

Gyenge sav disszociációs állandójának meghatározása pH-mérés alapján

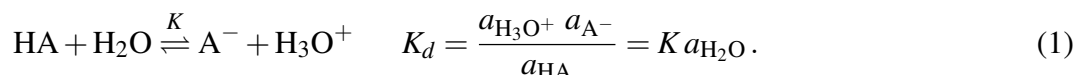
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 9.6, 10.2 és 10.8 fejezetek (4. kiadás).

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Gyenge sav savi disszociációs egyensúlyi állandójának meghatározása.

1. Bevezetés

Valamely sav disszociációs egyensúlyát vízben a K_d savi disszociációs állandóval lehet kifejezni, amely a víz, mint oldószer aktivitását – a hatalmas vízfelesleg miatt ez mindig állandó – magában foglalja.



Az aktivitás és a molaritás közötti kapcsolatot az $a_i = \frac{c_i \gamma_i}{c^0}$ egyenlet írja le, ahol γ_i az i komponensre vonatkozó aktivitási együttható és c_i a moláris koncentráció, mely alapján K_d kifejezhető az alábbi módon:

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]c^0} \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}, \quad (2)$$

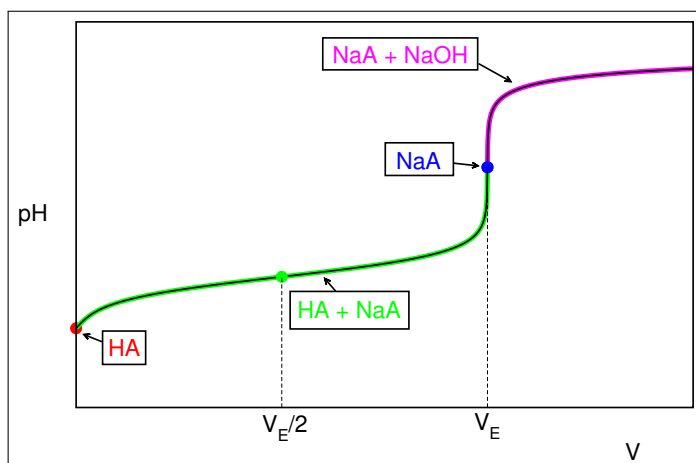
ahol a szögletes zárójelben lévő mennyiségek egyensúlyi moláris koncentrációkat jelentenek.

Egy gyenge sav disszociációs állandója meghatározható pH-mérés segítségével, titrálási görbék alapján. A gyenge savat erős bázissal titráljuk, miközben hidrogénelektóddal mérjük a hidrogénion aktivitását, illetve a pH változását. A mérési adatokból megrajzolható titrálási görbe (a titrált oldat pH-ja a mérőoldat térfogatának függvényében ábrázolva) az 1. ábrán látható.

A titrálás során – az ekvivalenciapont (V_E) előtt – a gyenge sav egy részét semlegesítjük az erős bázissal. Így minden mérési pontban olyan oldatunk van, amely egy gyenge savat és konjugált bázisának sóját tartalmazza. A titrálás során ezek aránya változik. Az oldatban a gyenge sav egyensúlyi koncentrációja nemcsak a hozzáadott lúg miatt csökken, hanem a disszociáció miatt is, következésképpen az oldatban a hidroxóniumion és a konjugált bázis koncentrációja nő a gyenge sav analitikai koncentrációjának rovására. Az utóbbi folyamat mértéke a disszociációs állandó értékétől függ, ezért alkalmas a pH-metria K_d meghatározására.

Az ekvivalenciapont utáni szakaszban az erős bázis feleslegben van és gyakorlatilag csak ez a felesleg határozza meg az oldat pH-ját. A titrálási görbének ez a része nem használható a K_d számításához, azonban mégis fontos kimérni, hogy az ekvivalenciapontot precízen meg lehessen határozni. A disszociációs állandó meghatározásánál mindig felmerül az a gond, hogy a definícióban aktivitások szerepelnek, míg a gyakorlatban csak koncentrációkkal tudunk dolgozni. A problémát kétféle módon lehet megoldani:

1. Állandó ionerősségen dolgozunk és koncentrációkkal számolunk. Ekkor az aktivitási együtthatók állandó értéket vesznek fel és beleolvadnak a koncentrációkkal meghatározott egyensúlyi állandóba (K_d^c). A mérést több ionerősségnél megismételve, majd a kapott értékeket az alkalmazott ionerősség függvényében nulla ionerősségre extrapolálva – valamilyen elmélet, pl. a Debye–Hückel alapján – megkapjuk K_d -t, mert nulla ionerősségnél az aktivitási együtthatók értéke definíciószerűen egységnyi.



1. ábra. Egyértékű gyenge sav NaOH vizes oldatával történő titrálási görbéje.

2. Változó ionerősséggel végezzük el a méréseket és az értékelés során figyelembe vesszük az aktivitási együtthatók függését az ionerősségtől. Ez ugyan jóval kevesebb kísérleti munkát igényel, de az adatok pontos kiértékeléséhez, még egyszerű egyensúlyi rendszerek esetében is, bonyolultabb matematikai módszerekre van szükség.

A gyakorlat során a második módszert alkalmazzuk.

2. Elméleti megfontolások

A gyenge sav disszociációs állandója a következő módon is megadható:

$$K_d = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (3)$$

Definíció szerint $p\text{H} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, így a titrálás során mért $p\text{H}$ -ből a hidroxóniumion (a továbbiakban csak hidrogénion) aktivitása számítható. A K_d kiszámításához még az egyensúlyi koncentrációkat és az aktivitási együtthatókat kell megadni a titrálási pontokban. Ezek számítását részletezzük most.

Legyen a gyenge egybázisú sav kezdeti moláris koncentrációja S_0 a V_0 kezdeti térfogatú titrálendő oldatban és legyen a savoldathoz adandó erős bázis moláris koncentrációja B_0 . Vegyük figyelembe a semlegesítési reakciót és a titrálendő oldat hígulását a titrálás során! A gyenge sav és a konjugált bázis analitikai (moláris) koncentrációja (S és B) a következőképpen adható meg az ekvivalenciapont előtti V_B lúgfogyáshoz tartozó titrálási pontban:

$$S = \frac{S_0 V_0 - B_0 V_B}{V_0 + V_B} \quad \text{és} \quad B = \frac{B_0 V_0}{V_0 + V_B}.$$

A gyenge sav egyensúlyi koncentrációjának megadásához vegyük figyelembe, hogy ennek egy része nem disszociált, másik része disszociált alakban van jelen. Ez utóbbi koncentrációja a $[\text{H}^+]$ -val lenne egyenlő, ha nem számolnánk a víz öndisszociációjával. Ez utóbbi folyamat ugyanannyi hidroxidiont ad, mint amennyi hidrogéniont, így ha az oldat egyensúlyi $[\text{H}^+]$ -ből kivonjuk a $[\text{OH}^-]$ -t, akkor megkapjuk a gyenge sav disszociációjából származó hidrogénion koncentrációját. Ezzel az értékkel kell csökkenteni a gyenge sav analitikai koncentrációját, hogy megkapjuk az egyensúlyi koncentrációt:

$$[\text{HA}] = S - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = S - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

A sav konjugált bázisának koncentrációját a gyenge sav disszociációja növeli. Amennyivel csökkentettük a gyenge sav analitikai koncentrációját, annyival kell növelni a konjugált bázisét, hogy megkapjuk az utóbbi koncentrációját egyensúlyban:

$$[\text{A}^-] = B + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]). \quad (5)$$

A (4) és az (5) kifejezéseket a (3) egyenletbe helyettesítve:

$$K_d = a_{\text{H}^+} \left(\frac{B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{S - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]} \right) \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}. \quad (6)$$

Ez az egyenlet elhanyagolások nélkül írja le az egyensúlyt. Ugyanehhez az eredményhez vezet az is, ha a K_d definíciójából, valamint az anyag- és töltésmegmaradási egyenletekből indulunk ki. A (6) egyenlet egyszerű számítási módszerekkel nem kezelhető, ezért további átalakításokat és megszorításokat kell bevezetni.

Ha olyan koncentrációtartományban dolgozunk, ahol a víz öndisszociációjából származó hidrogénion mennyisége nem jelentős ($p\text{H} < 6$), akkor a (6) egyenletben a $[\text{OH}^-]$ elhanyagolható a többi additív tag mellett. Ezt figyelembe véve a $p\text{H}$ értékét a következő egyenlet adja meg:

$$p\text{H} = pK_d + \lg \left(\frac{B + [\text{H}^+]}{S - [\text{H}^+]} \right) + \lg \frac{\gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}}. \quad (7)$$

Aktivítási együtthatókra a kiterjesztett Debye–Hückel-elmélet alapján tudunk megfontolásokat tenni. Az 1:1 összetételű és egységnyi töltésű ionokra disszociáló elektrolitok közepes aktivitási együtthatója a

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg \sqrt{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}} = -\frac{\mathcal{A}\sqrt{I}}{1 + D\sqrt{I}} \quad (8)$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol \mathcal{A} az oldószertől és a hőmérséklettől, D az elektrolittól függő állandó (általában B -vel jelölik, de ez most foglalt a bázis jelölésére), I pedig az oldat ionerőssége $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$, ahol z_i az i ion töltése és c_i pedig a moláris koncentrációja. Ahhoz, hogy a (8) egyenlettel viszonylag egyszerűen tudjunk számolni, három közelítést kell még bevezetnünk:

- Az elmélet szerint a töltéssel nem rendelkező részecskék aktivitási együtthatója egy, ezért $\gamma_{\text{HA}} = 1$.
- Viszonylag híg oldatokban ($< 0,02 \text{ mol/dm}^3$) $\gamma_{\text{H}^+} \approx \gamma_{\text{A}^-} \approx \gamma_{\pm}$. Sajnos töményebb oldatokban is csak ezt a közelítést tudjuk használni, mert az egyedi aktivitási együtthatók szétválasztására nincs mód.
- A (8) kifejezést Taylor-sorba fejtjük és csak az első két tagot vesszük figyelembe.

Ezekkel az egyszerűsítésekkel az aktivitási együtthatókat a

$$\lg \gamma_{\text{H}^+} = \lg \gamma_{\text{A}^-} = -\mathcal{A}\sqrt{I} + D'I \quad \text{ahol} \quad D' = \mathcal{A}D \quad (9)$$

egyenlet adja meg, ahol D' az elektrolittól függő állandó. Ezt figyelembe véve, a (7) egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$p\text{H} - \lg \left(\frac{B + [\text{H}^+]}{S - [\text{H}^+]} \right) + \mathcal{A}\sqrt{I} = pK_d + D'I, \quad \text{ahol} \quad [\text{H}^+] = \frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} = 10^{-p\text{H} + \mathcal{A}\sqrt{I} - D'I}. \quad (10)$$

Ez az egyenlet tovább egyszerűsíthető a titrálási görbe egyes szakaszain. Ha K_d elég kicsi és az analitikai koncentrációk elég nagyok ($S, B \gg [\text{H}^+]$), akkor a fenti egyenletben S és B mellett a $[\text{H}^+]$ elhanyagolható a gyenge sav kismértékű disszociációja miatt:

$$p\text{H} - \lg \left(\frac{B}{S} \right) + \mathcal{A}\sqrt{I} = pK_d + D'I. \quad (11)$$

A (10) és a (11) egyenletek baloldalán álló kifejezést az ionerősség függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek tengelymetszete pK_d -vel egyenlő. Az egyenletekben szereplő kifejezéseket a következő módon számíthatjuk:

- Az \mathcal{A} egy állandó, amely 1:1 arányú vizes elektrolit esetén a Debye–Hückel-elmélet alapján $\mathcal{A} = \frac{2618}{T^{3/2}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{K}^3 \text{dm}^3} \right)^{-1/2}$, ha 10-es alapú logaritmust használunk.
- A (11) egyenletben az ionerősség számításánál a semlegesített savból származó teljesen disszociált sót kell figyelembe venni. Ha csak ezzel számolunk, akkor azt a továbbiakban I_0 -lal jelöljük.
- A (10) egyenlet alapján történő ionerősség számításnál figyelembe kell venni a disszociált savat is a I mellett (ezt I_p -vel jelöljük). Itt két számítástechnikai probléma merül fel:
 1. A $[\text{H}^+]$ kifejezése tartalmazza D' -t is, ami explicit módon nem fejezhető ki a (10) egyenletből. Ahhoz, hogy a (10) egyenletet használni tudjuk, először a (11) alapján lineáris regresszióval kiszámítjuk D' -t (ezt a továbbiakban D'_0 -lal jelöljük). Ennek a D'_0 -nak a segítségével számítjuk a $[\text{H}^+]$ -t, amelynek ismeretében a (10) egyenlet is használhatóvá válik.
 2. A $[\text{H}^+]$ kifejezésében implicit módon benne van maga a $[\text{H}^+]$ is, hiszen az I ezt is magába foglalja. Ez a probléma kétféleképpen oldható meg:

- (a) Egy numerikus módszerrel (pl. intervallumfelezési eljárás, Newton – Raphson módszer, stb.) oldjuk meg a nemlineáris egyenletet minden mérési pontban.
- (b) I -t helyettesítjük I_0 -lal, amiben nem szerepel a hidrogénion koncentrációja. Ilyen módon a $[H^+]$ explicit módon számolható, de a használandó formula természetesen csak közelítő érvényű.

A gyakorlaton bármelyik módszer felhasználható a kiértékelés során.

3. A gyakorlat kivitelezése

3.1. A mérés kivitelezése

- A mérések előtt a pH-mérőt alkalmas pufferoldat(ok) segítségével hitelesíteni kell.
- Ha a titráló bázis pontos koncentrációja nem ismert, akkor azt meg kell határozni klasszikus sav – bázis titrálással. (A gyenge sav koncentrációját a pH-metriás titrálás és a pontos lúgkoncentráció alapján tudjuk a későbbiekben kiszámítani.)
- A kiadott, $\sim 0,1$ M ismeretlen oldatból $10,0\text{ cm}^3$ -t egy 200 cm^3 -es főzőpohárba pipettázunk és desztillált vízzel pontosan ismert térfogatra ($50 - 60\text{ cm}^3$ között) hígítjuk. Megvárjuk az oldat hőmérsékletének állandósulását (kb. 20 perc). A pH leolvasása után a $\sim 0,1\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH oldatot kezdjük adagolni az alábbiak szerint. Minden egyes mérőoldat adagolás után az oldatot $0,5 - 1$ percig erősen kevertetjük mágneses keverővel, majd a keverőt kikapcsolva leolvassuk a pH-t. A titrálást a következő módon végezzük:
 - 10 %-os titráltsági fokig $0,2\text{ cm}^3$ -enként adagoljuk a titráló oldatot, majd
 - 10 – 90 %-os titráltsági fok között $0,5\text{ cm}^3$ -enként,
 - 90 – 96 %-os titráltsági fok között $0,2\text{ cm}^3$ -enként,
 - 96 – 104 %-os titráltsági fok között $0,1\text{ cm}^3$ -enként,
 - 104 – 110 %-os titráltsági fok között $0,2\text{ cm}^3$ -enként és
 - 110 – 150%-os titráltsági fok között $0,5\text{ cm}^3$ -enként adagolunk.

Ha az első mérés nem sikerült (pl. túlszaladtunk az ekvivalenciaponton a rossz becslés miatt), akkor a mérést meg kell ismételni.

Megjegyzés: Az ekvivalenciapont helyét nagyon jól meg lehet becsülni az előzetes titrálási eredményekből, mivel az 50 %-os titráltsági foknál a $pH - V_B$ görbének inflexiós pontja van, a görbe meredeksége itt a legkisebb (lásd $V_E/2$ az 1. ábrán).

3.2. A kísérleti adatok értékelése

1. A mérési adatok alapján készítsük el a $pH - V_B$ ábrát. Ebből – esetleg ennek első vagy második deriváltjából – határozzuk meg az ekvivalenciaponthoz tartozó lúgfogyást (V_E). A görbe alapján becsüljük meg pK_d -t a $V_E/2$ térfogatnál mért pH értékeként.
2. Határozzuk meg pK_d és D_0 értékét a (11) egyenlet alapján lineáris regresszióval úgy, hogy I_0 -t tekintjük az ionerősségnek. El kell készíteni az adatokat és az illesztett egyenest tartalmazó grafikont.
3. Határozzuk meg pK_d és D' értékét a (10) egyenlet alapján lineáris regresszióval úgy, hogy I_p -t tekintjük az ionerősségnek és használjuk fel a már előzőleg kiszámított D'_0 értéket. El kell készíteni az adatokat és az illesztett egyenest tartalmazó grafikont. A diszkusszióban külön ki kell térni a számított pK_d és D' értékek megbízhatóságának elemzésére.

4. Adjuk meg V_0 , V_E , S_0 , B_0 és pK_d értékeit (az utóbbit szórással), valamint foglaljuk össze az adatainkat a következő táblázatba:

V_B / cm^3	pH	S / M	B / M	I_0 / M	$\text{pH} - \lg \frac{B}{S} + \mathcal{A} \sqrt{I_0}$	I_P / M	$\text{pH} - \lg \left(\frac{B + [\text{H}^+]}{S - [\text{H}^+]} \right) + \mathcal{A} \sqrt{I_P}$

5. Hasonlítsuk össze a fenti táblázat 5–6. és 7–8. oszlopai alapján készült grafikonokat. Magyarázzuk meg a hasonló és eltérő lefutás okát különböző titráltsági fokoknál! Ezek alapján mondjuk meg, milyen sav/bázis arányoknál használható jól az egyszerű pufferképlet $\left([\text{H}^+] = K_d \frac{S}{B} \right)$ pH-számolásra és mikor szükséges a másodfokú közelítés $\left([\text{H}^+] = K_d \frac{S - [\text{H}^+]}{B + [\text{H}^+]} \right)$ használata!
6. Hasonlítsuk össze a különböző módszerekkel kapott pK_d adatokat, illetve irodalmi adatokkal vessük össze azokat!

Ellenőrző kérdések

- Írja le a Brønsted-féle sav – bázis elmélet lényegét max. 5 mondatban!
- Írja fel egy egyértékű gyenge savra a savi disszociációs állandó definiáló egyenletét!
- Mi az aktivitás és az aktivitási koefficiens?
- Rajzolja fel sematikusan egy egyértékű gyenge sav egyértékű erős bázissal történő titrálásának a titrálási görbét és ismertesse a jellemző pontokat!
- Mi a félneutralizációs pont? Mit lehet belőle meghatározni?
- Mi az ionerősség? Mennyi az ionerősség abban az oldatban, amelyben 0,001 M CH_3COONa és 0,02 M K_2SO_4 van?
- Hogyan határozható meg a pK_d a titrálási adatokból?
- Hogyan számítható ki a pufferoldatok pH-ja különböző titráltsági fokoknál?
- Számítsa ki a pH-ját a következő pufferoldatoknak ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$):
a: 0,01 M CH_3COOH és 1,0 M CH_3COONa ,
b: 0,1 M CH_3COOH és 0,001 M CH_3COONa .
- 25 cm³ térfogatú 0,2 M koncentrációjú ecetsavoldathoz 5 cm³ térfogatú 0,6 M koncentrációjú NaOH-oldatot adunk. Mennyi lesz a keletkező oldatban az ecetsav és a nátrium-acetát koncentrációja? Mekkora az oldat pH-ja, ha $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$?