

M4 - RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH

Przed przystąpieniem do wykonywania zajęć laboratoryjnych M4 należy opanować podstawy teoretyczne przedstawione poniżej, przeanalizować kolejne etapy wykonania ćwiczenia opisane w instrukcji, zaplanować wykonanie doświadczeń oraz rozwiązać zadania przygotowujące.

1. Podstawy teoretyczne do opracowania:

- stopień dysocjacji; prawo rozcieńczeń Ostwalda – zależność stopnia dysocjacji od stężenia;
- roztwory buforowe; zasada działania buforu – reakcje równowagowe ustalające się w roztworze buforowym;
- teoretyczna zależność pH od składu roztworu buforowego (należy wyprowadzić tę zależność na podstawie stałej reakcji równowagi ustalającej się w roztworze buforowym);
- pojemność buforowa oraz czynniki wpływające na nią;
- wpływ rozcieńczania roztworu buforowego na jego pH.
- pomiar pH roztworu oraz siły elektromotorycznej ogniwa;
- wyznaczenie aktywności jonów metalu w roztworze na podstawie pomiarów siły elektromotorycznej.

Literatura:

Skrypt „[Równowagi chemiczne w roztworach wodnych](#)”

A. Hulanicki, *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN, 2012

Z. Galus (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, 2005

Podstawowy sprzęt laboratoryjny: kolba miarowa, pipeta jednomiarowa, cylinder miarowy, zlewka, gruszka, elektroda szklana, elektroda kalomelowa, pH-metr, miliwoltomierz, mieszadło magnetyczne, tryskawka.

Podstawowe czynności laboratoryjne: mycie szkła laboratoryjnego, przygotowanie roztworów o określonym stężeniu, obsługa elektrod szklanej i kalomelowej.

Literatura:

Skrypt „[Podstawy techniki pracy laboratoryjnej](#)”

2. Analiza instrukcji wykonania ćwiczenia M4

Ćwiczenie 1 – jakich naczyń i jakiego sprzętu laboratoryjnego użyjesz do przygotowania poszczególnych roztworów (na laboratorium będziesz miał/miała do dyspozycji roztwór kwasu octowego o stężeniu 0,10 M)? Dlaczego pomiary pH należy wykonywać w kolejności od roztworu o najmniejszym stężeniu do roztworu o największym stężeniu? Co musisz zrobić przed użyciem elektrody pH-metrycznej do pomiarów? W jaki sposób obliczysz stopień dysocjacji kwasu w poszczególnych roztworach? W jaki sposób wyznaczysz stałą dysocjacji kwasu? Czy spodziewasz się tego, że stopień dysocjacji będzie w każdym roztworze taki sam? A stała dysocjacji (jeżeli wynik doświadczalny będzie inny niż spodziewany, to czym to może być spowodowane)? W jaki sposób wyznaczysz wartość stałej dysocjacji kwasu uwzględniając wyniki wszystkich swoich pomiarów? W jaki sposób przygotujesz tabelę do zapisywania wyników pomiarów w dzienniku laboratoryjnym? Co będziesz wpisywał w poszczególnych wierszach i kolumnach tej tabeli?

Ćwiczenie 2 i 3 – dlaczego przygotowując roztwory w obu ćwiczeniach wystarczy odmierzać wskazane objętości za pomocą cylindra miarowego? Czy niezbędna jest ponowna kalibracja elektrody pH-metrycznej, jeśli używasz tego samego urządzenia co w ćwiczeniu 1 i zostało ono już wykalibrowane? Kiedy należy wykonać kalibrację ponownie? Czy przygotowując roztwory do badania wystarczy je tylko połączyć czy też starannie wymieszać? W jakim stosunku objętościowym mieszane są składniki buforu mrówczanowego o pH = 3.5? Czy rozcieńczanie

roztworu buforowego będzie zmieniało jego pH? Wykonaj obliczenia pozwalające ustalić stosunki objętościowe zmieszanych składników buforu octanowego, tak aby uzyskać roztwory o teoretycznym pH wynoszącym 4,2, 4,7 i 5,2. Czy roztwory przygotowane przez zmieszanie obliczonych powyżej objętości będą posiadały założone pH? Jeśli nie, to jaka jest tego przyczyna? Dlaczego przygotowując roztwory do wyznaczenia pojemności buforowej musimy używać pipet jednomiarowych? Dlaczego ważne jest dokładne wymieszanie (przy użyciu mieszadła magnetycznego) roztworu buforowego z dodanym kwasem/zasadą przed wykonaniem pomiaru pH? Co musisz znać, aby wyznaczyć pojemność buforową badanych roztworów?

Ćwiczenie 4 – Przedmiotem ćwiczenia jest porównanie zdolności kompleksujących amoniaku (NH_3) oraz jonów tiosiarczanowych ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) w stosunku do kationu Ag^+ . Jakie kompleksy będą tworzyły się w wyniku reakcji jonów Ag^+ z nadmiarem amoniaku lub jonów tiosiarczanowych? Jak będzie się zmieniała aktywność jonów Ag^+ w zależności od nadmiaru, a co za tym idzie stężenia i aktywności ligandów NH_3 i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$? Jak stałe trwałości tworzących się kompleksów będą wpływały na aktywność jonów Ag^+ w każdym przypadku? Na podstawie zmiany aktywności jonów Ag^+ w funkcji ilości, a co za tym idzie stężenia i aktywności użytych ligandów możemy oszacować zarówno budowę kompleksu jak również wartość jego stałej trwałości. Dlatego istotnym elementem ćwiczenia jest określenie wpływu nadmiaru, a co za tym idzie stężenia amoniaku i jonów tiosiarczanowych na aktywność jonów Ag^+ . Pomyśl jak w ramach prowadzonego doświadczenia będziesz wyznaczał(a) aktywność jonów Ag^+ w badanych układach. Jak zbudowany jest układ do wyznaczania różnicy potencjałów? Jaką rolę pełni elektroda kalomelowa? Jak zbudowana jest i jakie reakcje zachodzą na elektrodzie srebrowej? Od czego będzie zależał potencjał elektrody srebrowej? Napisz wzór na potencjał elektrody srebrowej; jak będzie zmieniał się potencjał elektrody srebrowej w zależności od stężenia Ag^+ ? Jak potencjał elektrody srebrowej będzie wpływał na wynik pomiaru (odczyt wskazań miliwoltomierza). Czemu zatem będzie odpowiadać obserwowana różnica potencjałów elektrycznych ogniwa E na wykresie wykonanym zgodnie z instrukcją? Zastanów się jak na podstawie wykonanego wykresu możesz określić który z badanych kompleksów ma wyższą stałą trwałości?

3. Przykładowe zadania do samodzielnego rozwiązania

- Przygotowano litr roztworu buforowego zawierający 0,080 mol kwasu octowego i 0,060 mol octanu sodu.
 - Proszę obliczyć zmianę pH tego roztworu po dodaniu do niego 15 ml roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 .
 - Wyjściowy roztwór buforowy rozcieńczono następnie dwukrotnie wodą. Jak zmieni się pH litra rozcieńczonego roztworu buforowego po dodaniu do niego 15 ml roztworu HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 ?
 - Na podstawie swoich obliczeń określ, jak rozcieńczenie wpływa na własności roztworu buforowego?
- Opisz budowę elektrody kalomelowej i napisz reakcję potencjałotwórczą tego półogniwa. Zapisz wyrażenie wiążące potencjał tej elektrody z aktywnością jonów i innymi wielkościami fizycznymi, które mają wpływ na ten potencjał.
- Oblicz SEM ogniwa w temperaturze 25°C opisanego schematem $\text{Cu}_{(s)} | \text{CuSO}_{4(aq)} (0,01\text{M}) || \text{CuSO}_{4(aq)} (0,1\text{M}) | \text{Cu}_{(s)}$. Napisz równania półokwowe procesów zachodzących na katodzie i anodzie. Czy zmierzona doświadczalnie wartość SEM takiego ogniwa, będzie wynosiła tyle samo czy będzie się różniła od wartości teoretycznej (odpowiedź uzasadnij)?
- Zmierzono wartość siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z elektrody srebrowej oraz nasyconej elektrody kalomelowej zanurzonych w roztworze otrzymanym przez zmieszanie 5,0 ml 0,10 M AgNO_3 i 45,0 ml 0,10 M NaNO_3 . Wartość SEM wynosiła 423 mV. Następnie do roztworu dodano 25ml 2M amoniaku, roztwór wymieszano i zmierzono różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami, która wynosiła 60mV.

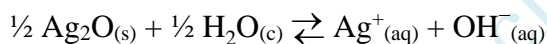
- a) Oblicz aktywność jonów srebra w roztworze początkowym oraz w roztworze otrzymanym po dodaniu amoniaku.
- b) Oszacuj wartość sumarycznej stałej trwałości jonów $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

W obliczeniach przyjmij, że w temperaturze 25°C potencjał standardowy elektrody srebrowej $E^0 = +799 \text{ mV}$, a potencjał nasyconej elektrody kalomelowej $E_{\text{kal}} = +244 \text{ mV}$.

5. Stopień dysocjacji kwasu mrówkowego w roztworze wodnym zawierającym 0,01 mola kwasu w litrze w temperaturze 20°C wynosi 0,124. Proszę zapisać równanie reakcji dysocjacji oraz obliczyć:
 - a) stężenie jonów oksoniowych oraz stężenie cząsteczek niezdisocjowanych
 - b) stałą dysocjacji kwasu
 - c) jak zmieni się stopień dysocjacji, gdyby roztwór rozcieńczono 100 razy? Odpowiedź uzasadnij, przedstawiając odpowiednie obliczenia.

4. Zadania fakultatywne do samodzielnego rozwiązania

1. Stopień dysocjacji kwasu chlorowego(I) ($K_a \approx 10^{-7}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) maleje wraz ze wzrostem jego stężenia. Podaj równanie opisujące tę zależność. Czy możliwe jest osiągnięcie dysocjacji kwasu w 99% w jego wodnym roztworze? Odpowiedź uzasadnij.
2. Równowagę rozpuszczania tlenku srebra(I) w wodzie opisuje poniższa reakcja równowagowa:



Zaproponuj doświadczenie pozwalające wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności tlenku srebra(I) mając do dyspozycji następujące odczynniki: 0,1 M AgNO_3 , 0,1 M NaOH , roztwory buforowe o $\text{pH} = 4$ i $\text{pH} = 7$ oraz następujący sprzęt laboratoryjny: miliwoltomierz (z funkcją pomiaru pH), szklaną elektrodą zespoloną, mieszadło magnetyczne, blaszkę srebrną, elektrodę kalomelową, pipety miarowe – 5, 10, 20 i 25 cm^3 , a także kolby miarowe 50 i 100 cm^3 , zlewki, tryskawkę z wodą.

Uwaga: przy planowaniu eksperymentu proszę uwzględnić fakt, że szklana elektroda zespolona w roztworze o $\text{pH} > 11,5$ może ulec uszkodzeniu!