

ĆWICZENIE NR 4

PEHAMETRIA

Cel ćwiczenia

Poznanie metod pomiaru odczynu roztworów wodnych kwasów, zasad i soli.

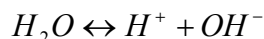
Zakres wymaganych wiadomości

1. Dysocjacja elektrolityczna.
2. Iloczyn jonowy wody.
3. Pojęcie pH.
4. Roztwory buforowe, wskaźniki.
5. Elektrody: szklana i kalomelowa.

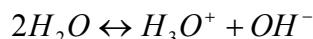
4.1. Iloczyn jonowy wody

Czysta woda jest w niewielkim stopniu zdysocjowana, co znajduje potwierdzenie w słabym przewodzeniu prądu elektrycznego.

Woda dysocjuje według równania:



Jeśli przyjmie się, że jon wodorowy wiąże jedną cząsteczkę wody, tworząc jon hydroniowy H_3O^+ , można równanie dysocjacji wody przedstawić również w postaci następującej:



Gdy zgodnie z prawem działania mas stałą dysocjacji wody wyrazić równaniem:

a stężenie molowe wody:

$$[H_2O] = \frac{1000g / dm^3}{18g / mol} = 55,5mola / dm^3$$

wtedy iloczyn:

$$K_w = K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} \\ [mol / dm^3]^2 (temp. 22^\circ C)$$

nosi nazwę iloczynu jonowego wody.

Iloczyn jonowy wody jest w danej temperaturze wielkością stałą i określa zależność między stężeniami jonów H^+ i OH^- , bez względu na to, skąd te jony pochodzą - z samej wody czy też z kwasu lub zasady.

Znając stężenie jonów wodorowych można na podstawie iloczynu jonowego wody obliczyć stężenie jonów wodorotlenowych:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} mol / dm^3$$

Logarytmując iloczyn jonowy wody otrzymujemy prostą zależność:

$$pH + pOH = 14$$

4.2. Pojęcie pH i metody jego wyznaczania

Dla określenia kwasowości roztworu używa się ujemnego logarytmu dziesiętnego ze stężenia jonów wodorowych, oznaczonego symbolem pH:

$$pH = -\log[H^+]$$

Przykłady

1. Obliczyć pH 0,1 M roztworu HCl

Zakładając całkowitą dysocjację widzimy, że z jednej cząsteczki HCl powstaje jeden jon H^+ , a z 0,1 mola HCl - 0,1 mola jonów H^+ , tj. $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}$ mola/dm³.

$$pH = -\log 10^{-1} = 1 - \text{roztwór kwaśny.}$$

2. Obliczyć pH 0,1 M roztworu NaOH.

$$[OH^-] = 0,1 = 10^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

$$pH = \log 10^{-13} = 13 \quad - \text{roztwór zasadowy}$$

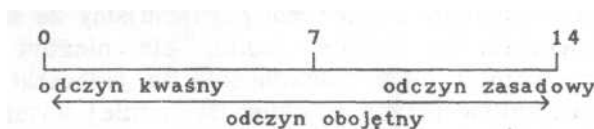
3. pH=11. Obliczyć $[H^+]$.

$$pH=11$$

$$-\log[H^+] = 11 \text{ to } [H^+] = 10^{-11}$$

Środowisko roztworu określa stężenie jonów wodorowych. Można zapisać, że:

- w środowisku kwaśnym $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ pH < 7
- w środowisku zasadowym $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ pH > 7
- w środowisku obojętnym $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ pH = 7



tab.4.1.

Nazwa wskaźnika	Zakres zmiany barwy	Barwa w roztworze	
		kwaśnym	zasadowym
Błękit tymolowy	1,2-2,8	czerwona	żółta
Tropeolina OO	1,4 -2,6	czerwona	żółta
Oranż metylowy	3,1-4,4	czerwona	żółta
Czerwień naftolowa	3,7-5,0	czerwona	żółta
Zieleń bromokrezol.	4,0-5,6	żółta	niebieska
Czerwień metylowa	4,4-6,2	czerwona	żółta
Błękit bromotymol.	6,2-7,6	żółta	niebieska
Czerwień fenolowa	6,4-8,0	żółta	czerwona
Czerwień krezolowa	7,2-8,8	żółta	czerwona
Błękit tymolowy	8,0-9,6	żółta	niebieska
Fenoloftaleina	8,0-8,3	bezbarwna	czerwona
Tymoloftaleina	9,4-10,6	bezbarwna	niebieska
Żółcień alizarynowa	10,0 - 12,0	żółta	czerwona
Nitramina	11,0-13,0	bezbarwna	brązowa

Oznaczenia pH dokonuje się różnymi metodami, np. używając wskaźników lub pehametru. Wskaźniki to barwniki organiczne, o charakterze słabych kwasów lub zasad, posiadające własność zmiany barwy w zależności od pH. Każdy wskaźnik ma charakterystyczny dla siebie zakres pH w którym stopniowo następuje zmiana barwy. Na przykład - oranż metylowy - ma w roztworach o pH niższym niż 3,1 barwę czerwoną, a przy pH wyższym niż 4,4 barwę żółtą. W zakresie między pH 3,1 a 4,4 barwa stopniowo przechodzi od czerwonej do żółtej, poprzez wszystkie odcienie pomarańczowej.

Barwy i zakresy ich zmiany dla niektórych wskaźników podaje tabela 4,1.

Przy orientacyjnym określaniu pH roztworu do kilku probówek z badanym roztworem dodajemy po kropli różnych wskaźników i porównując ich barwy wnoskujemy o pH roztworu. Często używa się uniwersalnych papierków wskaźnikowych. Są to paseczki bibuły nasączone mieszaniną wskaźników tak dobranych, że każdej całkowitej wartości pH między 1 a 10 odpowiada inna barwa. Barwę papierka zwilżonego badanym roztworem porównujemy ze skalą barw na okładce książeczki. Ta szybka, ale niezbyt dokładna metoda pozwala na pomiar pH z dokładnością do jednostki.

Przy użyciu wskaźników można również dokładniej wyznaczyć pH. W tym celu określamy pH badanego roztworu np. za pomocą uniwersalnych papierów wskaźnikowych. Następnie wybieramy taki wskaźnik, aby spodziewane pH badanego roztworu leżało w zakresie zmiany barwy wybranego indykatora. Potem sporządzamy szereg roztworów wzorcowych (z buforów) o znanej wartości pH, dodajemy jednakową ilość kropli wskaźnika (2-3) i porównujemy zabarwienie.

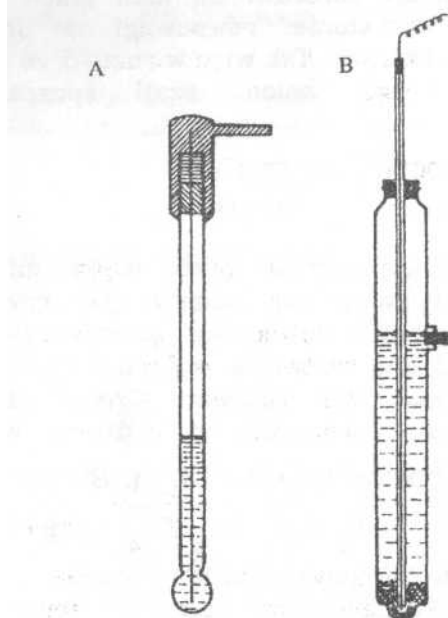
Elektrometryczne pomiary pH roztworu opierają się na wykorzystaniu zależności potencjału odpowiednich elektrod (wodorowej, szklanej) od stężenia jonów wodorowych w roztworze.

W celu dokonania pomiaru buduje się ogniwo składające się z elektrody wskaźnikowej (np. elektroda szklana) i elektrody odniesienia o stałym potencjale (np. elektroda kalomelowa).

Elektrody wskaźnikowe stosowane w pehametrii są odwracalne względem jonu H^+ , natomiast takie elektrody jak elektroda kalomelowa, odwracalna względem jonów Cl^- spełnia rolę elektrody porównawczej, o stałym potencjale niezależnym od aktywności jonów H^+ . Na elektrodzie kalomelowej, zależnie od kierunku prądu, zachodzi utlenienie rtęci lub redukcja jonów rtęciowych.

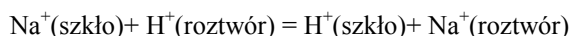
W wyniku tego pojawia się lub zanika pewna ilość Hg_2Cl_2 , jednakże jego stężenie w roztworze nasyconym i wartość potencjału elektrody nie zmienia się.

W elektrodzie szklanej na granicy cienkiej membrany szklanej z roztworem zawierającym jony H^+ tworzy się potencjał, którego powstawanie wyjaśnia teoria wymiennicy jonowych. Rolę taką pełni szkło, którego trójwymiarowy szkielet krzemianowy zawiera ruchliwe kationy metali alkalicznych. Elektrode szklaną należy przed użyciem namoczyć w wodzie, aby jej cząsteczki wniknęły do membrany i wytworzyły warstwę uwodnioną o grubości 20- 100 nm. Jej powstanie jest warunkiem sprawnego funkcjonowania elektrody szklanej.



Rys. 4.1. Elektrody do pomiaru pH: a) szklana, b) kalomelowa

Sumaryczną reakcję przebiegającą na granicy faz można przedstawić równaniem:



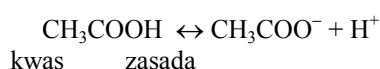
Sucha elektroda szklana zanurzona do roztworu wykazuje zmienny potencjał, który ustala się dopiero po pewnym czasie gdy powierzchnia szkła dojdzie do stanu, w którym łatwa jest wymiana jonów H^+ z jonami szkła. Nową elektrodę umieszcza się zatem na 1-2 dni w 0,1 M HCl i dopiero potem używa do pomiarów przechowując w wodzie destylowanej.

Obie elektrody przedstawiono schematycznie na rys. 4.1.

Obecnie w pomiarach powszechnie stosuje się elektrody uniwersalne zawierające w jednej obudowie zestaw dwóch elektrod: szklanej wskaźnikowej oraz chlorosrebrowej $Ag/AgCl/Cl^-_{nas}$, spełniającej rolę elektrody odniesienia.

4.3. Roztwory buforowe

Zmiany pH w roztworach o $pH < 2$ lub o $pH > 12$ po dodaniu kwasów lub zasad są niewielkie. Roztwory o wartościach $2 < pH < 12$ pH zachowują odczyn po dodaniu kwasu lub zasady tylko w obecności buforów. Są nimi słabe kwasy lub zasady, współistniejące w stanie równowagi z ich solami mocnych zasad lub mocnych kwasów. Tak więc w roztworze buforowym istnieje słaby kwas i jego anion, czyli sprzężona para kwas-zasada.



Wartość pH roztworu buforowego zależy od mocy tworzących go kwasów lub zasad. Często stosowanymi roztworami buforowymi są mieszaniny: $CH_3COOH + CH_3COONa$, $NH_4OH + NH_4Cl$, $HCOOH + HCOONa$, $C_6H_5COOH + C_6H_5COONa$, $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$. Stężenie jonów wodorowych w roztworach buforowych zależy jedynie od stosunku stężenia kwasu i soli. Rozcieńczając roztwór zmniejszamy w jednakowym stopniu stężenie obydwu składników, a więc wartość pH pozostaje bez zmian.

Roztwory buforowe odgrywają bardzo ważną rolę w ustrojach żywych, w procesach przemysłowych, w chemii analitycznej, gdzie zachodzi konieczność utrzymania pH roztworu na pewnym określonym poziomie.

4.4. Przebieg ćwiczenia

4.4.1. Oznaczanie pH roztworu za pomocą wskaźników

Oznaczyć w przybliżeniu pH nieznanego roztworu za pomocą papierka uniwersalnego oraz wskaźników znajdujących się na stanowisku. Do odpowiedniej ilości probówek wlać po około 1 cm^3 badanego roztworu, dodać po 1 kropli wskaźnika. Z barwy poszczególnych prób ustalić pH badanego roztworu (tabela 4.1.). Wyniki podać w sprawozdaniu.

4.4.2. Oznaczanie pH roztworu za pomocą skali buforowej

Do 10 probówek należy odmierzyć kolejno po 1 cm^3 mieszanin buforowych według wzrastającej wartości pH. Do każdej probówki dodać 1 kroplę błękitu bromotymolowego i wymieszać, następnie porównać barwę roztworu badanego ze skalą barw w probówkach. Podobną próbę można przeprowadzić z innym wybranym wskaźnikiem

4.4.3. Porównanie pH mocnego i słabego kwasu o tej samej molowości

Określić papierkiem uniwersalnym pH 0,1 M roztworu HCl i 0,1 M CH_3COOH . Dla tych samych roztworów wykonać obliczenia wartości pH.

4.4.4. Zobjętnianie kwasu zasadą

Otrzymany w kolbie miarowej na 100 ml roztwór kwasu uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Roztwór przelać do zlewki na 250 ml, ustawić na płycie mieszadła elektromagnetycznego, umieścić w niej mieszadło oraz - elektrody pehametru. Zmierzyć pH roztworu.

Biuretę napełnić roztworem NaOH 0,1 M i dodawać do kwasu w trakcie ciągłego mieszania po 1 ml. Po każdej porcji dodanej zasady odczytać pH.

W zakresie pH 3 - 10 zmniejszyć porcje dodawanego ługu do 0,5 ml. Dodawanie zakończyć w momencie uzyskania wartości $pH=12$.

Opracowanie wyników

1. Opisać sposób przeprowadzenia doświadczeń.
2. Narysować wykres zmiany pH w ćwiczeniu 4.4.4.
3. Przedstawić wnioski.

Literatura.

1. L.Pajdowski: "Chemia ogólna", PWN Warszawa, 1985r
2. Praca zbiorowa: "Ćwiczenia laboratoryjne z chemii", Politechnika Białostocka, 1990 r.