat birtokában készítsen táblázatot a gyengesav mérési eredményei alapján az alábbi értékekről:

Kiindulási oldatok és adatok:

gyengesav neve:

koncentrációja:

kiindulási térfogat:

titrálószer neve:

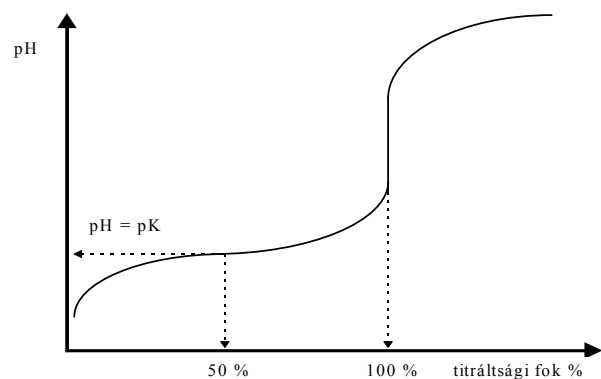
koncentrációja:

Mérési eredmények kiértékelő táblázata

V cm ³	V ₀ +V cm ³	pH	[H ⁺] mól dm ⁻³	1/[H ⁺] dm ³ mol ⁻¹	Y	Y/(1-Y)	lg(Y/(1-Y)).
0							
0.5							
...							

Határozza meg a disszociációs állandó értékét az (14.3) egyenlet valamint az (14.4) egyenlet felhasználásával is. Ábrázolja a gyengésav titrálási görbét. Az ekvivalenciapontig fogyott mérőoldat térfogatát 100%-nak tekintve az 50%-os titráltsági foknak megfelelő pH értéket hasonlítsa össze a számított disszociációs állandókkal!

Hasonlítsa össze kis és nagy ionerősségű oldatokban kapott eredményeket!

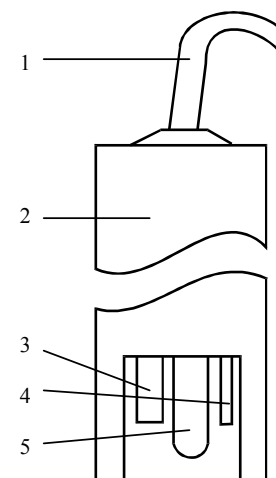


14.2. ábra. Gyengésav titrálási görbéje a titráltsági fok függvényében

Melléklet

WTW - számítógépezérelt pH-mérő

A WTW számítógépezérelt, hordozható pH-mérő lehetővé teszi laboratóriumi, ipari minták pH-jának mérését ill. ellenőrzését 0.01 pH pontossággal. A beépített elektronika kétpontos hitelesítést tesz lehetővé, mely a mérések széles pH tartományban való pontos elvégzését teszi lehetővé. A mérés pontosságának növelése érdekében az elektródába épített hőmérséklet mérő és a beépített számítógép a mért pH értéket a minta hőmérsékletére korrigálja.



F9.1 ábra A WTW pH-mérő kombinált elektródjának felépítése: 1 - elektromos elvezetés, 2 - elektródház, 3 - referencia elektród, 4 - hőmérő, 5 - üvegelektrod

A készülék használata

Az ON/OFF gombbal kapcsoljuk be a készüléket. Rövid önkontroll után a műszer kijelzőjén az utolsónak mért pH értéket mutatja. A bekapcsolás után csatlakoztassuk az elektród és a hőmérő dugóját a készülék hátoldalán elhelyezett hüvelyekbe. A műszer kalibrálása két hitelesítő oldat segítségével történik.

Kalibrálás

1. A CAL gomb benyomásakor a kijelzőn "Ct1" jelzés látható. (Amennyiben nem ez a felirat olvasható a kijelzőn, a CAL nyomógombot addig tartjuk lenyomva, míg ez meg nem jelenik.)
2. A desztillált vízzel leöblített elektródot először a pH =10.00 kalibráló oldatba merítjük. RUN/ENTER billentyűvel indítjuk a kalibrálást és addig várunk, míg a kijelzőn a "Ct2" meg nem jelenik. (A kalibrálás közben a készülék kijelzőjén az "AR" felirat villog, míg az elektród potenciálja időben tovább már nem változik).
3. Ezután leöblítjük desztillált vízzel az elektródot, felületét papírvattával óvatosan leitatjuk, majd a pH=4.00 hitelesítő oldatba merítjük. Az ENTER gomb benyomásával folytatjuk a kalibrálást. (Ha a kalibrálás végén a kijelzőn az "E3" felirat jelenik meg, újra kell kezdenünk a kalibrálást.)
4. Amikor az AR jel már nem villog, megjelenik az elektród válaszgörbéjének meredeksége mV/pH egységben kifejezve. Ekkor ENTER gomb kétszeri lenyomása a pH lesz látható a kijelzőn.
5. A kalibráció végezetével öblítsük le desztillált vízzel a kombinált elektródot.

A kalibrált műszerrel a mérést a következőképpen végezzük: az elektródot a mérendő oldatba merítjük, majd megnyomjuk az ENTER gombot. Ekkor a kijelzőn az aktuális pH és hőmérséklet értékeket láthatjuk. Új oldatba helyezés előtt az elektródot mindig le kell öblíteni desztillált vízzel. Az új oldatba történő behelyezés után pedig meg kell várnunk, míg az elektródpotenciál stabilizálódik és csak az ez után mért értékeket fogadjuk el a minta pH-jának. Az optimális várakozási időt a készülék programja automatikusan is meg tudja határozni: az AR gombot benyomva a kijelzőn az AR felirat villog mindaddig, míg az elektród potenciálja változik. A villogás megszűntekor a kijelzőn a mért pH érték leolvasható.