

Gyenge sav disszociációs állandójának meghatározása pH-mérés alapján

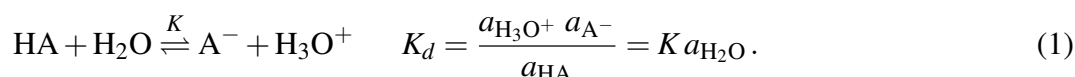
Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 9.6, 10.2 és 10.8 fejezetek (4. kiadás).

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Annak bemutatása, hogyan kell egy kémiai problémához levezetni egy olyan egyenletet, melyet a mérési adatok illesztésére használva egy keresett kémiai paraméter (itt egy gyenge sav disszociációs egyensúlyi állandója) meghatározható.

1. Bevezetés

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



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

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

ahol a szögletes zárójelben lévő mennyiségek egyensúlyi moláris koncentrációkat jelentenek.

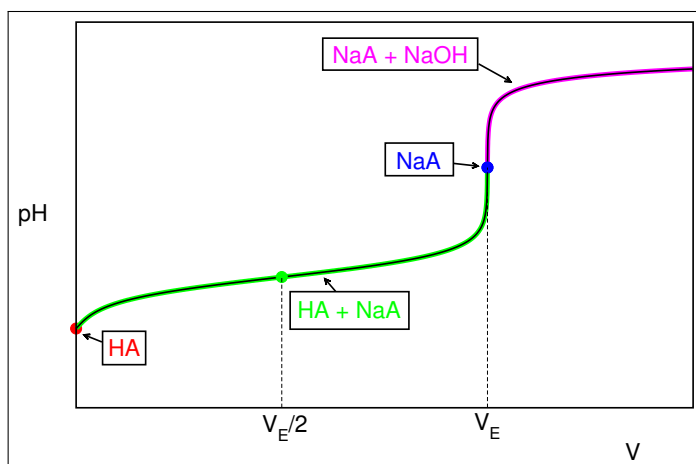
Egy gyenge sav disszociációs állandója meghatározható pH-metriás titrálási görbék alapján. Ekkor a gyenge savat erős bázissal titráljuk, miközben hidrogénelektóddal mérjük a hidrogénion aktivitását, illetve a pH változását. A mérési adatokból megrajzolható titrálási görbe (a titrált oldat pH-ja a mérőoldat térfogatának függvényében) 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 rendszerünk van, amely a gyenge savat (HA) és annak konjugált bázisának sóját (NaA) oldott állapotban tartalmazza. A titrálás előrehaladásával 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 egzakt módon kétféleképpen lehet megoldani:

1. Állandó ionerősségen dolgozunk és koncentrációkkal számolunk. Ekkor az aktivitási együtthatók gyakorlatilag állandó értéket vesznek fel és beleolvadnak a koncentrációkkal meghatározott egyensúlyi



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

állandóba (K_d^c). A mérést több ionerősségnél megismételve, majd a kapott értékeket az alkalmazott ionerősség függvényében nulla ionerősségre extrapolálva – pl. a Debye–Hückel-elmélet alapján – megkapjuk K_d -t, mert nulla ionerősségnél az aktivitási együtthatók értéke definíciószerűen egységnyi.

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 azzal a közelítő feltételezéssel élünk, hogy a titrálás közben a rendszer elegendően híg ahhoz, hogy az aktivitási együtthatókat egységnyinek tekinthessük (ionerősség, $I < 0,02$ M), és hogy az ionerősség változásának hatása a mérési hiba nagyságrendjébe essen. Ezért a (2) egyenlet jobb oldalán az aktivitásokat tartalmazó szorzótényező elhagyható, és K_d számítható pusztán az egyensúlyi koncentrációk ismeretében.

2. A gyakorlat kivitelezése

1. A mérések előtt a pH-mérőt kalibrálni kell. Ehhez az elektródot először kb. 10 percig desztillált vízben kell áztatni úgy, hogy az iontranszportot biztosító pórusos porcelán egység a víz szintje alatt legyen. Ezt követően, szobahőmérsékletű pH-puffer oldatok segítségével kell elvégezni a kalibrálást, a pH-mérő gépkönyvének megfelelően. A kalibrálást a kisebb pH-jú pufferrel kell kezdeni, majd a teljes kalibrálás végeztével ismét meg kell mérni ezen oldat pH-ját. Amennyiben a mért és a névleges érték $\pm 0,1$ -nél jobban eltér egymástól, a kalibrálást meg kell ismételni.
2. A titráló bázis pontos koncentrációja (c_{NaOH}) fel van tüntetve a tárolóedényen, ezzel az értékkel kell számolni a továbbiak során.
3. A kiadott, $\sim 0,1$ M koncentrációjú ismeretlen savoldatból $10,0 \text{ cm}^3$ -t egy 200 cm^3 térfogatú főzőpohárba kell pipetázni, és desztillált vízzel pontosan ismert térfogatra (V_{sav} , $50 - 60 \text{ cm}^3$ között) kell hígítani. Híg oldatról lévén szó, a térfogatot additívnek lehet tekinteni.
4. A pH-mérő oldatba helyezését követően meg kell várni, hogy a mért érték állandósuljon. A kiinduló érték lejegyzése után a savoldatot az ismert koncentrációjú NaOH-oldattal kell titrálni. Minden egyes mérőoldat adagolás után az oldatot mágneses keverővel, $0,5 - 1$ percig erősen kevertetni kell, majd a keverő kikapcsolása és a folyadék nyugalmi helyzetbe kerülése után le kell olvasni a pH-t. Ahhoz, hogy az 1. ábrán látható titrálási görbe minden szakaszon megfelelő felbontással álljon rendelkezésre, a titrálást a következő módon kell elvégezni:
 - (a) Az egyértékű sav hozzávetőleges anyagmennyisége, a titrálószer koncentrációja, valamint a sztöchiometriai egyenlet alapján becsülni kell az ekvivalencia ponthoz tartozó titrálószer fogyást; a továbbiakban ezt kell 100 %-os titráltsági foknak tekinteni.
 - (b) 10 %-os titráltsági fokig $0,2 \text{ cm}^3$ -enként kell adagolni a titráló oldatot, majd
 - (c) 10 – 90 %-os titráltsági fok között $0,5 \text{ cm}^3$ -enként,
 - (d) 90 – 96 %-os titráltsági fok között $0,2 \text{ cm}^3$ -enként,
 - (e) 96 – 104 %-os titráltsági fok között $0,1 \text{ cm}^3$ -enként,
 - (f) 104 – 110 %-os titráltsági fok között $0,2 \text{ cm}^3$ -enként és
 - (g) 110 – 150 %-os titráltsági fok között $0,5 \text{ cm}^3$ -enként.

A titrálást még legalább egyszer meg kell ismételni.

Figyelem: A kiértékelés során a nemlineáris paraméterbecsléshez használandó egyenletet a laborgyakorlat időtartama alatt kell levezetni, és ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel. Ennek hiányában a laboratórium nem hagyható el.

3. A kísérleti adatok értékelése

1. A vizuális összehasonlítás érdekében, a mérési adatok alapján kapott három titrálási görbét egy közös ábrán kell feltüntetni. Az esetleges jelentős eltéréseket magyarázni kell. A kiértékelés további részeit mindegyik adatsorra végre kell hajtani, csak a végeredmények (pK_d és savkoncentráció, c_s) számításakor lehet adatsort elhagyni. Egy adatsor (részletének) figyelmen kívül hagyását minden esetben indokolni kell.
2. pK_d meghatározása numerikus deriválással
 - (a) A jobb átláthatóság érdekében a titrálási görbéket most külön-külön ábrákon is fel kell tüntetni. Bármely titrálási görbének (a titrálás típusától függetlenül) inflexiós pontja van az ekvivalencia pontban; addig általában nő a görbe meredeksége, utána pedig csökken. Numerikus deriválás segítségével meg kell határozni az ekvivalenciaponthoz tartozó lúgfogyást (V_E) mindhárom mérés esetén. Az adatsorok szélein kétpontos, a közbülső értékeknél hárompontos numerikus deriválást kell alkalmazni (szükség esetén itt érhető el segítség: <https://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/maf.html>, *Analitikus és numerikus differenciálás és integrálás* fejezet). A derivált görbéket fel kell tüntetni a megfelelő titrálási görbék ábráin.
 - (b) Az aktivitási együtthatók kezelésére tett korábbi megállapítás alapján a (2) egyenletből látszik, hogy a pK_d egyszerűen meghatározható a mért pH segítségével, amennyiben az adott titrálási pontban a még meg nem titrált sav koncentrációja ($[HA]$) megegyezik a már megtitrált sav, azaz a só koncentrációjával ($[A^-]$). Tudva, hogy az ekvivalenciapontban csak a sav-bázis reakcióból származó só van jelen a rendszerben, a pK_d meghatározható az 1. ábra, a (2) egyenlet és a fentebb számolt V_E -k ismeretében. Minden titrálási görbe esetén meg kell határozni az adott mérésből számítható pK_d -t. Ezen módszer végeredményeként az átlagos pK_d -t és annak bizonytalanságát (szórását) kell megadni.
3. pK_d és c_{sav} meghatározása nemlineáris paraméterbecsléssel
 - (a) A gyakorlatban sokszor feladat, hogy a mérési adatokat egy megfelelő (gyakran nemlineáris) egyenlet alapján illesszük, és így határozzunk meg bizonyos paramétereket. Az is gyakori eset, hogy az illesztendő egyenlet nem áll rendelkezésre. A következőekben egy példán keresztül lépésről-lépésre kell elsajátítani, hogyan lehet az alapvető kémiai tudás segítségével felépíteni egy illesztendő egyenletet. Ezt követően nemlineáris paraméterbecslés segítségével kell meghatározni a vizsgált savoldat koncentrációját és a sav disszociációs állandóját.
A következő lépéseket pontról-pontra haladva a jegyzőkönyvben kell vezetni.
 - (b) Először azonosítani kell a rendelkezésre álló és a meghatározandó paramétereket. Ez a mostani pH -metriás titrálás esetében a következőket jelenti
 - i. A titrálás során ismertek: (a) titrált oldat teljes térfogata, (b) titrálószer térfogata (fogyása) és (c) titrálószer törzsoldatának koncentrációja
 - ii. A titrálás segítségével meghatározandó: (a) titrált oldat koncentrációja (c_s) és (b) gyenge sav disszociációs állandója
 - (c) Fel kell írni a vizsgált, egyértékű gyenge sav disszociációs egyensúlyának reakcióegyenletét (a víz szerepeltetése nélkül) és az azt leíró disszociációs állandót. A korábbiakban leírtak alapján elegendő az egyensúlyi koncentrációkat használni és az aktivitási együtthatók figyelembe vételétől el lehet tekinteni.
 - (d) A K_d -re felírt egyenletben egyensúlyi koncentrációk szerepelnek, amik a legtöbb esetben nem mérhetők közvetlenül. Jelen esetben a $[H^+]$ jól becsülhető a titrálás során mért pH alapján (azért csak becslés, mert szigorúan véve a pH -ból a hidrogénion aktivitása lenne számolható, de ezt most számértékében egyenlőnek tekintjük a molaritásával). Az egyenletben $[A^-]$ és $[HA]$ továbbra is ismeretlen. Ahhoz, hogy a K_d -re felírt egyenlet használható legyen a további számításokhoz,

a kérdéses egyensúlyi koncentrációkat vissza kell vezetni a bemérési koncentrációkra és a titrálás során mérhető térfogatokra. Ezt a következő pontban leírtak szerint kell megtenni.

- (e) Fel kell írni a titrálás során lejátszódó reakció sztöchiometriai egyenletét. A vegyületek oldatbeli disszociációját ebben a lépésben még nem kell figyelembe venni.
- (f) A sztöchiometriai egyenlet alapján, az 1. ábra zölddel jelölt, ekvivalencia pont előtti tartományával analóg módon fel kell írni az oldatban megtalálható részecskéket (anyagfajtákat). Az oldott anyagokat és az oldószert is figyelembe kell venni, valamint a részecskék lehetséges disszociációját. Az erős elektrolitok teljes mértékben disszociálnak.
- (g) Az előzőek alapján külön-külön fel kell írni az anyagmérleg-egyenleteket a titrált savra és a titrálószerre vonatkozóan. Ez azt jelenti, hogy egy adott anyagra, ami több különböző formában is jelen van az egyensúlyi rendszerben, a bemérésből számolható koncentráció a különböző formák egyensúlyi koncentrációinak összege (hiszen a vizsgált folyadék rendszer térfogata állandó, így gyakorlatilag az anyagmennyiség megmaradását írtuk fel). A sav bemérésből számolható koncentrációját c_s -sel, a NaOH-ét pedig c_b -vel kell jelölni.
 c_b -t nem előnyös az $[\text{OH}^-]$ -val felírni, mert ezek az ionok a víz disszociációjából is származhatnak.
- (h) Az előzőekben felsorolt részecskék segítségével fel kell írni a töltésmérleg-egyenletet a sztöchiometriai egyenlettel megadott reakcióra. Az elektroneutralitás értelmében ez azt jelenti, hogy a különböző kationok egyensúlyi koncentrációinak összege meg kell, hogy egyezzen a különböző anionok egyensúlyi koncentrációinak összegével.
- (i) Annak érdekében, hogy a lehető legkevesebb független adatra legyen szükség az illesztendő egyenlet meghatározásakor, fel kell írni a vízionszorzatot, mely kapcsolatot teremt a $[\text{H}^+]$ és $[\text{OH}^-]$ között. (Nem célravezető a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ használata a $[\text{H}^+]$ helyett, hiszen lényegében ugyanarról a részecskéről van szó, ugyanakkor látszólagosan növelné az ismeretlen paraméterek számát.)
- (j) A cél az, hogy a K_d -re felírt egyenletben minden egyensúlyi koncentrációt ki tudjunk fejezni ismert koncentráció és térfogat adatok felhasználásával. Ehhez a töltésmérleg-egyenlet és a vízionszorzat segítségével úgy kell kifejezni $[\text{A}^-]$ -t, hogy az számolható legyen a titrálás során mért pH-ából. Amikor lehetséges, az $[\text{A}^-]$ -ra kapott kifejezésben szereplő (ismeretlen) egyensúlyi koncentrációt a(z ismert) bemérési koncentrációval kell helyettesíteni.
- (k) Az előző ponthoz hasonlóan, $[\text{HA}]$ -t ki kell fejezni az anyagmérleg egyenletből, majd az előbb levezetett egyenlet felhasználásával egyszerűbb alakra kell hozni, azaz a lehető legtöbb ismert paraméter szerepeljen benne.
- (l) Az előző lépésekben, az $[\text{A}^-]$ -ra és a $[\text{HA}]$ -ra kapott kifejezéseket be kell helyettesíteni a K_d -re felírt egyenletbe.
- (m) Az előzőekben kapott kifejezésben K_d az egyik keresett paraméter (azaz egyetlen értéket kell majd meghatározni rá a paraméterbecslés során), ugyanakkor az egyenletben szerepel c_b és c_s is. Ezek változók az egyenletben, melyek értéke a titrálás során folyamatosan változik a hígulás miatt. Ezért az egy adott titrálási pontban az oldatra érvényes c_b -t ki kell fejezni a lúg törzsoldat koncentrációjának (c_{NaOH}), valamint a titrált oldat térfogatának és a fogyásnak (V_{NaOH}) az ismeretében. A térfogatosokat összeadhatónak kell tekinteni, azaz az oldat teljes térfogata a fogyás és a titrált savoldat teljes térfogatának (V_{sav}) összege.
Hasonlóan, c_s -t ki kell fejezni a titrált, ismeretlen c_{sav} koncentrációjú és ismert V_{sav} térfogatú oldat titrálás során történő hígításából számolható koncentrációjával.
- (n) Az előző pontban c_b -re és c_s -re kapott kifejezéseket vissza kell helyettesíteni a K_d -re felírt egyenletbe. Ezzel megkaptuk a kifejezést, melyben K_d a titrálás során mért adatokból, vagy a mért adatokból közvetlenül számolható adatokból meghatározható. Ahhoz, hogy a titrálás során folyamatosan változó c_b és c_s értékek esetén együttesen határozzuk meg K_d -t, nemlineáris paraméterbecslést kell végrehajtani a következők szerint.

- (o) A titrálás során a pH -t mértük a hozzáadott lúgtérfogat függvényében. Ebből kifolyólag a paraméterbecsléshez is célszerű erre a formára hozni az egyenletet. Technikai okok miatt (Excel Solverrel történő paraméterbecsléshez) az egyenletet úgy kell átalakítani, hogy abból V_{NaOH} -t kell kifejezni a $[H^+]$ függvényében, és nem fordítva. Ezt kézzel papír alapon, vagy az online és ingyenes használható *Wolfram Alpha* segítségével kell megtenni (szükség esetén itt érhető el segítség: <https://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/mafm.html>, *Analitikus és numerikus differenciálás és integrálás* fejezet).

A *Wolfram Alpha* használata esetén az egyenletben szereplő hosszabb kifejezéseket egy-egy betűvel kell elnevezni, célszerűen ABC sorrendben; a program nehézkesen kezeli az összetett és speciális karaktereket tartalmazó karakterláncokat. Például, $a : V_{NaOH}$, $b : V_{sav}$ stb.

- (p) A mért adatokból minden titrálási pontban ($V_{NaOH, \text{mért}}$) ki kell számolni $[H^+]$ -t. A V_{NaOH} -ra kapott egyenlet alkalmazásával minden $[H^+]$ -ra ki kell számolni a $V_{NaOH, \text{számolt}}$ értéket. Ezen adatok alapján, nemlineáris paraméterbecsléssel kell a pK_d és c_{sav} értékét megadni. A paraméterbecslést minden titrálásra külön kell végrehajtani, és meg kell határozni a keresett értékek átlagát és szórását is. El kell készíteni a paraméterbecsléshez tartozó ábrát is; az illesztett görbéket a kiértékelés elején készített három mért titrálási görbével együtt kell feltüntetni.

Technikai segítség a paraméterbecsléshez:

A paraméterbecslés során $\Delta^2 = (V_{NaOH, \text{mért}} - V_{NaOH, \text{számolt}})^2$, és $Szum(\Delta^2)$ minimumát keressük. Továbbá, a V_{NaOH} -ra kapott egyenlet Excelbe történő beírásakor (technikai okok miatt) a disszociációs állandó értékét 10^{-pK_d} formában kell megadni és a vízionszorzat helyére 10^{-14} kerül. Ennek megfelelően az illesztendő paraméterek celláinak megnevezése c_{sav} és pK_d .

A paraméterbecsléssel kapott c_{sav} megfelel annak, amit az oldatkészítés alapján, a körülbelüli törzsoldat koncentrációból lehetne számolni?

4. Irodalmi adatokkal összevetve értékelni kell a különböző módszerekkel kapott pK_d értékeket; az irodalmi adat forrását is meg kell adni.

Ellenőrző kérdések

1. Írja le a Brønsted-féle sav – bázis elmélet lényegét max. 5 mondatban!
2. Írja fel egy egyértékű gyenge savra a savi disszociációs állandó definiáló egyenletét!
3. Mi az aktivitás és az aktivitási koefficiens?
4. Rajzolja fel sematikusan egy egyértékű gyenge sav egyértékű erős bázissal történő titrálásának a titrálási görbáját és ismertesse a jellemző pontokat!
5. Mi a félneutralizációs pont? Mit lehet belőle meghatározni?
6. Mi az ionerősség? Mennyi az ionerősség abban az oldatban, amelyben 0,001 M CH_3COONa és 0,02 M K_2SO_4 van?
7. Hogyan határozható meg a pK_d a titrálási adatokból?