

Gyengesavak disszociációs állandójának meghatározása potenciometriás titrálással

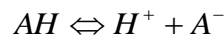
1. Bevezetés

a) A titrálási görbe egyenlete

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

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (1)$$

Ha a vizsgált sav analitikai koncentrációja C_s , disszociációs állandója K_d , akkor az $[A^-]$ az anionos forma koncentrációja (a disszociációs állandó definíciója alapján) a következőképpen számítható:



$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{C_s - [A^-]}$$

$$K_d C_s - K_d [A^-] = [H^+] \cdot [A^-] \rightarrow \text{így} \rightarrow [A^-] = \frac{K_d C_s}{[H^+] + K_d}$$

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

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

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

Ez utóbbi két egyenletet az első (1.) egyenletbe helyettesítve, - továbbá felhasználva, hogy a víz ionszorzat (K_w) segítségével a hidroxidionok koncentrációja a titrálás bármely pontjában kiszámítható

$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ - a következő összefüggést nyerjük:

$$\frac{C_L V}{V_0 + V} + [H^+] = \frac{K_d}{K_d + [H^+]} \cdot \frac{C_s V_0}{V_0 + V} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (2).$$

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

b.) A disszociációs állandó meghatározása

A titrálási görbét leíró (2) egyenletet rendezzük át a következő alakba:

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

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

$$\frac{Y}{1-Y} = \frac{K_d}{[H^+]} \quad (3)$$

logaritmálva:

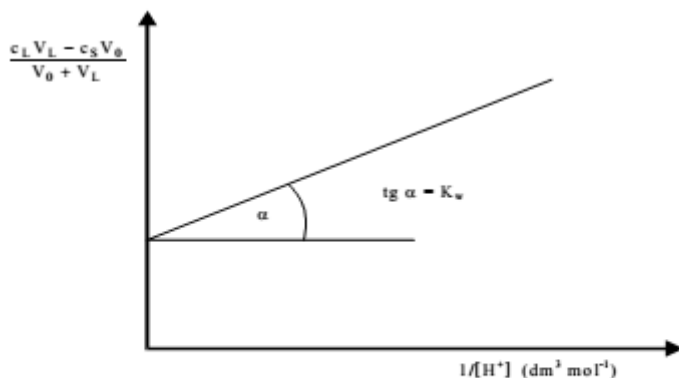
$$\log \frac{Y}{1-Y} = \log K_d - \log [H^+] \quad (4)$$

A fenti két egyenletből látható, hogy a disszociációs állandó meghatározását ebben az egyszerű esetben egyenes illesztésre vezethetjük vissza. (3) egyenlet alapján ugyanis a baloldalt $1/[H^+]$ függvényében ábrázolva 0-án átmenő egyenest kapunk, melynek meredeksége K_d értékét adja. Az (4) egyenlet baloldali kifejezését a pH függvényében ábrázolva egységnyi meredekségű egyenes adódik, mely az y- tengelyt $\log(K_d)$ -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 meghatároznunk. Ezt egy erős sav-erős bázis titrálás ekvivalencia pontját követő mérési pontok kiértékelésével tehetjük meg. Mivel az erős savat teljesen disszociálnak tekintjük, (2) egyenletben szereplő, a disszociációs állandót tartalmazó $K_d/(K_d+[H^+])$ hányados értéke 1.

Ezt felhasználva a (2) egyenlet átrendezése után a következő kifejezéshez jutunk:

$$\frac{C_L V - C_s V_0}{V_0 + V} = \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (5)$$

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



1. ábra. A vízionszorzat meghatározása grafikus módszerrel

A gyakorlat kivitelezése

Kalibrálja be a pH-mérőt pH = 4 és pH = 10 hitelesítő oldatokra. (a leírását lásd a műszer mellett) Faktorozza a kiadott 0.1 M koncentrációjú NaOH oldatot 0.1M-os faktorozott HCl oldat segítségével. Ezt a víz ionszorzat meghatározásánál leírtak szerint végezzük. Az ekvivalencia pontig fogyó reagens mennyiségéből számítható ki a NaOH oldat faktora. (lehetséges a két mérés egyszerre történő elvégzése is!)

A gyakorlatvezető által kijelölt ismeretlen gyengésav ismert koncentrációjú oldatából pipetázzon 20 cm³-t egy titráló edénybe. Az edénybe helyezze bele a kombinált üvegelektrodát és kapcsolja be a mágneses keverőt. Bürettából 0.5 cm³-enként adagolja a 0.1 mól/dm⁻³ koncentrációjú 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 azt ki.

Ezután a víz ionszorzat meghatározása céljából pipetázzon 10 cm³ 0.1 mól/dm⁻³ koncentrációjú faktorozott HCl oldatot a titráló edénybe. 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.

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 grafikusan a víz ionszorzat (K_w) értékét, és ábrázolja az erős sav - erős bázis titrálási görbét kis és nagy ionerősségű oldatban is!

A víz ionszorzat birtokában készítsen táblázatot a gyengésav mérési eredményei alapján az alábbi értékekről:

Kiindulási oldatok és adatok:

gyengésav neve:

koncentrációja:

kiindulási térfogat:

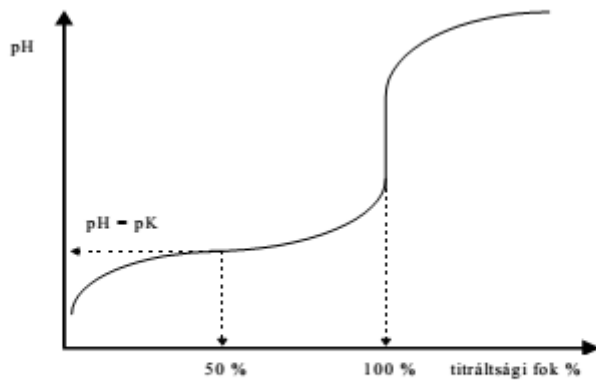
titrálószer neve:

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 a (3) egyenlet valamint a (4) egyenlet felhasználásával is! Ábrázolja a gyengésav titrálási görbét. Az ekvivalencia pontig fogyott mérőoldat térfogatát 100%-nak tekintve az 50%-os titráltsági foknak megfelelő pH értéket hasonlítsa össze a számított disszociációs állandókkal! Hasonlítsa össze a kis és nagy ionerősségű oldatokban kapott eredményeket!



2. ábra. Gyengésav titrálási görbéje a titráltsági fok függvényében

Az üvegelektrod felépítése:

