WARTOŚĆ pH ROZTWORÓW WODNYCH

WSTĘP

1. Wartość pH wody i roztworów

Woda dysocjuje na jon wodorowy i wodorotlenowy:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \tag{1}$$

Stała równowagi tej reakcji, K_D wyraża się wzorem:

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \tag{2}$$

Wartość stałej dysocjacji wody jest bardzo mała, co oznacza, że równowaga jest silnie przesunięta kierunku substratów. Oznacza to, że znaczna większość cząsteczek wody jest **niezdysocjowana**. Z bardzo dobrym przybliżeniem można więc założyć, że stężenie niezdysocjowanych cząsteczek wody jest stałe i po pomnożeniu obu stron równania (2) przez $[H_2O]$ (stężenie wody w wodzie) otrzymujemy nową stałą K_W , zwaną **iloczynem jonowym wody**.

$$K_W[H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14}\ \mathrm{mol^2\ dm^{-6}} \qquad (T = 25^{O}C) \tag{3}$$

Po uwzględnieniu faktu, że jedna cząsteczka wody dysocjuje na jeden jon wodorowy i jeden jon wodorotlenowy można dojść do oczywistego wniosku, że w „czystej" wodzie stężenie tych jonów jest sobie równe, $[H^+] = [OH^-]$, co prowadzi do wyrażenia na stężenie jonów wodorowych:

$$\begin{gathered}[H^+]^2 = 10^{-14}\ \mathrm{mol^2\ dm^{-6}} \\ \text{czyli} \\ [H^+] = 10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \\ \text{(dla wody i roztworów obojętnych)}\end{gathered} \tag{4}$$

Jak więc widać, stężenie jonów wodorowych w wodzie, a więc i w roztworach obojętnych (bo $[H^+] = [OH^-]$), wynosi 10^{-7} mol dm^{-3} Zamiast podawać tak małe liczby, można posługiwać się rzędami wielkości, lub mówiąc inaczej, można podawać stężenie jonów wodorowych w skali logarytmicznej; nowa jednostka jest nazywana pH:

$$\mathrm{pH} = -\log[H^+] \tag{5}$$

Wartość pH wody i roztworów obojętnych wynosi więc 7. Dodatek kwasu spowoduje wzrost stężenia jonów wodorowych, czyli spadek wartości pH. Roztwory kwaśne wykazują więc pH mniejsze od 7. Dodatek zasady spowoduje wzrost stężenia jonów $[OH^-]$. Iloczyn stężeń jonów wodorowych i wodorotlenowych jest stały, zawsze równy wartości K_W, co prowadzi do spadku stężenia jonów wodorowych. W efekcie pH roztworu zasadowego jest wyższe od 7.

2. Sens fizyczny pH

W równaniu definiującym pH zamiast stężenia powinna występować aktywność $a(H^+)$, która, mówiąc w uproszczeniu, wyraża stężenie wolnych jonów wodorowych „działających aktywnie" w danym zjawisku:

$$\mathrm{pH} = -\log a(H^+) \tag{6}$$

Należy tu zwrócić uwagę na dwie charakterystyczne cechy pojęcia pH. Po pierwsze, wartość pH zdefiniowana równaniami (5) oraz (6) nie jest być bezwymiarowa, jak jest w założeniu, lecz ma wymiar będący logarytmem dziesiętnym ze stężenia. Po drugie, pomiar aktywności jonów jednego rodzaju, a więc i wartości pH jest niemożliwy z powodów termodynamicznych. Czym więc jest w istocie bardzo użyteczne pojęcie pH ?

Jeżeli wartość pH zdefiniujemy jako logarytm stosunku dwóch stężeń (lub dwóch aktywności), wtedy uzyskamy matematycznie prawidłową definicję (parametr staje się bezwymiarowy) oraz termodynamiczna przeszkoda (stosunek dwóch aktywności jest mierzalny):

$$\mathrm{pH} = -\log \frac{a_{pr}}{a_{wz}} \tag{7}$$

Wartość pH jest więc w istocie stosunkiem aktywności jonów wodorowych danej próbki do aktywności tych jonów w arbitralnie przyjętym układzie odniesienia. Istotne podczas pomiaru pH jest więc posługiwanie się legalnymi wzorcami, zgodnymi z ogólnie (oficjalnie) zaakceptowanym wzorcem międzynarodowym.
Zgodnie z istniejącą tradycją, pH zwyczajowo podaje się jako zdefiniowane niepoprawnymi, ale za to prostszymi równaniami (5) czy (6). Należy jednak pamiętać, że poprawna jest definicja (7), oddająca równocześnie istotę mierzonej wielkości.

3. Pomiar pH

Jedną z prostszych metod określania pH roztworów jest stosowanie **wskaźników (indykatorów) kwasowo-zasadowych**. Wskaźniki te są związkami organicznymi zmieniającymi barwę przy zmianie pH roztworów. Wspólną ich cechą jest zdolność do ulegania dysocjacji w roztworze np. wg reakcji:

$$HIn \rightleftarrows H^+ + In^- \tag{8}$$

Gdzie:
HIn – niezdysocjowana cząsteczka wskaźnika,
In^-– anion powstały w wyniku dysocjacji.
Cząsteczka HIn oraz anion In^- różnią się barwą. Ilościową miarą stanu równowagi tego procesu jest stała dysocjacji wskaźnika K_{In}:

$$K_{In} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \tag{9}$$

Które to równanie po przekształceniu można przedstawić w postaci:

$$\mathrm{pH} = pK_{In} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \tag{10}$$

Zauważalna zmiana barwy roztworu zawierającego wskaźnik następuje przy pH = pK_{In}. Dlatego różne wskaźniki wykazują zmianę barwy przy różnych wartościach pH.

Jest też możliwy ilościowy pomiar pH przy pomocy wskaźników, przez spektrofotometryczne wyznaczenie stosunku stężeń $[In^-]/[HIn]$.

Najpopularniejsza metoda pomiaru pH polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa zawierającego elektrodę, której potencjał zależy od stężenia jonów wodorowych. Najwygodniejszą elektrodą wskaźnikową używaną do pomiaru stężenia jonów wodorowych jest elektroda **szklana**.

4. Roztwory buforowe

Rozcieńczanie lub dodawanie kwasu (lub zasady) do roztworu zasady (lub kwasu), powoduje zmianę wartości pH takiego roztworu. Właściwością **roztworów buforowych** jest zachowywanie stałej wartości pH mimo rozcieńczania czy dodawania niewielkich ilości kwasów lub zasad. Właściwość ta jest powodem dużej użyteczności roztworów buforowych. Właściwości buforujące mają mieszaniny słabych kwasów i ich soli z mocnymi zasadami lub słabe zasady w mieszaninach ich solami z mocnymi kwasami. Przykładem tego typu buforu jest mieszanina kwasu octowego (słaby kwas) z octanem sodu (sól słabego kwasu i mocnej zasady). Znajdujący się w tym roztworze słaby kwas HA (np. octowy) dysocjuje zgodnie z równaniem:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \tag{11}$$

Stała dysocjacji kwasu, K_{kw}, jest dana równaniem:

$$K_{kw} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{12}$$

Równanie (12) prowadzi do zależności (13):

$$\mathrm{pH} = pK_{kw} + \log\frac{[sól]}{[kwas]} \tag{13}$$

Gdyż stężenie jonów A^- jest określone przez stężenie soli (słaby kwas wykazuje słabą dysocjację, sól dysocjuje dobrze).
Jak wynika z równania (13) wartość pH takiego roztworu zależy od wartości stałej dysocjacji słabego kwasu (lub zasady) oraz stosunku stężeń kwasu (zasady) i jego soli.

CEL ĆWICZENIA

Zaobserwowanie zmian pH spowodowanych dodaniem roztworu mocnej zasady do roztworów kwasów (słabego i mocnego) oraz roztworów buforowych o podobnej początkowej wartości pH.

APARATURA

pH-metr
Mieszadło magnetyczne

SZKŁO

Biureta
Lejek
Pipety 50 cm^3, 20 cm^3, 1 cm^3
Kolbki miarowe 100 cm^3 – 3 szt.
Zlewka wąska 75 cm^3
Zlewki 100 cm^3 – 3 szt.
Kolbki Erlenmayera 200 cm^3 – 2 szt.

ODCZYNNIKI

Roztwór NaOH 1 mol·dm^{-3}
Roztwór HCl 1 mol·dm^{-3}
Roztwór CH_3COOH 1 mol·dm^{-3}
Roztwór fenoloftaleiny
Bufor pH = 7

WYKONANIE

1. Przygotować w dwóch kolbkach na 100 cm^3 roztwory HCl i CH_3COOH o stężeniach 0,01 mol·dm^{-3} w sposób podany w tabeli 1. Przenieść pipetą 50 cm^3 otrzymanego roztworu HCl do zlewki (75 cm^3) i dodać kilka kropel fenoloftaleiny. Zmierzyć pH tego roztworu za pomocą pH-metru. Po dokonaniu pomiaru dodać z biurety do roztworu 0,2 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol·dm^{-3} przy włączonym mieszaniu. Odczytać pH po wyłączeniu mieszadełka. Dodać w ten sposób 1 cm^3 roztworu NaOH 0,1 mol·dm^{-3} (w porcjach po 0,2 cm^3) odczytując za każdym razem pH. Następnie dodać jeszcze kolejne porcje 0,1 mol·dm^{-3} NaOH po 0,5 cm^3 każda, odczytując również pH, aż do momentu uzyskania pH = 10.
Powtórzyć pomiary dla roztworów kwasu octowego. Pozostałe w kolbkach roztwory kwasów wylać i wymyć kolbki.

2. Przygotować w kolbce (100 cm^3), roztwór buforu octanowego (wskazanego przez prowadzącego ćwiczenie) w sposób podany w tabeli 1. Zmierzyć pH początkowe dla 50 cm^3 roztworu oraz po dodaniu kolejnych porcji roztworu NaOH 0,1 mol dm^{-3} w sposób podany dla roztworów kwasów (dochodząc do ok. 8 cm^3 roztworu miareczkującego).

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Na podstawie zmierzonych wartości pH poszczególnych roztworów sporządzić dla wszystkich badanych roztworów wykresy w układzie: pH = $f(V)$, gdzie V to objętość dodanego roztworu w cm^3.
2. Opisać wyniki przeprowadzonych badań.

<u>Opcjonalnie:</u> wyliczyć wartości pH sporządzonych roztworów, korzystając ze wzorów w przebiegu ćwiczenia.

Tabela 1. Sposób przygotowania roztworów.

Nr	Roztwór	Sposób przygotowania
1 2	0,01 mol·dm^{-3} HCl 0,01 mol·dm^{-3} CH_3COOH	**10 cm^3** kwasu o stężeniu 1 mol·dm^{-3} przenieść do kolbki miarowej (100 cm^3) i uzupełnić wodą do kreski. Z tak otrzymanego roztworu pobrać 10 cm^3, przenieść do następnej kolbki miarowej (100) cm^3 i uzupełnić wodą do kreski
3	0,1 mol·dm^{-3} CH_3COONa + 0,01 mol·dm^{-3} CH_3COOH	**11 cm^3** 1 mol·dm^{-3} CH_3COOH i **10 cm^3** 1 mol·dm^{-3} NaOH rozcieńczyć wodą do kreski w kolbce (100 cm^3)
4	0,1 mol·dm^{-3} CH_3COONa + 0,1 mol·dm^{-3} CH_3COOH	**20 cm^3** 1 mol·dm^{-3} CH_3COOH i **10 cm^3** 1 mol·dm^{-3} NaOH rozcieńczyć wodą do kreski w kolbce (100 cm^3)
5	0,01 mol·dm^{-3} CH_3COONa + 0,1 mol ·dm^{-3} CH_3COOH	**11 cm^3** 1 mol·dm^{-3} CH_3COOH i **1 cm^3** 1 mol·dm^{-3} NaOH rozcieńczyć wodą do kreski w kolbce (100 cm^3).
6	0,1 mol·dm^{-3} NaOH	**10 cm^3** 1 mol·dm^{-3} NaOH przenieść do kolbki miarowej (100 cm^3) i uzupełnić wodą do kreski
7	0,1 mol·dm^{-3} HCl	**10 cm^3** 1 mol dm^{-3} HCl przenieść do kolbki miarowej zawierającej ok. 70 cm^3 wody destylowanej i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Przydatne informacje
pK_a(CH_3COOH) = 4,76

Wzór tabeli i schematu opracowania

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny:
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*