

8. vaja – Merjenje pH in pufrska kapaciteta

Domen Vaupotič, april 2017

1 Naloga

Namen vaje je z merjenjem pH določiti pufrsko kapaciteto raztopine $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

2 Osnove

2.1 Merjenje pH

pH je pomembna kemijska lastnost raztopine, ki vpliva na potek mnogo (bio)kemijskih reakcij. Definirana je kot negativni desetiški logaritem aktivnosti ionov H^+

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

pH najpogosteje merimo elektrokemijsko z merjenjem napetosti galvanskega člana, ki je sestavljen iz notranje referenčne elektrode in steklene elektrode.

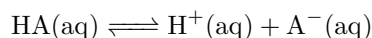


Potencial take elektrode je

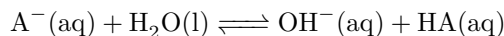
$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E' - \ln(10) \frac{RT}{F} \text{pH}$$

2.2 Pufrske raztopine

Raztopine, ki ob dodatku baze ali kisline le malo spremenijo svoj pH, imenujemo *pufri* in so sestavljeni iz para šibka kislina–konjugirana baza ali šibka baza–konjugirana kislina. Iz ravnotežnih reakcij



in



lahko izpeljemo Henderson-Hasselbalchovo enačbo

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}}$$

Zapišemo jo lahko tudi z uvedbo nove količine: stopnja nevtralizacije $\alpha_n = c_{\text{cel., baza}}/c_{\text{cel., kislina}}$, tako da dobimo

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \left(\frac{1 - \alpha_n}{\alpha_n} \right)$$

S količino, ki jo imenujemo pufrska kapaciteta, lahko izražamo učinkovitost raztopine, da ohranja konstantno vrednost pH. Definirana je z množino močne baze ali kisline, ki jo je treba dodati 1 L pufrske raztopine, da se pH spremeni za 1.

$$\beta = \frac{1}{V_{\text{pufer}}} \frac{dn_{\text{m. baza}}}{\text{dpH}} = \frac{dc_{\text{m. baza}}}{\text{dpH}}$$
$$\beta = -\frac{1}{V_{\text{pufer}}} \frac{dn_{\text{m. kislina}}}{\text{dpH}} = -\frac{dc_{\text{m. kislina}}}{\text{dpH}}$$

Zapišemo jo lahko tudi s stopnjo nevtralizacije

$$\boxed{\beta = c_{\text{cel., kislina}} \alpha_n (1 - \alpha_n) \ln 10}$$

3 Skica aparature

4 Meritve

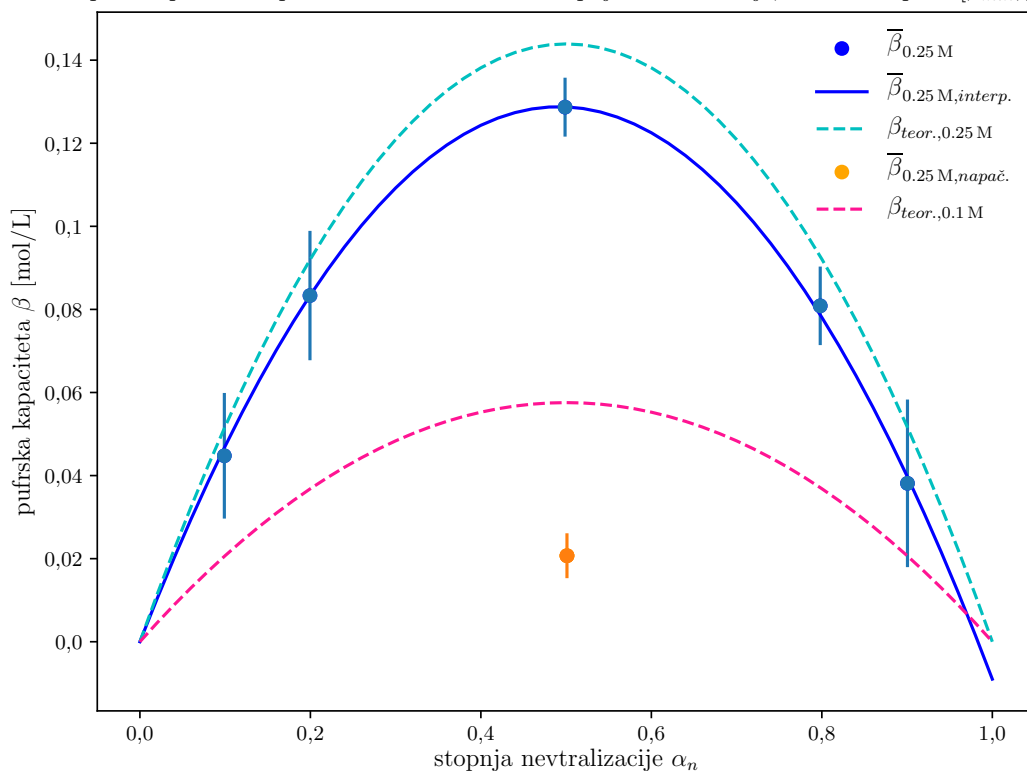
Laboratorijski pogoji

$$p_0 = 733,07 \text{ torr}, T_0 = 23 \text{ }^\circ\text{C}, \varphi = 43 \%$$

Eksperiment

V_{HA} [ml]	V_{A^-} [ml]	V_{skupni} [ml]	pH_z	pH_{NaOH}	β_{NaOH} [mol/l]
9,15	1,00	10,15	3,655	3,984	0,0599
8,06	2,00	10,06	4,048	4,249	0,0989
5,02	5,00	10,02	4,667	4,814	0,1358
2,03	8,01	10,04	5,291	5,570	0,0714
0,99	9,00	9,99	5,657	6,772	0,0180
V_{HA} [ml]	V_{A^-} [ml]	V_{skupni} [ml]	pH_z	pH_{HCl}	β_{HCl} [mol/l]
9,04	1,00	10,04	3,675	3,003	0,0296
8,03	2,01	10,04	4,067	3,773	0,0678
5,03	5,00	10,03	4,647	4,483	0,1216
2,02	8,00	10,02	5,284	5,063	0,0903
1,00	9,00	10,00	5,661	5,318	0,0583
V_{HA} [ml]	V_{A^-} [ml]	V_{skupni} [ml]	pH_z	pH_{HCl}	β_{HCl} [mol/l]
5,00	5,04	10,04	2,597	1,834	0,0261
V_{HA} [ml]	V_{A^-} [ml]	V_{skupni} [ml]	pH_z	pH_{NaOH}	β_{NaOH} [mol/l]
5,00	5,00	10,00	2,475	3,782	0,0153

Povprečna pufrska kapaciteta v odvisnosti od stopnje nevtralizacije, interval napake $[\beta_{min}, \beta_{max}]$



5 Račun

Ker se pufrski kapaciteti pri dodajanju kisline ali baze močno razlikujeta, sem za vsako razmerja izračunal povprečno $\bar{\beta}$ kot aritmetično sredino obeh meritev. Enako sem izračunal stopnjo nevtralizacije α_n kot aritmetično sredino volumnov baze in pufra pri obeh pogojih

$$\alpha_n = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_{k.k.baza}}{V_{pufer}} \right)_{\text{NaOH}} + \left(\frac{V_{k.k.baza}}{V_{pufer}} \right)_{\text{HCl}} \right]$$

Teoretično izračunano pufrsko kapaciteto sem izračunal po enačbi

$$\beta = \frac{cV}{V_{pufer}} (\text{pH}_k - \text{pH}_z)$$

Meritve dejanske pufrske kapacitete sem interpoliral s kvadratnim polinomom oblike $\beta = A\alpha_n^2 + B\alpha_n$.

6 Ocena napak

Odločil sem se, da izračunam napako pufrske kapacitete zaradi napak pri merjenju samo pri $\alpha_n = 0,5$, saj pri ostalih vrednostih teoretično izračunan β leži v intervalu $[\beta_{min}, \beta_{max}]$

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta V_{bir.}}{V_{bir.}} + \frac{\Delta V_{pip.}}{V_{pip.}} + \frac{\Delta \text{pH}}{\text{pH}}$$

$\Delta V_{bir.} = 0,01$ ml, $\Delta V_{pip.} = 0,001$ ml, $\Delta \text{pH} = 0,05$ K absolutni napaki sem nato prištel še polovično razliko med β_{max} in β_{min} .

7 Rezultat

Povprečna pufrska kapaciteta pri $\alpha_n = 0,5$

$$\bar{\beta} = (0,13 \pm 0,01) \text{ mol/L}$$

8 Ovrednotenje rezultata

Teoretično izračunane povprečne pufrske kapacitete so znotraj izmerjenega intervala $[\beta_{min}, \beta_{max}]$, razen pri $\alpha_n = 0,5$, kjer je izmerjena vrednost znatno nižja od teoretično izračunane in niti upoštevane napake birete, pipete in pH-metra ne izboljšajo rezultata. Sicer pa je opazno, da so vse poprečene $\bar{\beta}$ manjše od pričakovane teoretično izračunane β in da se interval $[\beta_{min}, \beta_{max}]$ večja z oddaljevanjem od $\alpha_n = 0,5$. Morda do razlike pride zaradi neupoštevanega neaditivnosti volumnov oziroma premajhnega razmerja med dodanim volumenom kisline/baze in volumenom pufru.