

## M2- POMIAR PH. AKTYWNOŚĆ I SIŁA JONOWA ROZTWORU.

Przed przystąpieniem do wykonywania zajęć laboratoryjnych M2 należy opanować podstawy teoretyczne przedstawione poniżej, przeanalizować kolejne etapy wykonania ćwiczenia opisane w instrukcji, przeanalizować przykładowe rozwiązanie zadania oraz samodzielnie rozwiązać przykładowe zadania przygotowujące.

### 1. Podstawy teoretyczne do opracowania:

aktywność drobin w roztworze wodnym, współczynniki aktywności, siła jonowa roztworu oraz teoria Debye'a-Hückla i teoretyczna zależność pH od składu roztworu buforowego - Z. Galus (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, 2005 lub dowolne inne źródła (wymagana będzie zarówno znajomość teoretyczna powyższych zagadnień jak i ich praktyczne zastosowanie w obliczeniach).

definicja pH – proszę zapoznać się z definicjami pH przedstawionymi w dostępnych źródłach, dodatkowo należy zaznajomić się z definicją umieszczoną na stronach IUPAC (<https://doi.org/10.1351/goldbook.P04524>)

pomiar pH roztworu oraz siły elektromotorycznej ogniwa - [Równowagi chemiczne w roztworach wodnych \(wersja 1.0\)](#) rozdział 1.1.3.3 Metody pomiaru pH roztworów, należy przeanalizować teoretyczną zależność potencjału elektrody wskaźnikowej od pH oraz porównać ją z umieszczonym tam rzeczywistym wykresem, oraz umieć wytłumaczyć występujące różnice, proszę także zastanowić się czy i w jaki sposób temperatura będzie wpływała na pomiary pH oraz od jakich parametrów zależy pojemność buforowa (rozdział 1.1.3.2)

sprzęt laboratoryjny – elektroda szklana zespolona, pH-metr; należy odszukać w jaki sposób zbudowana jest elektroda zespolona (wymagana jest znajomość naszkicowania jej konstrukcji i elementów składowych) oraz zaznajomić się z instrukcją przykładowego pH-metru używanego na pracowni

pozostały sprzęt laboratoryjny oraz podstawowe czynności laboratoryjne - Skrypt „Podstawy techniki pracy laboratoryjnej”: kolba miarowa, pipeta jednomiarowa, cylinder miarowy, zlewka, gruszka, elektroda szklana, elektroda kalomelowa, pH-metr, miliwoltomierz, mieszadło magnetyczne, tryskawka oraz czynności takie jak mycie szkła laboratoryjnego, przygotowanie roztworów o określonym stężeniu, ze szczególnym uwzględnieniem obsługi i użycia elektrody szklanej.

### **2. Analiza instrukcji wykonania ćwiczenia M2**

**Ćwiczenie 1.** W kroku pierwszym wykonywany jest pomiar siły elektromotorycznej elektrody zanurzonej w kolejnych roztworach buforowych. Warto także zmierzyć temperaturę roztworów. Czy wiesz jak przed przystąpieniem do pomiarów przełączyć pH-metr pomiędzy funkcjami pomiaru pH i SEM? Czy kolejność wykonywanych pomiarów ma znaczenie? Czy można do pomiarów używać zlewek większych niż 25cm<sup>3</sup>? (zwróć uwagę na położenie łącznika elektrolitycznego na elektrodzie oraz na oszczędność odczynników) Które z punktów na wykresie  $E=f(\text{pH})$  mogą najmocniej odbiegać od zależności liniowej? Ile wynosi

współczynnik nachylenia prostej na tym wykresie i od czego zależy? Czy po wykonaniu punktu pierwszego można wszystkie roztwory zutilizować czy warto któreś z nich zachować do kolejnych zadań? W drugim punkcie ćwiczenia należy przełączyć się na pomiar pH. Czy można od razu przystąpić do wykonywania pomiarów? Zastanów na czym polega procedura kalibracji i do czego służy? Po skończonej kalibracji nie zapomnij wyjść z trybu kalibracji i przejść do trybu pomiarowego. Czy bez wykonanej uprzednio kalibracji wykonywany pomiar jest pomiarem pH? Czy do prawidłowego pomiaru pH wymagane jest podpięcie czujnika temperatury? Czy po wykonaniu kalibracji można przystąpić do zmierzenia pH roztworu X w podpunkcie trzecim?

**Ćwiczenie 2.** Czy mając wykalibrowany pH-metr z podpiętą elektrodą szklaną, który był wykorzystywany chwilę wcześniej do wykonania ćwiczenia 1 wymagane jest ponowne wykonanie kalibracji? Czy wiesz jak będzie wyglądał zestaw mieszadłem magnetycznym, zlewką i zanurzoną do roztworu elektrodą, która umieszczona jest w specjalnym statywie? W trakcie wkraplania sprawdź, po jakim czasie od dodania kropli odczynnika na wyświetlaczu pH-metru wartość wskazania się ustabilizuje. Od tego uzależnij szybkość wkraplania pamiętając, że różne elektrody mają różne czasy odpowiedzi. Zastanów się, czy zamiast kwasu fosforowego w buforze pierwszym i kwasu octowego w buforze drugim można byłoby użyć kwasu solnego? Na jakie parametry buforu wpłynęłaby taka zmiana? Przed wykonaniem pamiętaj też, aby sprawdzić obliczenia teoretycznego pH w roztworach przygotowanych w ćwiczeniu P1. Gdyby roztwory te zawierały na dnie osady należy je przed użyciem przesączyć (wystarczy lejek jakościowy z sączkiem karbowanym wykonanym z miękkiej bibuły filtracyjnej). Po wykonaniu ćwiczenia pamiętaj o tym, aby roztwory buforowe przelać do odpowiednio opisanych butelek (imię nazwisko, data, skład stężenie, pH) i dodać niewielką ilość tymolu. Przygotowane roztwory będą jeszcze wykorzystywane.

**Ćwiczenie 3.** Czy mając wykalibrowany pH-metr z podpiętą tą samą elektrodą szklaną, używaną wcześniej do wykonania ćwiczenia 1 i/lub 2 wymagane jest ponowne wykonanie kalibracji? Sprawdź obliczenia wg których zostało wyznaczone stężenie roztworu azotanu(V) wapnia w ćwiczeniu P1. Zastanów się w jakich naczyniach laboratoryjnych przygotujesz roztwory A-D. Jakie szkło miarowe będzie potrzebne do wykonania roztworów? W jakich naczyniach wykonasz pomiary pH? Czy wiesz z jakich wzorów obliczysz aktywność i współczynniki aktywności jonów oksoniowych? Będą to wartości otrzymane doświadczalnie. Czy potrafisz dla wszystkich roztworów obliczyć siłę jonową i współczynniki aktywności? Czy we wszystkich przypadkach obliczona wartość współczynników aktywności mieści się w zakresie stosowalności prawa Debye'a-Hückla?

### **3. Przykładowe zadania do samodzielnego rozwiązania i analizy.**

**Zadanie 1.** Dwóch studentów otrzymało za zadanie określić doświadczalnie wpływ siły jonowej na współczynniki aktywności jonów oksoniowych w jak najszerszym zakresie sił jonowych. Ponieważ nie zostało dużo czasu na pracowni, prowadzący zasugerował sporządzenie maksymalnie 2 próbek. Do dyspozycji studentów były odczynniki: 0.1M HCl, 0.1M NaOH, 0.1M kwas octowy, stały NaNO<sub>3</sub>, roztwory buforowe o pH = 4 i pH = 7 oraz roztwór KCl o stężeniu 0,10 mol/dm<sup>3</sup>. Poza całym szkłem dostępnym w szafce i na blacie (jak np. pipety miarowe), studenci mogli korzystać z dostępnego pehametru wraz ze szklaną elektrodą zespoloną oraz konduktometru wraz z czujnikiem konduktometrycznym.

**Student I** wybrał do sporządzenia pomiarów 0.1M HCl i pehametr. Po skalibrowaniu pehametru zgodnie z instrukcją, sporządził za pomocą pipety miarowej i kolby miarowej 2 roztwory HCl o stężeniu 0.01M i 0.001M. Narysował następnie tabelę z teoretycznie wyliczonymi wartościami zgodnie z rozszerzonym prawem Debye'a-Hückla, gdzie  $-\log(f) = (A \cdot z^2 \cdot I^{0.5}) / (1 + B \cdot a \cdot I^{0.5})$ . Przy obliczeniach współczynnika aktywności przyjął, że współczynnik  $A = 0,51$ ,  $B = 0,33$ , a zgodnie z tablicami efektywny promień jonu oksoniowego  $\alpha$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) = 9 Å. Następnie przystąpił do pomiarów pehametrem. Po zmierzeniu pH badanych roztworów wyznaczył współczynnik aktywności dla jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i uzupełnił tabelę:

c HCl [M]	I [M]	f( $\text{H}_3\text{O}^+$ )	pH teoret. (D-H)	pH dośw.	f( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dośw.
0,01	0,01	0,91	2,04	2,02	0,95
0,001	0,001	0,94	3,01	3,02	0,95

We wnioskach student I napisał, że eksperymentalnie udowodnił, że współczynnik aktywności dla jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  nie zmienia się znacząco wraz ze wzrostem siły jonowej. Niewielkie rozbieżności pomiędzy wartością wyliczoną teoretycznie dla współczynników aktywności a wartością wyznaczoną doświadczalnie wytłumaczył niedokładnością kalibracji i samego pomiaru pH.

**Student II** wybrał roztwór 0.1M HCl, stały  $\text{NaNO}_3$  i pehametr. Po skalibrowaniu pehametru zgodnie z instrukcją, sporządził za pomocą pipety miarowej i kolby miarowej 2 roztwory: (1) HCl 0.01M i (2) HCl 0.01M/0.6M  $\text{NaNO}_3$ . Narysował następnie tabelę z teoretycznie wyliczonymi wartościami zgodnie ze uproszczonym wzorem Güntelberga, gdzie  $-\log(f) = (A \cdot z^2 \cdot I^{0.5}) / (1 + I^{0.5})$ . Przy obliczeniach współczynników aktywności przyjął, że współczynnik  $A = 0.51$ . Następnie przystąpił do pomiarów pehametrem. Po zmierzeniu pH badanych roztworów wyznaczył współczynnik aktywności dla jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i uzupełnił tabelę:

roztwór	c HCl [M]	c $\text{NaNO}_3$ [M]	I [M]	f( $\text{H}_3\text{O}^+$ )	pH teoret. (D-H)	pH dośw.	f( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dośw.
1	0,01	0	0,01	0,90	2,05	2,03	0,93
2	0,01	3	3,01	0,47	2,32	1,72	1,91

Student II we wnioskach napisał, że współczynniki aktywności dla jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  rosną ze wzrostem siły jonowej roztworu. Rozbieżności pomiędzy wartością wyliczoną teoretycznie a wartością wyznaczoną doświadczalnie wynikały z błędu kwasowego elektrody szklanej przy wysokiej sile jonowej.

- *Oceń, który z przeprowadzonych eksperymentów był zaprojektowany lepiej? Czy mając więcej czasu da się je uzupełnić o kolejne roztwory wg schematów zaproponowanych przez Studenta I i II tak, aby lepiej wykazać różnice we wpływie siły jonowej na współczynniki aktywności?*
- *Na czym polegał błąd w rozumowaniu Studenta I? Czy przygotowując kolejny roztwór o 10-krotnie mniejszym stężeniu spodziewasz się istotnych różnic w zmierzonych współczynnikach aktywności? Czy pomiar pH w roztworze o 10-krotnie większym stężeniu jest dobrym pomysłem biorąc pod uwagę możliwość występowania błędu kwasowego odpowiedzi elektrody?*
- *Roztwory o jakim składzie można zaproponować studentowi II do zbadania w pierwszej kolejności?*
- *Czy zgadzasz się z ich wnioskami? Co można w nich poprawić, albo jak je lepiej można sformułować?*
- *Czy zgadzasz się z tłumaczeniem obu studentów dotyczącym zaobserwowanych rozbieżności pomiędzy eksperymentem a teorią? Czy potrafisz podać lepsze uzasadnienie?*

- *Studenci nie zostawili nigdzie notatek z zapisanymi obliczeniami. Sprawdź, czy wartości w ich tabelach są prawidłowe.*
- *Oblicz zgodnie z rozszerzonym prawem Debye'a-Hückla wartości teoretyczne współczynników aktywności w tabeli Studenta I. Czy nowo obliczone wartości zmienią coś we wnioskowaniu w zakresie wysokich sił jonowych?*
- *Czy do wykonania doświadczenia można było wykorzystać konduktometr skalibrowany na roztwór KCl?*

**Zadanie 2.** Zaproponuj sposób otrzymania 250,0 ml roztworu o sile jonowej równej 1,5 M, który zawiera 0,01 mol/dm<sup>3</sup> jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Do przygotowania roztworu można wykorzystać roztwory HCl i CH<sub>3</sub>COOH o stężeniach równych 0,10 M oraz stałe sole Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O i CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Do dyspozycji jest szkło laboratoryjne takie jak: kolby miarowe i stożkowe, cylindry i pipety miarowe, oraz pozostały sprzęt znajdujący się w szafkach, a także wagi laboratoryjne o dokładności 0,1, 0,01 i 0,001 g. Opisz dokładnie zastosowane szkło laboratoryjne, sposób przygotowania roztworu i uzasadnij wybór odpowiednich odczynników.

**Zadanie 3.** Zadaniem studenta było zmierzenie pH roztworu buforowego otrzymanego przez zmieszanie równych objętości 0,2M NH<sub>4</sub>Cl i 0,2M NH<sub>3</sub>. Ku swojemu zdziwieniu stwierdził, że zmierzona wartość pH wynosi około 7. Postanowił zmierzyć pH roztworów 0,1M NaOH i 0,1M HCl dostępnych na stanowisku, jednak i tym razem wartość pH wyniosła około 7. Ile powinny wynosić teoretyczne wartości pH tych roztworów? Zastanów się, w którym elemencie wykonywanego doświadczenia należy szukać przyczyny błędnych pomiarów? (źle przygotowane roztwory, błędnie opisane etykiety, złe stężenia odczynników, zepsuty pH-metr, uszkodzona elektroda, źle podłączony pH-metr, źle wykonana kalibracja sprzętu?)

**Zadanie 4.** Trzech studentów miało sprawdzić wpływ siły jonowej na pH roztworu kwasu. Każdy z nich przygotował 4 różne roztwory, dodając kolejne substancje do kolb miarowych o objętości 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniając zawartość wodą destylowaną do kreski. Następnie po uprzednim wymieszaniu zmierzono ich pH.

**Student A:** roztwór a) 10 ml 0,1M HCl, 5 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór b) 10 ml 0,1M HCl, 15 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór c) 10 ml 0,1 HCl, 30 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór d) 10 ml 0,1m HCl, 50 ml 2M NaNO<sub>3</sub>.

**Student B:** roztwór a) 10 ml 0,1M HCl, 10 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór b) 20 ml 0,1M HCl, 20 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór c) 30 ml 0,1 HCl, 30 ml 2M NaNO<sub>3</sub>; roztwór d) 50 ml 0,1m HCl, 50 ml 2M NaNO<sub>3</sub>.

**Student C:** roztwór a) 10 ml 0,1M HCl, 5 ml 2M CH<sub>3</sub>COOH; roztwór b) 10 ml 0,1M HCl, 15 ml 2M CH<sub>3</sub>COOH; roztwór c) 10 ml 0,1 HCl, 30 ml 2M CH<sub>3</sub>COOH; roztwór d) 10 ml 0,1M HCl, 50 ml 2M CH<sub>3</sub>COOH.

*Który ze studentów poprawnie przygotował zadanie? Odpowiedź uzasadnij, wykazując błędy popełnione przez pozostałych studentów.*