

Ćwiczenie 2

Potencjometria

Potencjometryczne wyznaczanie PK miareczkowania słabego kwasu

Potencjometria

Różnica pomiędzy miareczkowaniem sposobem klasycznym i miareczkowaniem potencjometrycznym polega na różnym sposobie ustalania punktu końcowego miareczkowania. W metodzie klasycznej do tego celu używa się wskaźników wizualnych zaś w potencjometrycznej punkt końcowy wyznacza się ze zmian potencjału elektrody wskaźnikowej powstałych na skutek reakcji zachodzących w czasie miareczkowania.

Jak wiadomo, bezpośredni pomiar potencjału elektrody nie jest możliwy, obserwuje się zmiany siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z elektrody, której potencjał zależy od zmian stężenia składnika oznaczanego lub odczynnika miareczkującego, tzw. elektrody wskaźnikowej i elektrody o stałym potencjale w warunkach przewodzenia pomiaru, tzw. elektrody porównawczej, zwanej elektrodą odniesienia. W praktyce do miareczkowania potencjometrycznego alkacymetrycznego stosuje się ogniwo zbudowane z elektrody szklanej jako elektrody wskaźnikowej i elektrody chlorosrebowej jako elektrody porównawczej. Obecnie w handlu dostępne są elektrody kombinowane, czyli jednopętowe ogniwa pomiarowe, które stanowią zestaw obu elektrod, szklanej i chlorosrebowej, w jednej wspólnej obudowie.

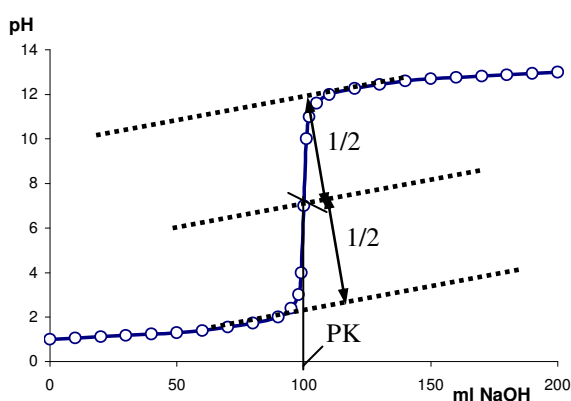
Pomiary SEM wykonuje się na specjalnych przyrządach, zwanych pehametrami. Są to aparaty służące do wyznaczania pH metodą porównawczą. Roztworami wzorcowymi, na które kalibruje się pehametr są roztwory buforowe o dokładnie wyznaczonym pH.

Technika miareczkowania potencjometrycznego polega na pomiarze SEM ogniwa po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego. Odczytane dane zapisuje się w tabeli, a następnie na podstawie tych danych wykreśla się krzywą miareczkowania. W pobliżu punktu równoważnikowego następują wyraźne zmiany pH lub SEM i na krzywej pojawia się charakterystyczne przegięcie.

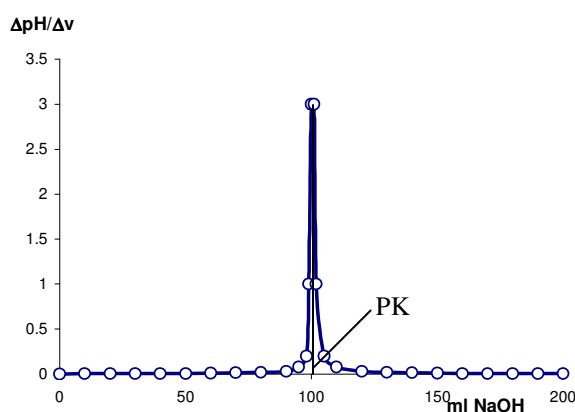
Opracowano kilka metod pozwalających z przebiegu krzywych wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania.

Najczęściej stosowanymi metodami są: graficzna, z wykresu pierwszej pochodnej, z wykresu drugiej pochodnej i metoda rachunkowa Hahna.

W naszym zadaniu zastosujemy wyznaczenie punktu końcowego metodą graficzną (rys 1) oraz metodą wykreślenia pierwszej pochodnej (rys 2)



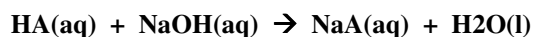
rys. 1
Wyznaczanie PK miareczkowania metodą graficzną



rys. 2
Wyznaczanie PK miareczkowania metodą pierwszej pochodnej

Wyznaczanie pKa oznaczanego słabego kwasu

W przypadku gdy mamy do czynienia ze słabym kwasem jednoprotowym, wartość logarytmu stałej dysocjacji kwasowej pKa możemy wyznaczyć bezpośrednio z krzywej miareczkowania słabego kwasu za pomocą mocnej zasady. W czasie miareczkowania mamy bowiem do czynienia z następującą reakcją:



Jeżeli znane są wartości pH przed punktem końcowym miareczkowania możemy wyznaczyć pKa w dowolnym punkcie zgodnie z równaniem na pH (wyprowadzenie na wykładzie):

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sprzężona zasada}]}{[\text{słaby kwas}]}$$

Jeśli pH zostanie zmierzone w punkcie gdzie

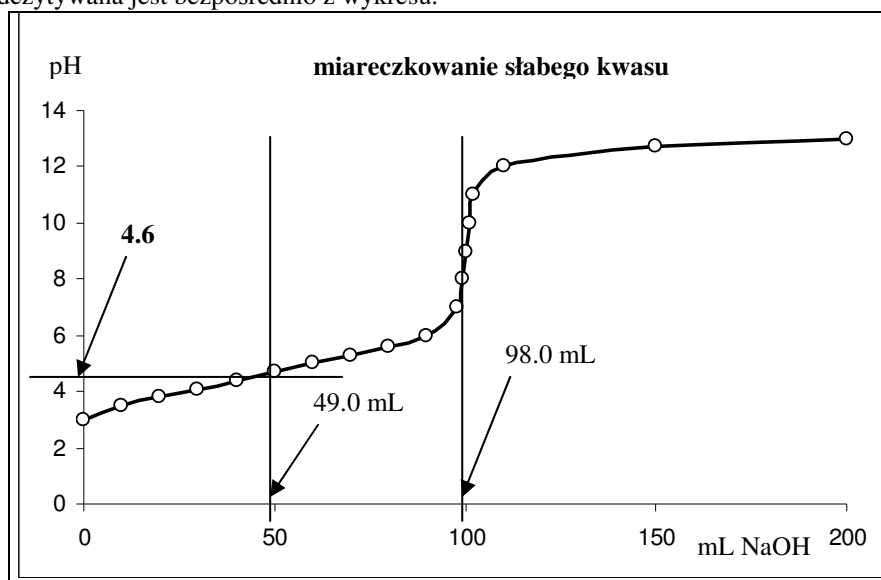
$$[\text{sprzężona zasada}] = [\text{słaby kwas}]$$

wówczas:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log(1)$$

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

Założenie to jest spełnione w punkcie będącym połową zmiareczkowania, to znaczy, że jeśli punkt równoważnikowy występuje po dodaniu 100 mL to punkt połowy miareczkowania wynosił będzie 50 mL. Wartość pH odczytywana jest bezpośrednio z wykresu.



Elektroda szklana

Elektroda szklana jest membranową elektrodą jonoselektywną. Membranę, czyli przegrodę o ograniczonej przepuszczalności, stanowi bańka z cienkiego szkła przepuszczalna dla jonów wodorowych, oddzielająca roztwór badany od roztworu wewnątrz elektrody (bańki) o stałym pH (najczęściej jest to roztwór kwasu solnego o stężeniu 0.1 mol/L). Różnica potencjałów między roztworami przedzielonymi ściankami elektrody jest wypadkową różnicy potencjałów wytwarzających się na granicach faz roztwór badany - szkło i szkło-roztwór wewnętrzny. Potencjały te powstają na skutek wymiany kationów metali alkalicznych znajdujących się w szkłe przez jony wodorowe z roztworu. Równowaga między jonami wodorowymi po wewnętrznej i zewnętrznej stronie membrany ustala się szybko, a powstały potencjał określony jest zależnością:

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{\text{wewn.}}}{[H^+]_{\text{zewn.}}}$$

W każdej określonej elektrodzie stężenie jonów wodorowych w roztworze wewnętrznym jest stałe, można więc jego wartość włączyć do stałej K. Po podstawieniu stałych dla temp. 298 K otrzymuje się zależność:

$$E = K - 0.059 \text{ pH}$$

Elektroda szklana posiada elektrodę wyprowadzającą umieszczoną w roztworze wewnętrznym. Najczęściej jest to elektroda chlorosrebrna (Ag/AgCl, 0.1 mol/L). Na wartość stałej K mają wpływ potencjały stosowanych elektrod porównawczych - wewnętrznej i zewnętrznej, potencjał dyfuzyjny i tak zwany potencjał asymetrii spowodowany prawdopodobnie naprężeniami mechanicznymi na obu powierzchniach szkła. W praktyce wartość stałej K zostaje uwzględniona podczas kalibrowania pehametru na wzorcowe roztwory buforowe.

Oznaczanie kwasu octowego

W celu oznaczenia zawartości kwasu octowego w analizowanej próbce należy zmiareczkować ją mianowanym roztworem NaOH i wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania z krzywej miareczkowania potencjometrycznego. Jak już wspomniano zmiana siły elektromotorycznej ogniwa składającego się z elektrody wskaźnikowej i porównawczej będzie bezpośrednią miarą zmian potencjału elektrody wskaźnikowej. Zmiana potencjału tej elektrody zachodzić powinna równocześnie ze zmianą stężenia oznaczanych jonów. Jeżeli wykreśli się krzywą miareczkowania jej kształt będzie taki sam dla zmian potencjału, jak i dla stężeń. Z wykresu zależności $E = f(V)$ lub $E = f(\text{pH})$ wyznacza się punkt końcowy reakcji zachodzącej w miareczkowanym roztworze. Dla porównania metod prowadzi się również obserwację zmiany barwy fenoloftaleiny dodanej do roztworu miareczkowanego.

Wykonanie oznaczenia

Zgodnie z instrukcją podaną przez prowadzącego należy zmierzyć wartości SEM dla dwóch roztworów buforowych. Po każdym pomiarze należy wyjąć elektrodę dokładnie opłukać ją wodą destylowaną i osuszyć ją delikatnie dotykając ją bibułą. Z roztworu zadania kontrolnego rozcieńczonego w kolbie miarowej do objętości 100 ml przenieść pipetą 25 ml roztworu do zlewki o pojemności 250 ml, dodać około 100 ml wody destylowanej oraz 2 krople fenoloftaleiny. Następnie włożyć do zlewki wirnik mieszadła magnetycznego i umieścić zlewkę na płytce mieszadła. Zanurzyć w roztworze elektrodę pomiarową. W zlewce powinno być tyle roztworu, aby ogniwo zanurzone było powyżej membrany kontaktowej, a jednocześnie znajdowało się dostatecznie wysoko, aby wirnik mieszadła nie uderzał w banieczkę elektrody. Sprawdzić czy potencjometr regulacji szybkości mieszadła skreślony jest na wartość minimalną, po czym włączyć mieszadło i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu z biurety umieszczonej nad zlewką. Początkowo dodawać porcjami po 1ml potem po 0.5 ml a w pobliżu punktu równoważnikowego (stwierdza się to po zaobserwowaniu zwiększania przyrostu wartości potencjałów) po 0.1 ml. Po każdej dodanej porcji zapisywać wartość SEM oraz zmianę barwy wskaźnika, jeśli taka nastąpi. Miareczkowanie prowadzić do pH ok. 11 (wartość oszacować na podstawie pomiarów roztworów buforowych). Wyniki pomiarów zestawić w następującej tabeli:

v_{NaOH} (ml)	SEM (mV)	Barwa wskaźnika
------------------------	----------	-----------------

gdzie: v_{NaOH} - objętość dodawanego mianowanego roztworu NaOH

Z otrzymanych danych wykreślić krzywą miareczkowania w układzie współrzędnych $\text{SEM} = f(v_{\text{NaOH}})$.

Z danych pomiarowych uzyskanych dla dwóch roztworów buforowych - metodą najmniejszych kwadratów obliczyć parametry prostej wzorcowej, a następnie przeliczyć otrzymane w czasie miareczkowania wartości SEM na wartości pH.

Wykreślić krzywą miareczkowania w układzie współrzędnych $\text{pH} = f(v_{\text{NaOH}})$ i wyznaczyć metodą graficzną punkt końcowy miareczkowania.

Na drugim wykresie wykreślić zależność $\Delta\text{pH}/\Delta v = f(v_{\text{NaOH}})$ i również z tej krzywej wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania. Zawartość kwasu octowego w zadaniu kontrolnym obliczyć ze wzoru:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = v \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot 60.05 \cdot w \text{ (g)}$$

gdzie: v - objętość roztworu NaOH w punkcie końcowym (dm^3)

c - stężenie roztworu NaOH (mol/dm^3)

60.05 - masa molowa CH_3COOH (g/mol)

w - współmierność kolby z pipetą

Z wykreślonej krzywej w układzie współrzędnych $\text{pH} = f(v_{\text{NaOH}})$ wyznaczyć wartość pK_a dla oznaczanego kwasu i porównać ją z wartością tablicową

Instrukcję przygotowano na bazie opisu przedstawionego w skrypcie:

"Laboratorium analizy ilościowej" M.Deka, M.Turowska Wydawnictwo UŁ, Łódź 2004