

Zastosowanie metod potencjometrycznych w celu wyznaczenia i porównania stałych dysocjacji wybranych kwasów organicznych

Autorzy projektu:
Maciej Czajkowski
Anna Małkiewicz
ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie
w Toruniu

Opiekun projektu:
mgr Małgorzata
Augustynowicz-Kłyszewska

WPROWADZENIE

Wkładnik stężenia jonów hydroniowych(pH) to, w uproszczeniu, ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia tych kationów, pozwalający wyznaczyć odczyn danego roztworu.

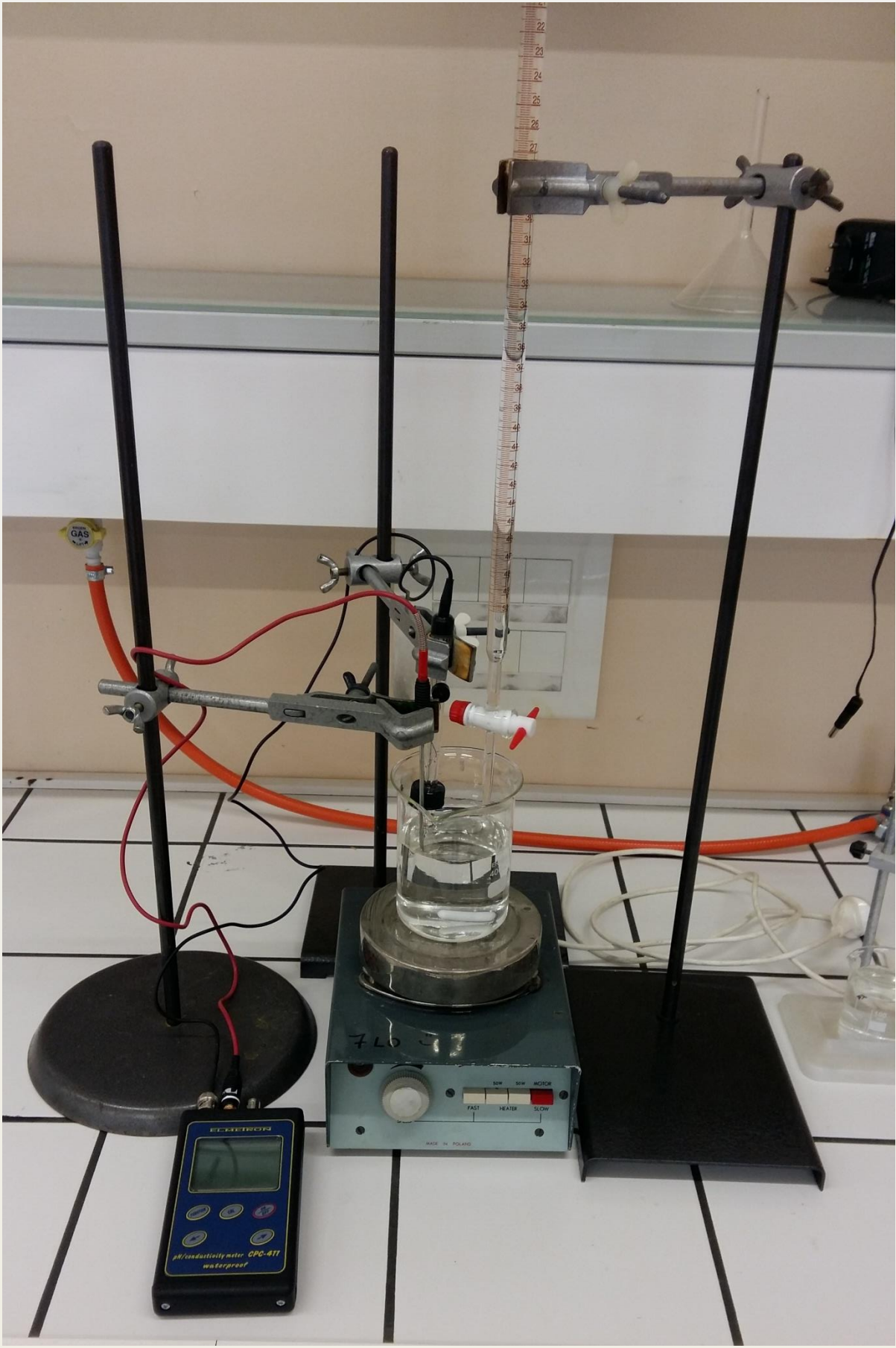
pH roztworów wodnych można ustalić za pomocą wielu, mniej lub bardziej precyzyjnych metod. Jedną z nich są pomiary pehametryczne, pozwalające z dużą dokładnością określić pH roztworu badanej substancji. Używane w nich urządzenie to tzw. pehametr. Otrzymywana wartość pH zależy od stężenia i stałej dysocjacji substancji rozpuszczonej, a także temperatury, dlatego co dokładniejsze pehametry składają się również z termometru.

Miareczkując badany kwas o zasadą w obecności elektrody możliwe jest wyznaczenie jego stałej dysocjacji, czyli określenie jego mocy. Stała dysocjacji kwasów(oznaczana jako K_a) jest stosunkiem iloczynu stężeń powstałych w wyniku dysocjacji jonów od stężenia cząsteczek niezdysocjowanych w stanie równowagi chemicznej. Można ją opisać równaniem:

$$K_a = \frac{C_{anionu} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{niezdysocjowanego\ kwasu}}$$

ZASTOSOWANIE

Pehametr jest urządzeniem wykorzystywanym nie tylko w laboratorium chemicznym, lecz również w wielu innych dziedzinach życia. Zastosowanie znalazł m. in. przy pomiarach odczynu ścieków, produktów spożywczych, kosmetyków, gleb, nawozów, zbiorników wodnych, a także w przemyśle skórzanym, papierniczym czy tekstylnym. W zależności od użycia urządzenia te różnią się rodzajem elektrody. W naszym przypadku wykorzystaliśmy pehametr do wyznaczenia stałych dysocjacji wybranych, prostych kwasów organicznych.



OPIS DOŚWIADCZENIA

1. Przed wykonaniem doświadczenia, przygotowaliśmy potrzebny nam sprzęt. Do użytej aparatury należały:

- pehametr
- mieszkadło magnetyczne
- biureta
- statywy
- zlewki
- pipeta
- nasadka

2. Następnie przygotowaliśmy 1 dm³ mianowanego roztworu NaOH o stężeniu 0,1M. Kolejnym krokiem było przygotowanie roztworów badanych kwasów, również o stężeniu 0,1M.

3. Teraz mogliśmy przystąpić do miareczkowania kwasów. W tym celu wyzerowaliśmy biuretę przygotowanym roztworem NaOH, zaś do zlewki o pojemności 400 cm³ dodaliśmy odmierzoną ilość badanego kwasu, czyli 20 cm³ i uzupełniliśmy roztwór wodą destylowaną do objętości 200 cm³, aby elektroda pehametru była odpowiednio zanurzona w roztworze.

4. Po wcześniejszym przygotowaniu sprzętu i odczynników, zaczęliśmy miareczkować roztwór. Po spisaniu początkowej wartości pH badanego roztworu, zapisywaliśmy wartość pH po każdym dodaniu 1cm³ zasady. Kiedy różnice w zmianie pH pomiędzy pomiarami były większe niż 0,2 jednostki, zaczęliśmy zapisywać wartości pH po dodaniu 0,5 cm³ zasady.

5. Każdy kwas miareczkowaliśmy w taki sam, wyżej opisany sposób, zaś momentem zakończenia miareczkowania był stan, kiedy ilość zasady zużyta do PR (momentu, w którym całkowita zawartość kwasu zostaje zobojętniona) równała się ilości zasady zużytej po tym punkcie.

6. Kolejnym krokiem było sporządzenie wykresów pH roztworu od V_{użytej zasady}. Na podstawie wyników zapisywanych w trakcie miareczkowania, przygotowaliśmy wykresy 2 metodami - ręcznie na papierze milimetrowym oraz w programie Microsoft Excel.

7. Na podstawie wykresów wyznaczyliśmy ujemne logarytmy stałych dysocjacji (pKa) badanych kwasów, zgodnie z metodą opisaną w problemie badawczym.

WYNIKI

Wzór kwasu	Wartość pKa wyznaczona w doświadczeniu	Wartość pKa podawana w literaturze
CH ₃ COOH	4,66	4,76
CH ₂ ClCOOH	2,88	2,87
CH ₂ ICOOH	3,17	3,18
CH ₃ CH ₂ BrCOOH	2,92	3,00
CH ₂ BrCH ₂ COOH	3,81	4,00

Wyniki otrzymane w doświadczeniu są bardzo bliskie wynikom podawanym w literaturze chemicznej. Niewielkie błędy mogą wynikać z niedoskonałości sprzętu oraz z zanieczyszczeń odczynników.

PROBLEM BADAWCZY

Wiedząc, iż moc(łatwość rozpadu na jonu) związku zależy od jego budowy, postanowiliśmy sprawdzić jaki wpływ na pKa wybranych kwasów organicznych, czyli:

- kwasu etanowego(octowego) - CH₃COOH
- kwasu jodoetanowego – CH₂ICOOH
- kwasu chloroetanowego – CH₂ClCOOH
- kwasu 2-bromopropanowego- CH₃CHBrCOOH
- kwasu 3-bromopropanowego – CH₂BrCH₂COOH

będzie miała:

- a) obecność i elektroujemność podstawnika –wodór charakteryzuje się najmniejszą wartością elektroujemności(E=2,1), zaś elektroujemność jodu(E= 2,66) jest znacznie mniejsze niż elektroujemność chloru(E=3,16),
- b) odległość przyłączonego atomu od grupy karboksylowej-w kwasie 2-bromopropanowym podstawiony atom chlorowca znajduje się bliżej grupy karboksylowej niż w kwasie 3-bromopropanowym,

Z wykresów można odczytać poszukiwaną wartość stałej dysocjacji, wiedząc, że:

$$K_a = \frac{C_{anionu} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{niezdysocjowanego\ kwasu}}$$

oraz że po wprowadzeniu do roztworu wodorotlenku powstaje sól, która w przeciwieństwie do oznaczanych przez nas kwasów dysocjuje w 100% można założyć, że C_{anionu} = C_{soli}. W takim przypadku, zgodnie z regułą przekory równowaga dysocjacji pozostałego słabego kwasu zostanie cofnięta, co pozwoli na przybliżenie:

C_{niezdysocjowanego kwasu} = C_{kwasu}. Podstawiając przybliżenia do równania dostajemy:

$$C_{H_3O^+} = \frac{C_{kwasu}}{C_{soli}} \cdot K_a$$

Po przekształceniu:

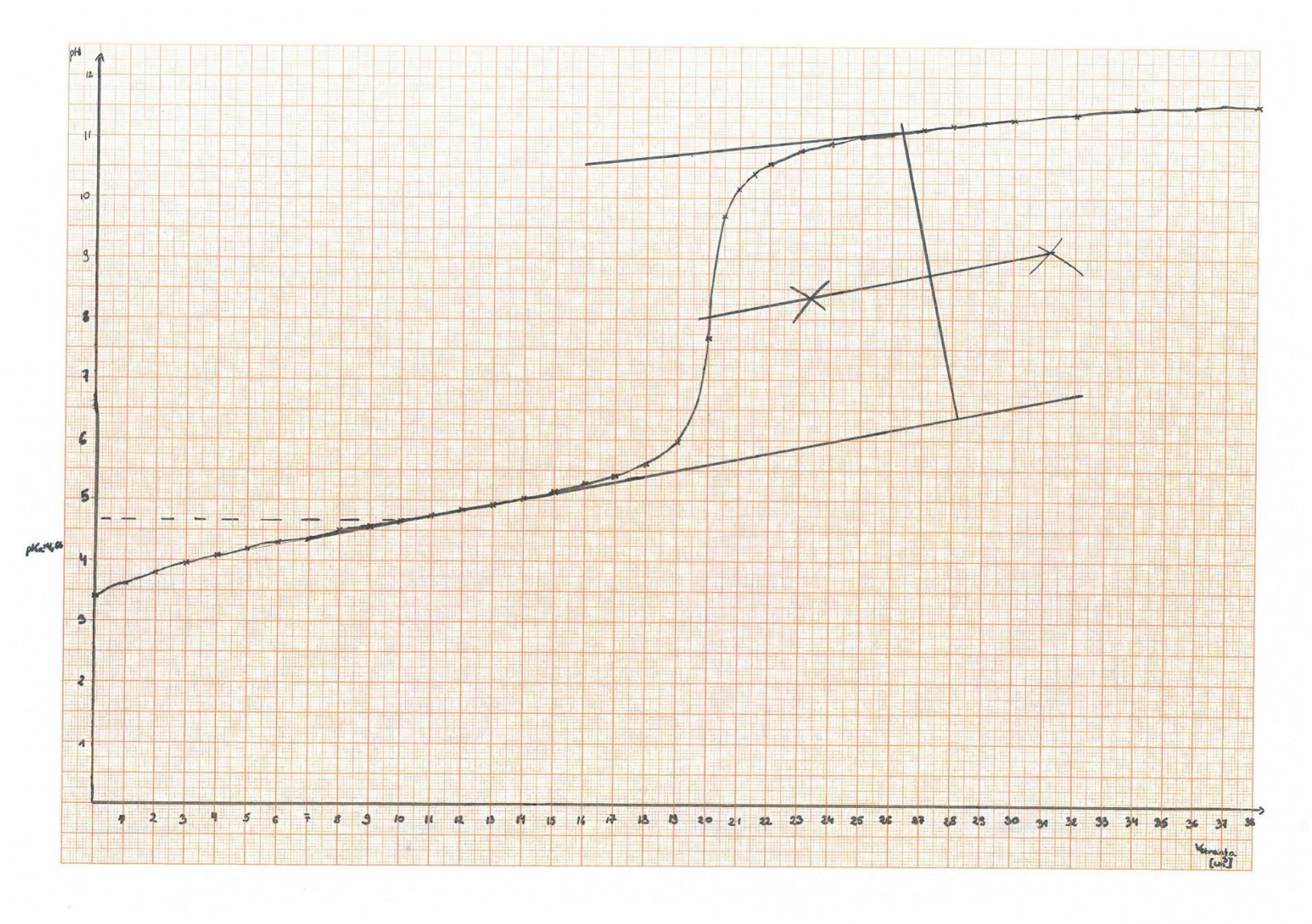
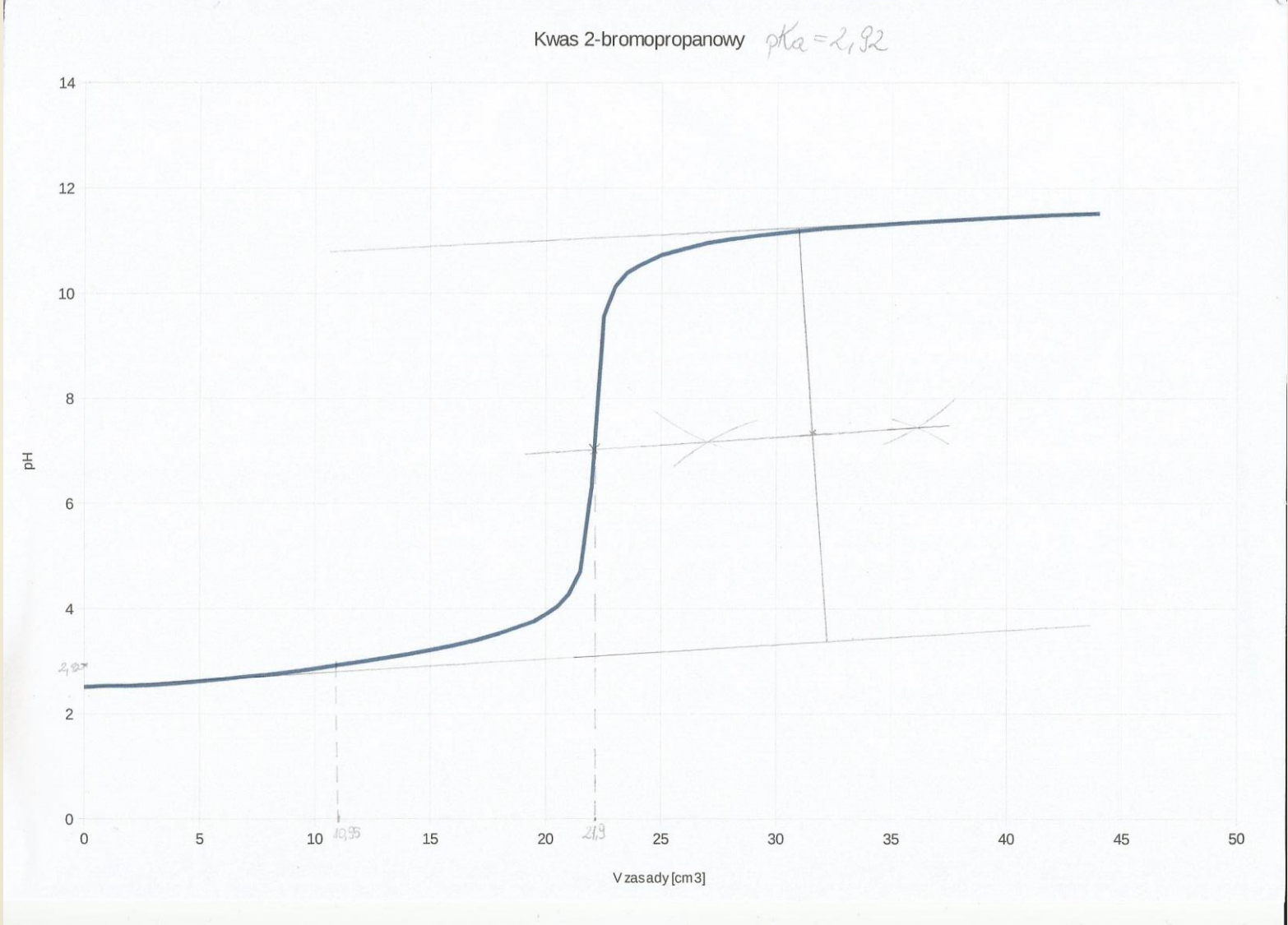
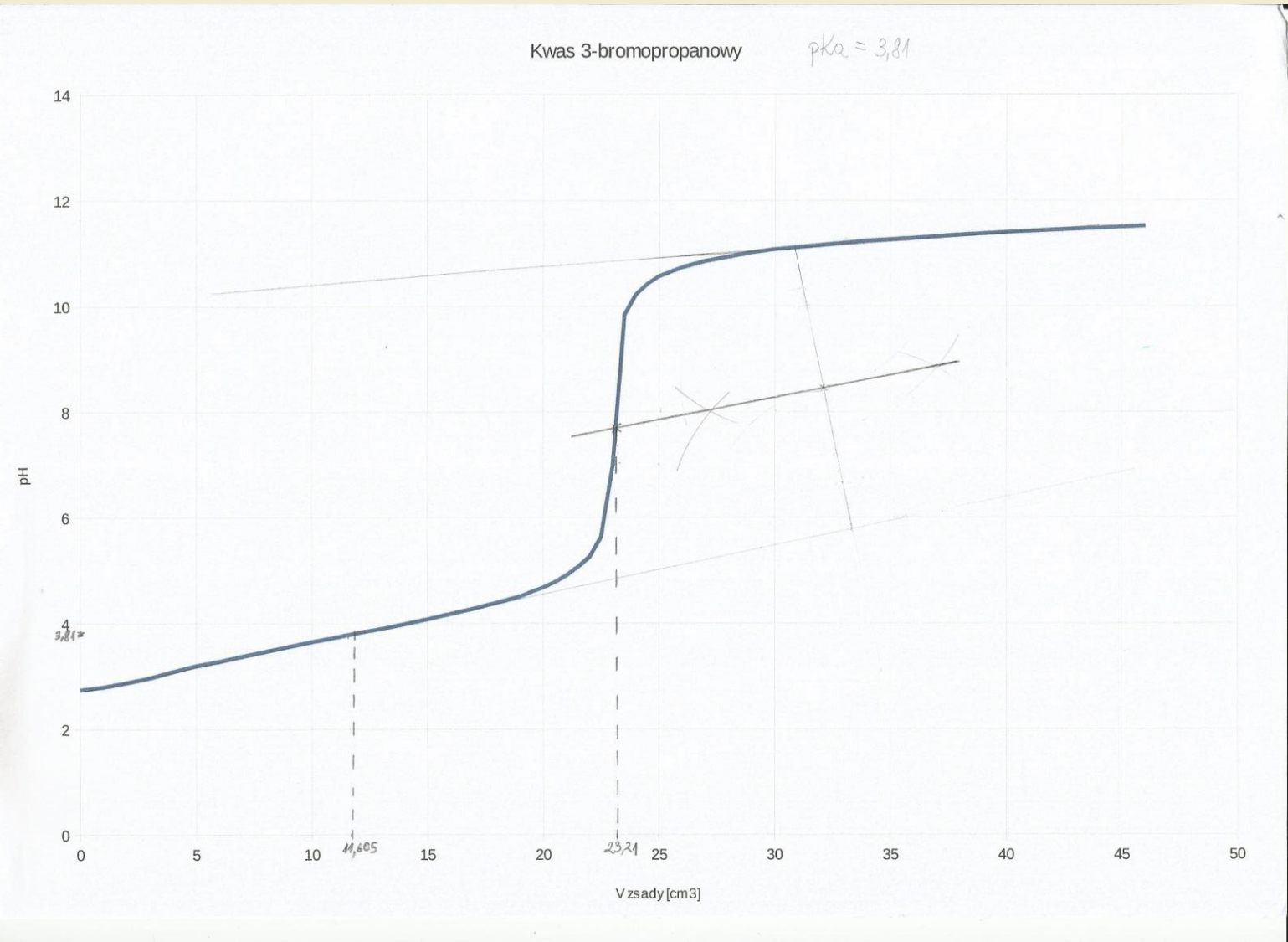
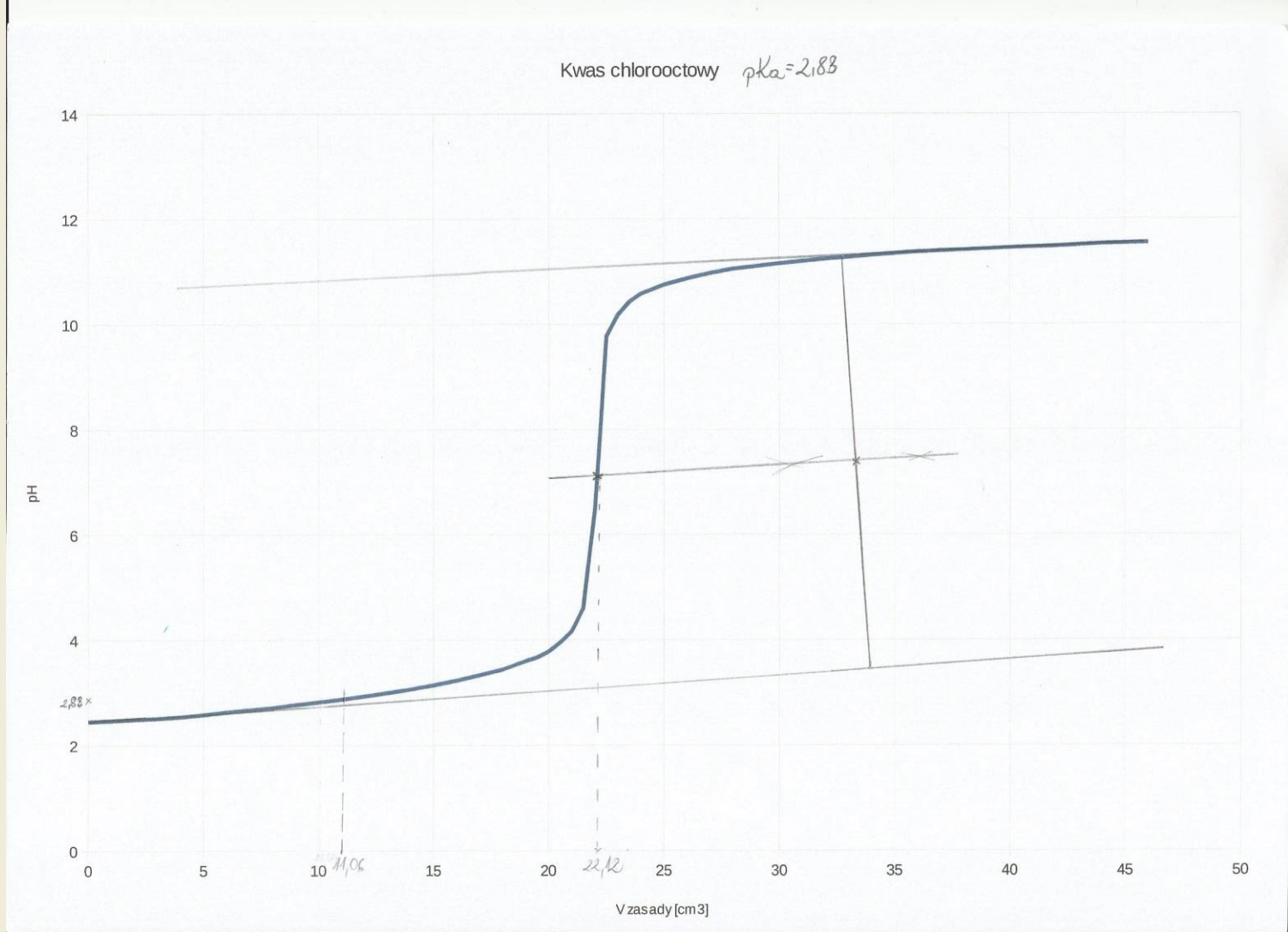
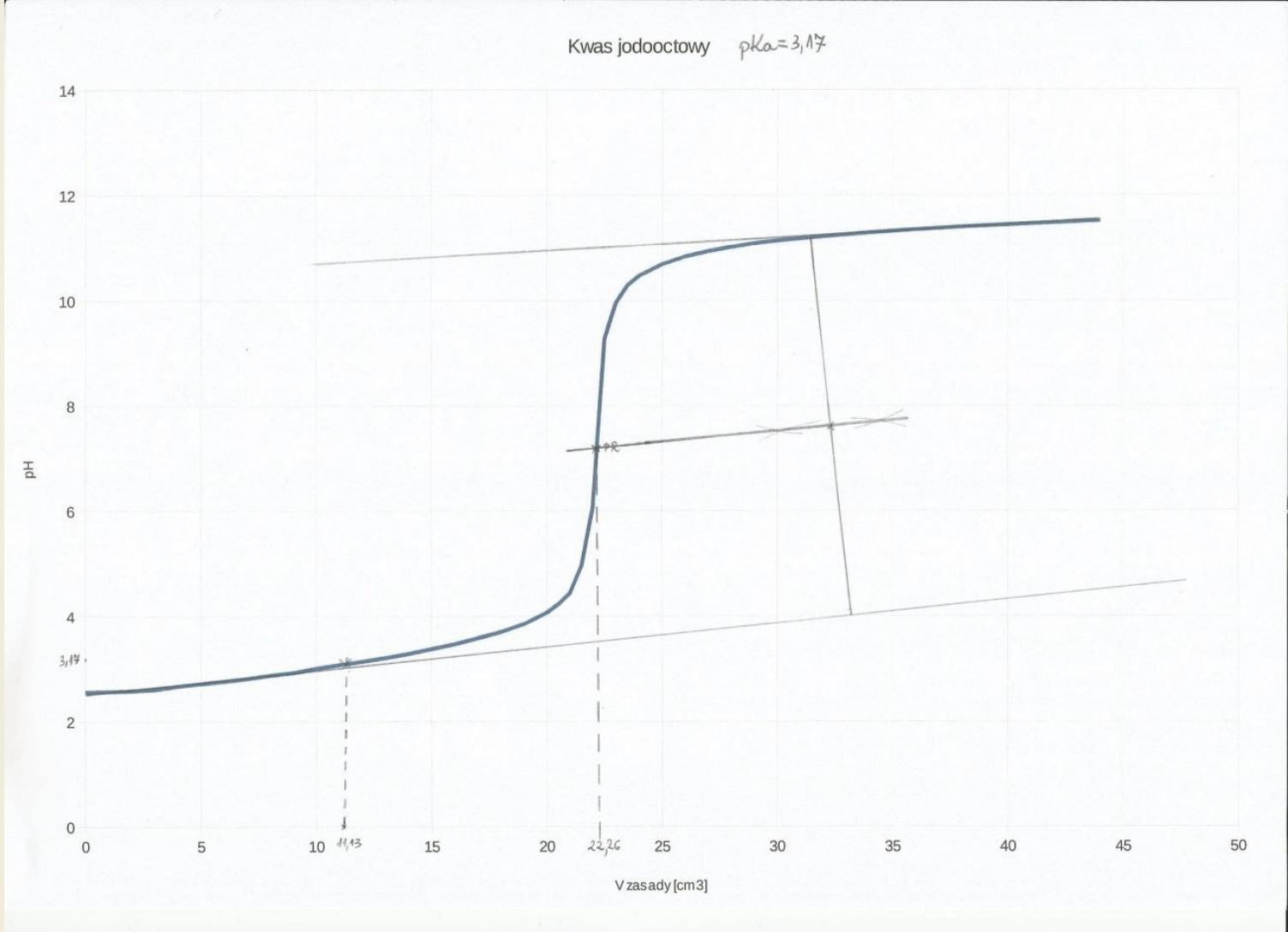
$$K_a = \frac{C_{soli} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{kwasu}}$$

Wyznaczysz ujemny logarytm ze stężenia jonów hydroniowych(pH) otrzymujemy:

$$pH = \log \frac{C_{soli}}{C_{kwasu}} + pK_a$$

W przypadku gdy pH zostanie zmierzone w momencie, w którym C_{kwasu} = C_{soli}, wtedy pH = pK_a.

Punkt ten odpowiada połowie objętości titranta potrzebnej do osiągnięcia punktu równoważnikowego miareczkowania.



Przykładowy wykres wykonany na papierze milimetrowym dla kwasu octowego

ANALIZA WYNIKÓW

Porównując otrzymane wartości pKa badanych kwasów, można stwierdzić że CH₂ClCOOH jest najmocniejszym kwasem, mocniejszym od innych badanych kwasów zawierających 2 atomy węgla w cząsteczce. Wzrost mocy kwasów spowodowany jest efektem indukcyjnym - atomy chlorowców są podstawnikami wyciągającymi elektrony i tym samym obniżają gęstość elektronową na atomie tlenu w grupie hydroksylowej będącej częścią grupy karboksylowej. Powoduje to ułatwienie zerwania wiązania O-H i stabilizuje powstający anion reszty kwasowej. Miarą tego efektu jest elektroujemność podstawnika - zatem atom chloru (E=3,16), będący bardziej elektroujemnym podstawnikiem niż atom jodu (E=2,66), sprawia że CH₂ClCOOH jest mocniejszy od CH₂ICOOH.

Analizując wyniki, łatwo również zauważyć, że badane kwasy zawierające podstawione atomami chlorowca kwasy octowe, są mocniejsze od kwasu etanowego.

Otrzymane wyniki pozwalają także stwierdzić, że CH₃CH₂BrCOOH jest mocniejszy od CH₂BrCH₂COOH. Wynika to z faktu, iż w cząsteczce CH₃CH₂BrCOOH podstawiony atom bromu znajduje się bliżej grupy karboksylowej niż w CH₂BrCH₂COOH, zatem opisany wcześniej efekt indukcyjny zachodzi mocniej w przypadku pierwszego kwasu.

WNIOŚKI

1. Pehametry mają bardzo szerokie zastosowanie. Mogą być używane nie tylko w laboratoriach chemicznych, ale również w przemyśle. Wielofunkcyjność pehametru podkreśla także fakt, że z powodzeniem można stosować go w celu wyznaczania stałych dysocjacji słabych elektrolitów.
2. Wyznaczanie stałych dysocjacji przy pomocy miareczkowania pehametrycznego pozwala osiągnąć bardzo dobre wyniki, zbliżone do literaturowych.
3. Podstawniki atomów chlorowca zwiększają moc kwasów organicznych.
4. Moc kwasów zawierających taką samą liczbę atomów węgla i taką samą liczbę atomów chlorowca, znajdujących się w takiej samej odległości od -COOH, zwiększa się wraz ze wzrostem elektroujemności podstawnika.
5. Im odległość od grupy karboksylowej podstawionego atomu chlorowca w kwasie organicznym jest większa, tym słabszy jest ten kwas.

ŹRÓDŁA

„Podstawy chemii nieorganicznej t.1” wyd. 6 , Adam Bielański
<http://www.chemia.uni.lodz.pl/~pitsel/docs/8cwiczenieBT.pdf> na dzień 15.06.2017 r.
<http://chemfiz.chemia.polsl.pl/chf/ph.pdf> na dzień 15.06.2017 r.
<http://www.hydromet.com.pl/zastosowania/wybor-elektrody-ph,2,2,129,14,129> na dzień 15.06.2017 r.

