#  POMIAR pH METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ

## Cel ćwiczenia

1. Teoretyczne i praktyczne zapoznanie się z metodą potencjometryczną pomiaru pH.
2. Sporządzenie krzywych miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą i słabego kwasu mocną zasadą.
3. Wyznaczenie punktu równoważnikowego metodą analityczną.
4. Obliczenie wartości pH roztworu w czasie miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą.

## Wprowadzenie

Pojęcie pH – wykładnika jonów wodorowych, określającego odczyn roztworu, – wprowadzone zostało przez S.P.L. Srensena. Zgodnie z jego definicją:

 (1)

gdzie *cH+* oznacza stężenie molowe (mol/dcm3) jonów wodorowych w roztworze.

Zasadniczym powodem wprowadzenia tego terminu była chęć uproszczenia sposobu zapisu stężenia jonów wodorowych. Jeżeli to stężenie wynosi na przykład 0.0005 mol/dcm3 (= 5∙10-4 ≈ 10-3.3), wówczas pH przyjmuje wartość 3.3. Jak widać, korzystając z pojęcia pH nie musimy posługiwać się ujemnymi potęgami liczby dziesięć w celu określenia mocy kwasu. Należy pamiętać, że Srensen wprowadzając pojęcie pH korzystał z klasycznych już dzisiaj koncepcji teorii elektrolitów Arrheniusa i Nernsta.

Do wyznaczania pH w badanym roztworze *X* S.Srensen używał ogniw o schemacie:

(-) Pt⏐H2 |*badany roztwór* X ¦ *nasyc. roztwór* KCl|Hg2Cl2⏐Hg (+)

zbudowanych z elektrody odwracalnej względem jonów wodorowych (elektroda wodorowa) oraz elektrody odniesienia (nasyconej elektrody kalomelowej), których SEM zgodnie z reakcją ogniwa:

.

w temp. 25 °C (298 K) wynosiła:

,

gdzie:  oznacza potencjał nasyconej elektrody kalomelo-wej w temperaturze 25 ˚C ().

pH badanego roztworu *X* wynosiło więc:

.

Obecnie pH określa się w odniesieniu do aktywności jonów wodorowych, pojęcia wprowadzonego przez G. N. Lewisa,

 (2)

gdzie *fH+* oznacza współczynnik aktywności jonów wodorowych. Równanie to jest dokładną definicją, lecz niestety nie może być ściśle zrealizowane doświadczalnie. Pomiary pH metodą potencjometryczną nie pozwalają na określenie ani stężenia jonów wodorowych, ani ich aktywności. Wynika to stąd, że SEM ogniwa zależy nie tylko od potencjałów obu elektrod, lecz również od potencjału dyfuzyjnego, którego wielkość w warunkach pomiaru pH jest bliżej nieokreślona.

W metodzie potencjometrycznej pomiar pH sprowadza się do wyznaczenia SEM odpowiedniego ogniwa, w którym potencjał jednej elektrody nie zależy od aktywności jonów wodorowych, natomiast potencjał drugiej elektrody zmienia się proporcjonalnie do pH. Pierwszą z tych elektrod przyjęto nazywać **elektrodą porównawczą** lub **odniesienia,** drugą - **wskaźnikową** lub **pomiarową**.

Jako elektrody porównawczej używa się najczęściej **elektrody kalomelowej** o schemacie:

Hg(s)|Hg2Cl2(s)|Cl¯

Składa się ona z rtęci, mieszaniny rtęci z chlorkiem rtęci(I) –kalomelu, oraz nasyconego roztworu chlorku potasowego. Potencjał standardowy tej elektrody na której zachodzi reakcja:



temp. 25 °C wynosi + 0,27 V, a jej potencjał nie zależy od stężenia jonów wodorowych, a ponadto jest stały, gdyż stężenie jonów chlorkowych jest ustalone przez zastosowanie nasyconego roztworu chlorku potasowego.

Spośród elektrod porównawczych należy jeszcze wymienić elektrodę **chlorosrebrową** o schemacie**:**

Ag(s)|AgCl(s)|Cl¯

i **standardową** (dawniej określaną jako **normalną) elektrodę wodorową**:

Pt|H2(g) 1 atm|H+(aq) = 1

której potencjał zawsze wynosi 0 V.

Potencjał standardowy elektrody wodorowej (Pt|H2(g)|H+(aq)) na której zachodzi reakcja elektrodowa:



zgodnie z konwencją wynosi 0 V w każdej temperaturze.

Gdy elektroda wodorowa pracuje jako elektroda pomiarowa w pomiarach potencjometrycznych, stanowi ona anodę odpowiedniego ogniwa pomiarowego (katodę stanowi elektroda odniesienia). W półogniwie wodorowym zachodzi wtedy reakcja utleniania:

,

a jej potencjał wyraża się równaniem:

 (3)

Zgodnie z konwencją V. SEM ogniwa w temp. 25 °C wynosi więc:

 (4)

**Elektroda chlorosrebrowa** (Ag(s)|AgCl(s)|Cl¯**)** jest to metaliczne srebro (w formie drutu lub płytki) pokryte warstwą chlorku srebra AgCl(s) zanurzonego w nasyconym roztworze chlorku potasu. Jej potencjał standardowy związany z reakcją elektrodową:



w temperaturze 25 oC wynosi + 0.22 V.

Wśród elektrod, których potencjał zależy od aktywności jonów wodorowych, należy wymienić elektrody: antymonową, chinhydronową i szklaną. Najszersze zastosowanie znalazła, jak dotychczas, jonoselektywna **elektroda szklana**. Membrana (w kształcie kulistej bańki) wykonana jest z odpowiedniego szkła o własnościach membrany selektywnie przepuszczalnej dla jonów. Bańka szklana wypełniona jest roztworem o znanym i stałym pH (zazwyczaj bufor fosforanowy zawierający jony Cl¯) do którego zanurzona jest elektroda chlorosrebrowa, spełniająca rolę kontaktu elektrycznego. Skok potencjału na elektrodzie szklanej i reakcja elektrody na zmianę aktywności jonów wodorowych w roztworze nie są wywołane przejściem elektronów, tzn. reakcją redoks, jak to jest w przypadku innych elektrod wskaźnikowych, lecz jest to wynik złożonego procesu jaki zachodzi na granicy pomiędzy powierzchnią membrany a roztworami po obu jej stronach. Sama membrana jest przepuszczalna tylko dla jonów Li+ i Na+, natomiast nie przepuszcza jonów hydroniowych H3O+. Powierzchnia membrany pokryta jest cienką warstwą uwodnionej krzemionki. Jony wodorowe obecne w badanym roztworze modyfikują tę warstwę w zależności od swej aktywności, a wynikająca stąd zmiana ładunku na zewnętrznej powierzchni membrany jest przekazywana przez szkło przy udziale jonów Na+ oraz Li+. Tak więc aktywność jonów wodorowych wpływa w sposób pośredni na potencjał membrany. Na membranie występują zatem w istocie dwa skoki potencjału, zależne od różnicy potencjałów elektrochemicznych jonów hydroniowych w szkle i w obu roztworach (jeśli elektrody wyprowadzające w roztworach wewnętrznym i zewnętrznym nie są jednakowe to należy uwzględnić ponadto różnicę potencjałów elektrod).

**Rys. 1**. Elektroda szklana [4]

Stosunek aktywności jonów wodorowych po obydwu stronach bańki szklanej (określony przez pomiar siły elektromotorycznej) pozwala z pomocą elektrody szklanej wyznaczyć pH roztworu.

Potencjał standardowy elektrody szklanej zależy od gatunku szkła i zmienia się z czasem; w związku z tym wskazania elektrody należy często sprawdzać za pomocą roztworów buforowych o znanym pH. Oznacza to, że nawet wówczas, gdy roztwory wewnętrzny i zewnętrzny mają jednakowy skład, potencjał nie jest równy zeru, lecz wykazuje w rzeczywistości pewną wartość tzw. potencjału asymetrii, zależnego od wieku elektrody. Tłumaczy się go istnieniem różnicy naprężeń pomiędzy obiema powierzchniami membrany.

Obecność dwóch skoków potencjału elektrycznego na obu powierzchniach membrany zależnego od różnicy potencjałów elektrochemicznych jonów hydroniowych w szkle i w obu roztworach wyjaśnia właściwości elektrody szklanej, do których należą:

– niezależność potencjału od obecności substancji utleniających lub redukujących w roztworze;

– konieczność napęcznienia fazy szklanej przed użyciem elektrody (z wymianą jonową związany jest udział wody i wytworzenie żelowej warstwy uwodnionej krzemionki)

– nieprzydatność elektrody szklanej w roztworach silnie alkalicznych (pH>9), które mogą rozpuścić warstwę żelową;

– nieprzydatność elektrody szklanej w roztworach silnie kwaśnych (pH<2), w związku z adsorpcją kwasów w warstwie żelowej.

Aby wyznaczyć pH badanego roztworu postępuje się w ten sposób, że bezpośrednio przed pomiarem cechuje się pH-metr przy pomocy odpowiedniego roztworu buforowego. Największą dokładność wskazań osiąga się w przypadku, gdy roztwór buforowy ma pH jak najbardziej zbliżone do pH roztworu badanego.

Pomiary pH wykonuje się najczęściej przy pomocy **kombinowanej elektrody szklanej** (Rys. 2), w której elektroda szklana i elektroda odniesienia znajdują się w jednej obudowie, przy czym jako elektrody porównawczej używa się zwykle elektrody chlorosrebrowej.

Współczesne pH -metry, pozwalają na pomiar pH z precyzją rzędu ± 0.02 pH dzięki temu, że rezystancja zastosowanych w ich obwodach wejściowych tranzystorów jest rzędu 1014-1016 Ωoraz że wyposażone są w układy elektryczne do kompensacji potencjału asymetrii, temperatury otoczenia i zmniejszonej sprawności elektrody pomiarowej. Nie należy zapominać, że otrzymana wartość pH zawiera większą nieokreśloność, niż precyzja z jaką można zmierzyć jej wartość liczbową.

Ważnym zastosowaniem pH-metrów jest wykorzystanie ich do miareczkowania potencjometrycznego. Krzywe miareczkowania, będące wykresami zmian pH roztworu w funkcji objętości odczynnika miareczkującego, mają kształt litery S. **Punkt równoważnikowy** (P.R.) określa maksymalna wartość nachylenia powyższej krzywej tj. . Punkt ten można wyznaczyć graficznie lub analitycznie. W drugim przypadku najlepiej dodawać małe i stałe ilości roztworu miareczkującego, a następnie obliczyć dla każdej dodanej porcji odczynnika wartość , aż do momentu, gdy otrzymamy maksymalną wartość pochodnej, lub gdy druga pochodna  zmieni znak. Miareczkowanie potencjometryczne jest szybką i wygodną, a w przypadku barwnych roztworów jedyną metodą analizy.

### Przyrządy i odczynniki

pH-metr z elektrodą kombinowaną, szkło laboratoryjne, 1,0 i 0,1 M CH3COOH, 1,0 i 0,1 M HCl, 1,0 i 0,1 M NaOH, 1,0 i 0,1 M CH3COONa, roztwory buforowe roztwór nasycony KCl.

### Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej należy wyznaczyć pH kilku roztworów buforowych oraz roztworów buforowych, do których dodano niewielkie ilości mocnego kwasu lub zasady. W drugiej części na podstawie pomiarów pH w trakcie miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, i słabego kwasu mocną zasadą należy sporządzić odpowiednie krzywe miareczkowania.

#### Pomiar pH roztworów buforowych

W celu określenia pH roztworów pierwszej serii należy:

1. sporządzić po 50 cm3 roztworów, których składy zestawiono w Tabeli 1 posługując się następującymi odczynnikami:

 1 M CH3COOH, 1 M CH3COONa, woda destylowana, NaOH i HCl (do odmierzania objętości każdego z odczynników stosować inną pipetę)

1. wymieszać dokładnie każdy sporządzony roztwór,
2. umieścić ostrożnie elektrodę kombinowaną w roztworze w taki sposób, **aby wyprowadzenie elektrody chlorosrebrowej było w nim na pewno zanurzone**,
3. odczytać wartość pH roztworu oraz zanotować ją w Tabeli 1,

#### Wyznaczenie krzywej miareczkowania

W celu wyznaczenia krzywej miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą należy dwukrotnie zmiareczkować roztwór kwasu solnego wodorotlenkiem sodu. Za pierwszym razem należy:

1. do zlewki na 100 cm3 pobrać 40 cm3 HCl przy pomocy pipety,
2. napełnić biuretę 0.1 M roztworem NaOH,
3. zanurzyć elektrodę do roztworu kwasu i odczytać wartość pH roztworu,
4. dodać z biurety 5 cm3 roztworu NaOH, zamieszać, odczytać wartość pH, dodać następne 5 cm3 zasady, zamieszać, odczytać pH itd., aż do osiągnięcia wartości pH równej 7 lub większej,
5. zanotować ilość zużytych mililitrów zasady, podnieść elektrodę, opłukać ją wodą destylowaną i osuszyć.

Po pobraniu drugiej porcji 40 cm3 kwasu należy:

1. zanurzyć w nim elektrodę, odczytać pH, dodać o 5 cm3 mniej zasady od tej jaka jest niezbędna do zmiareczkowania kwasu, zamieszać i odczytać wartość pH, dodać następne 3 cm3 zasady, zamieszać, odczytać pH, dodać 0,2 cm3 wodorotlenku, zamieszać, odczytać pH, dodać następne 0,2 cm3 itd., aż do osiągnięcia wartości pH około 11, po czym należy podnieść elektrodę ponad górny brzeg zlewki, opłukać ją wodą destylowaną i osuszyć.

Postępując analogicznie wykonać miareczkowanie CH3COOH przy pomocy NaOH. Otrzymane wyniki zamieścić w Tabeli 2.

### Opracowanie wyników

1.Obliczyć wartości pH badanych roztworów buforowych korzystając z wzoru:



gdzie pK = -log(1.7510-5), c - stężenie kwasu octowego, c0 - stężenie octanu sodowego.

2.Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

3. Wyniki miareczkowania potencjometrycznego roztworów HCl i CH3COOH przedstawić na wykresach pH = f(VNaOH) oraz wyznaczyć położenie punktów równoważnikowych (zaznaczyć niepewności pomiarowe).

4.Obliczyć wartości pH dla teoretycznej krzywej miareczkowania 0.1 M HCl przy pomocy 0.1 M NaOH. Wyniki obliczeń umieścić w Tabeli 3 i nanieść na wykres uzyskany w p.3.

5. Na wykres pH=f(VNaOH) (p.3) nanieść wyniki miareczkowania alkacymetrycznego i zaznaczyć zakres pH, w którym obserwuje się zmianę barwy zastosowanego wskaźnika.

**TABELA 1**

##### Wyniki pomiarów i obliczeń dla roztworów buforowych

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Stężenie CH3COOH, cm | Stężenie CH3COONa, c0 M | Stężenie HCl, M | Stężenie NaOH, M | pH obliczone | PH zmierzone |
| 0.1 | 0.1 |  |  |  |  |
| 0.2 | 0.1 |  |  |  |  |
| 0.3 | 0.1 |  |  |  |  |
| 0.4 | 0.1 |  |  |  |  |
| 0.5 | 0.1 |  |  |  |  |
| 0.1 | 0.1 | 0.03 |  |  |  |
| 0.1 | 0.1 |  | 0.03 |  |  |

**TABELA 2**

##### Wyniki miareczkowania kwasu solnego i octowego przy pomocy 0.1 M NaOH

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| L.p. | VNaOH  cm3 | pH | L.p. | VNaOHcm3 | pH |
| 1 | 0 |  | 1 | 0 |  |
| 2 | 5 |  | 2 | 5 |  |
| 3 | 10 |  | 3 | 10 |  |
| 4 | 15 |  | 4 | 15 |  |
| ↓ |  |  |  |  |  |

###### TABELA 3

##### Wyniki obliczeń do sporządzenia teoretycznej krzywej miareczkowania

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| VNaOHcm3 | Ilość jonów H+w roztworze | VroztworuVHCl+VNaOH | Stężenie H+mol/dm3 | pH |
| 0 |  | 40 | 0,1 |  1,0 |
| 5 |  | 45 |  0,078 |  1,1 |
| ↓ |  |  |  |  |

### Zagadnienia do opracowania

1. Ogniwa galwaniczne, budowa i zastosowania.
2. Równowagi w roztworach elektrolitów (dysocjacja, hydroliza, działanie i zastosowanie roztworów buforowych).
3. Miareczkowanie alkacymetryczne i potencjometryczne jako metody analizy ilościowej.

### Literatura

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. K.Pigoń, Z.Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1986.
3. P.W.Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1999.
4. P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
5. G. Kortüm, Elektrochemia, PWN, Warszawa, 1966.

****

**Rys. 2.** Kombinowana elektroda szklana.