

Ć w i e z e n i e 14

INDYKATORY, ROZTWORY BUFOROWE, KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE pH

Przybory i odczynniki

statyw z 30 próbkami
dwie biurety 25 ml
pipeta na 10 ml

roztwory do sporządzania mieszanin buforowych wg tabeli 14.III
komplet indykatorów

Wprowadzenie

I l o c z y n j o n o w y w o d y; pH

W temperaturze pokojowej iloczyn jonowy wody wynosi:

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}. \quad (1)$$

Stężenia są tu wyrażone w gramjonach na liter roztworu. Równanie (1) jest spełnione zarówno w kwaśnych, jak i alkalicznych rozcieńczonych roztworach wodnych.

Stężenia jonów wodorowych w roztworach wodnych są często o szereg rzędów wielkości mniejsze od 1. Pociąga to za sobą niedogodności zapisu i możliwości pomyłek. Dla uproszczenia zapisu Sørensen proponował, aby określać stężenie jonów wodorowych poprzez jego ujemny logarytm tzw. pH*:

$$pH = - \log c_{H^+}. \quad (2)$$

* Na przykład c_{H^+} w 0,1 n roztworze kwasu solnego wynosi 10^{-1} g jonu/l, pH = 1; c_{H^+} w 0,1 n roztworze kwasu octowego wynosi $1,32 \cdot 10^{-3}$ g jonu/l, pH = 2,88; c_{H^+} w 0,1 n roztworze octanu sodowego wynosi $1,35 \cdot 10^{-9}$ g jonu/l, pH = 8,87.

Podobnie zamiast stężenia jonów hydroksylowych c_{OH^-} , stałych dysocjacji elektrolitów K , iloczynu jonowego wody K_w i iloczynu rozpuszczalności I , podaje się często wartości ich ujemnych logarytmów: pOH , pK , pK_w , pI .

Indykatory

Indykatory są to substancje, których barwa lub jej odcień zależy od pH środowiska. Własność tę można w większości wypadków wyjaśnić przyjmując, że są to słabe kwasy, które w stanie nie zdysocjowanym posiadają inną barwę niż ich aniony*. W roztworach ulegają one dysocjacji:



Jak wynika z równania (3), dysocjacja - a więc i pośrednio zabarwienie indykatora wprowadzonego do roztworu kwasu, zasady lub soli - jest zależna od stężenia jonów wodorowych w tym roztworze. Zjawisko to umożliwia wyznaczenie stężenia jonów wodorowych, a więc także pH, metodą kolorymetryczną. Każdy indykator posiada swój charakterystyczny zakres pH, w którym następuje zmiana barwy, od odpowiadającej praktycznie zupełnej dysocjacji do praktycznie całkowitej asocjacji indykatora. W tabeli 14.I zestawiono kilka ważniejszych indykatorów wraz z podaniem zakresu pH, w którym zmieniają barwę.

Tabela 14.I

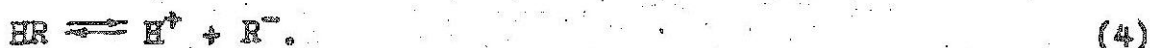
Tabela indykatorów

| Nazwa indykatora | Barwa indykatora w roztworze | |
|------------------------|------------------------------|------------------|
| | w pH | w pH |
| Tropeolina OO | czzerwona $\leq 1,4$ | żółta $\geq 2,6$ |
| Czerwień Kongo | niebieska 3,0 | czzerwona 5,2 |
| Metyloranż | czzerwona 3,1 | żółta 4,4 |
| Zieleń bromokrezolowa | żółta 3,8 | niebieska 5,4 |
| Purpura bromokrezolowa | żółta 5,2 | fioletowa 6,8 |
| Błękit bromotymolowy | żółta 6,0 | niebieska 7,6 |
| Czerwień fenolowa | żółta 6,8 | czzerwona 8,4 |
| Fenolftaleina | bezbarwna 8,3 | czzerwona 10,0 |
| Tymoloftaleina | bezbarwna 9,2 | niebieska 10,5 |

*Należy zaznaczyć, że nie jest to ogólna teoria, gdyż istnieją indykatory, w przypadku których mechanizm zależności barwy od pH jest odmienny od podanego wyżej (np. fenolftaleina).

Roztwory buforowe

Weźmy pod uwagę dowolny słaby kwas jednozasadowy (np. octowy), o wzorze HR. W roztworze wodnym kwas ten ulega dysocjacji elektrolitycznej według równania:



Stosując do tej reakcji prawo działania mas otrzymuje się:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{R^-}}{c_{HR}} = K_{HR} \quad (5)$$

Stała K_{HR} w równaniu (5) nosi nazwę stałej dysocjacji kwasu. Kwas HR, jako kwas słaby, jest zdysocjowany w niewielkim stopniu, jego sole z silnymi alkalicami (np. Na, K) ulegają natomiast bardzo daleko posuniętej dysocjacji. W rezultacie, jeżeli do roztworu tego kwasu wprowadzi się jeszcze pewną ilość jego soli z mocną zasadą, to wobec wprowadzenia dużego nadmiaru jonów R^- dysocjacja kwasu cofnie się jeszcze bardziej. Można wówczas napisać, że stężenie kwasu nie zdysocjowanego jest praktycznie równe całkowitemu (analitycznemu) stężeniu kwasu c_{kw} .

$$c_{HR} = c_{kw} \quad (6)$$

Ponieważ sól, jak już była mowa, jest praktycznie całkowicie zdysocjowana, możemy napisać, że stężenie jonów R^- równa się stężeniu soli:

$$c_{R^-} = c_{sól} \quad (7)$$

Równanie (5) przybierze teraz postać:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{sól}}{c_{kw}} = K_{HR} \quad (8)$$

Stąd:

$$c_{H^+} = \frac{K_{HR} \cdot c_{KW}}{c_{sól}} , \quad (9)$$

oraz

$$pH = - \log \frac{c_{KW}}{c_{sól}} - \log K_{HR} . \quad (10)$$

Z równania (10) wynika, że jeżeli znana jest stała dysocjacji jakiegoś słabego kwasu, to można obliczyć pH roztworu tego kwasu i jego soli z silną zasadą (konieczna jest również znajomość analitycznych stężeń soli i kwasu). Wartość pH takich roztworów nie zależy od stężeń soli i kwasu, lecz od ich stosunku, czyli pH nie zmienia się praktycznie w czasie rozcieńczania. Roztwory tego rodzaju noszą nazwę buforowych. Posiadają one również tę właściwość, że po dodaniu niewielkiej ilości silnego kwasu lub zasady pH ulega jedynie nieznacznym zmianom oraz że zmiana temperatury wpływa nieznacznie na pH takich roztworów. Należy pamiętać, że równanie (10) wyprowadzono przyjmując założenia upraszczające. Opisuje więc ono prawidłowo zależności występujące w układach buforowych jedynie w tych zakresach stosunków stężeń, w których są spełnione założenia upraszczające. Należy nadmienić, że obok kwaśnych istnieją buforory zasadowe, których składnikami są: słaba zasada BOH oraz sól tej zasady z mocnym kwasem. pH tych roztworów określa równanie:

$$pH = \log K_{BOH} + 14 + \log \frac{c_{zas}}{c_{sól}} . \quad (11)$$

W tabeli 14.II podano znalezione doświadczalnie wartości c_{H^+} oraz pH dla kilku mieszanin buforowych*.

* Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, Praca zbiorowa, W-wa 1955.

T a b e l a 14.II

Zestawy roztworów buforowych

| Kwas winowy c ₁ | | Kwas mlekowy c ₁ | | Kwas octowy c ₁ | | Fosforan sodu I rzędowy c ₁ | | Fosforan sodu II rzędowy c ₂ | | Chlorek amonu c ₁ Amoniak c ₂ | | c ₁ c ₂ |
|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-------------------------------|-----|---|-----|--|------|--|----|----------------------------------|
| c _{H⁺} | pH | c _{H⁺} | pH | c _{H⁺} | pH | c _{H⁺} | pH | c _{H⁺} | pH | c _{H⁺} | pH | |
| 6 · 10 ⁻⁵ | 4,2 | 1 · 10 ⁻⁵ | 5,0 | 1,2 · 10 ⁻⁶ | 5,9 | 1 · 10 ⁻⁸ | 8,0 | 2 · 10 ⁻¹¹ | 10,7 | 1/16 | | |
| 2,5 · 10 ⁻⁴ | 3,6 | 3,7 · 10 ⁻⁵ | 4,4 | 5 · 10 ⁻⁶ | 5,3 | 5 · 10 ⁻⁸ | 7,3 | 8 · 10 ⁻¹¹ | 10,1 | 1/4 | | |
| 1 · 10 ⁻³ | 3,0 | 1,5 · 10 ⁻⁴ | 3,8 | 2 · 10 ⁻⁵ | 4,7 | 2 · 10 ⁻⁷ | 6,7 | 3,2 · 10 ⁻¹⁰ | 9,5 | 1/1 | | |
| 4 · 10 ⁻³ | 2,4 | 6 · 10 ⁻⁴ | 3,2 | 7,4 · 10 ⁻⁵ | 4,1 | 8 · 10 ⁻⁷ | 6,1 | 1,3 · 10 ⁻⁹ | 8,9 | 4/1 | | |
| 2 · 10 ⁻² | 1,7 | 2,4 · 10 ⁻³ | 2,6 | 3,2 · 10 ⁻⁴ | 3,5 | 3 · 10 ⁻⁶ | 5,5 | 5 · 10 ⁻⁹ | 8,3 | 16/1 | | |

U w a g a: Roztwory użyte do sporządzania mieszanin buforowych wg tabeli 14.II powinny mieć stężenie w granicach 0,1 do 1,0 n.

Cel ćwiczenia

1. Kolorymetryczne określenie pH otrzymanych do zbadania roztworów z dokładnością do $\pm 0,2$ jednostki.
2. Sprawdzenie w oparciu o dane tabeli 14.II stosowalności wzorów (10) i (11) dla różnych buforów w podanym zakresie stężeń.
3. Obliczenie zmian pH podczas dodawania żużlu sodowego do roztworów kwasów solnego i octowego o tym samym stężeniu początkowym.

Wykonanie ćwiczenia

1. W celu wyznaczenia pH nieznanej próbki roztworu należy najpierw wyznaczyć przybliżoną wartość pH, a następnie za pomocą odpowiedniej skali buforowej określić tę wartość z żadaną dokładnością. Postępowanie jest następujące.

a. Należy zapoznać się z barwami poszczególnych indykatorów w środowisku silnie kwaśnym i silnie alkalicznym. W tym celu do jednego rzędu probówek umieszczonych w statywie nalewa się po około 10 ml 0,1 n HCl, a do drugiego po 10 ml 0,1 n NaOH, po czym do każdej pary probówek kwas - zasada dodaje się po dwie krople tego samego indykatora. Należy porównać uzyskane zabarwienia roztworów z podanymi w tabeli 14.I i zanotować odpowiednie uwagi.

b. Nalewa się do probówki 10 ml otrzymanego do badania roztworu i zadaje dwiema kroplami jednego z indykatorów. Uzyskane zabarwienie oraz dane zawarte w tabeli 14.I pozwalają określić, czy pH badanej próbki jest niższe, wyższe czy też mieści się w zakresie zmiany barwy tego indykatora. Powtarzając tę operację z użyciem innych indykatorów

T a b e l a 14.III

Wyniki oznaczania przybliżonej wartości pH badanych roztworów

| Nr próbki roztworu | Indykator | Zabarwienie indykatora w badanym roztworze | Wniosek co do pH |
|--------------------|--|--|---|
| 1 | błękit bromo- tymolowy tymoloftaleina fenolftaleina | niebieskie bezbarwne bezbarwne | $\geq 7,6$ $\leq 9,2$ wniosek końcowy: $7,6 \leq \text{pH} \leq 8,3$ |
| 2 | | | |

(biorąc za każdym razem nową porcję roztworu badanego) można wyznaczyć granice pH, w których mieści się szukana wartość. Wskazane jest również oznaczenie tą metodą pH wody destylowanej i wodociągowej.

c. Znając już przybliżoną wartość pH roztworu badanego wyznacza się tę wielkość dokładniej, sporządzając odpowiednią skalę buforową według tabeli 14.IV i zadając próbki skali oraz próbkę badaną indykato-rem, zmieniającym barwę w wyznaczonym zakresie pH. Ponieważ ozna-czenia dokonuje się metodą porównawczą, ważny jest dobór jednakowych probówek (intensywność światła przechodzącego zależy od grubości war-stawy roztworu i szkła probówki) oraz zapewnienie jednakowego stężenia indykatora w próbkach skali buforowej i w próbce badanej (próbki mu-szą być tej samej objętości, a dozowanie indykatora bardzo staranne). Przez porównanie barwy próbki badanej z barwną skalą pH, można wy-znaczyć kwasowość roztworu badanego z dokładnością do $\pm 0,1 - 0,2$ jednostki pH.

2. Posługując się danymi doświadczalnymi zawartymi w tabeli 14.II należy stwierdzić, czy przybliżone równania (10) i (11) opisują zado-walająco zachowanie się wymienionych w tabeli układów buforowych w po-danych zakresach stężeń. W tym celu należy wykreślić odpowiednie za-leżności $\text{pH} = f(\log c_{\text{kw}}/c_{\text{sól}})$ lub $\text{pH} = f(\log c_{\text{zas}}/c_{\text{sól}})$. W przy-padku stwierdzenia zgodności danych doświadczalnych z równaniem (li-niowość) należy wyznaczyć, posługując się sporządzonymi tabelami lub wykresami, stałe dysocjacji kwasów lub zasad - składników buforów.

3. Celem zorientowania się w zmianie pH podczas miareczkowania kwasów zasadami, rozpatrzmy miareczkowanie 100 ml 0,1 n HCl oraz $\text{CH}_3\text{COOH} - 0,1$ n roztworem NaOH. Obliczenia zmian pH należy dokonać przyjmując pełną dysocjację kwasu solnego i ługu sodowego. Począwszy od punktu zubożenia (ilość dodanego ługu równa się stechiometrycz-nie ilości kwasu), stężenie jonów wodorowych wylicza się z iloczynu jonowego wody. Stężenie jonów wodorowych i pH w czystym kwasie oc-towym należy wyliczyć w oparciu o wyznaczoną w punkcie 2 stałą dyso-cjacji tego kwasu. Wyniki obliczeń nanosić według schematu podanego w tabelach 14.V i 14.VI. Należy sporządzić wykres zależności pH roztworów w trakcie miareczkowania od ilości dodanego ługu. Posługu-jąc się tym wykresem oraz tabelą 14.II należy wyjaśnić, jakich (i dla-czego) indykatorów używa się przy analitycznym oznaczaniu stężeń kwasu solnego i octowego na drodze miareczkowania roztworem wodoro-tlenku sodu.

Zestaw roztworów buforowych w ml

| | 0,2 m kwas wino- wy | 0,2 m winian sodu | pH | 0,2 m kwas mle- kowy | 0,2 m mle- czan sodu (I) | pH | 0,2 m kwas octo- wy | 0,2 m octan sodu | pH | 1/15 m fosfo- ran sodu (I) | 1/15 m fosfo- ran sodu (II) | pH | 0,2 m wodoro- tlenek amonu | 0,2 m chlo- rek amonu |
|-----|------------------------------|-------------------------|-----|-------------------------------|--------------------------------------|-----|------------------------------|------------------------|-----|--|---|------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1,7 | 9,5 | 0,5 | 2,8 | 9,05 | 0,95 | 3,6 | 9,3 | 0,7 | 6,0 | 8,65 | 1,35 | 8,0 | 0,5 | 9,5 |
| 1,8 | 9,4 | 0,6 | 3,0 | 8,6 | 1,4 | 3,8 | 8,8 | 1,2 | 6,1 | 8,3 | 1,7 | 8,2 | 0,8 | 9,2 |
| 2,0 | 9,05 | 0,95 | 3,2 | 7,95 | 2,05 | 4,0 | 8,2 | 1,8 | 6,2 | 8 | 2 | 8,4 | 1,2 | 8,8 |
| 2,2 | 8,6 | 1,4 | 3,4 | 7,1 | 2,9 | 4,2 | 7,4 | 2,6 | 6,4 | 7 | 3 | 8,6 | 1,8 | 8,2 |
| 2,4 | 7,9 | 2,1 | 3,6 | 6,1 | 3,9 | 4,4 | 6,3 | 3,7 | 6,6 | 6 | 4 | 8,8 | 2,6 | 7,4 |
| 2,6 | 7,1 | 2,9 | 3,8 | 5,0 | 5,0 | 4,6 | 5,1 | 4,9 | 6,8 | 5 | 5 | 9,0 | 3,6 | 6,4 |
| 2,8 | 6,0 | 4,0 | 4,0 | 3,85 | 6,15 | 4,8 | 4,0 | 6,0 | 7,0 | 4 | 6 | 9,2 | 4,7 | 5,3 |
| 3,0 | 4,9 | 5,1 | 4,2 | 2,85 | 7,15 | 5,0 | 3,0 | 7,0 | 7,2 | 3 | 7 | 9,4 | 5,8 | 4,2 |
| 3,2 | 3,8 | 6,2 | 4,4 | 2,0 | 8,0 | 5,2 | 2,1 | 7,9 | 7,4 | 2 | 8 | 9,6 | 6,9 | 3,1 |
| 3,4 | 2,75 | 7,25 | 4,6 | 1,35 | 8,65 | 5,4 | 1,5 | 8,5 | 7,6 | 1,2 | 8,8 | 9,8 | 7,8 | 2,2 |
| 3,6 | 2,0 | 8,0 | 4,8 | 0,9 | 9,1 | 5,6 | 1,0 | 9,0 | | | | 10,0 | 8,5 | 1,5 |
| 3,8 | 1,3 | 8,7 | | | | | | | | | | 10,2 | 9,0 | 1,0 |
| 4,0 | 0,9 | 9,1 | | | | | | | | | | 10,4 | 9,4 | 0,6 |
| 4,2 | 0,6 | 9,4 | | | | | | | | | | 10,6 | 9,6 | 0,4 |
| | | | | | | | | | | | | 10,8 | 9,7 | 0,3 |

Wyjaśnienie: I - sól pierwszorzędowa, np. NaH_2PO_4 II - sól drugorzędowa, np. Na_2HPO_4

T a b e l a 14.V

Obliczanie zmian pH 100 ml 0,1 n HCl miareczkowanego 0,1 n NaOH

| ml 0,1 n NaOH | Ilość g jonów H ⁺ w roztwo- rze | V=V HCl + V NaOH [l] | Stężenie jo- nów wodoro- wych c _{H⁺} [g jonów/l] | pH |
|------------------|---|----------------------------------|---|----|
| 0,00 | | 0,100 | | |
| 50,00 | | 0,150 | | |
| 90,00 | | 0,190 | | |
| 95,00 | | | | |
| 99,00 | | | | |
| 99,50 | | | | |
| 99,90 | | | | |
| 100,00 | | | | |
| 101,00 | | | | |
| 110,00 | | | | |
| 150,00 | | | | |
| 200,00 | | | | |

T a b e l a 14.VI

Obliczanie zmian pH 100 ml 0,1 CH₃COOH miareczkowanego 0,1 n NaOH

| ml 0,1n NaOH | grówn. kwasu | grówn. soli | V=V CH ₃ COOH +V NaOH [l] | c _{kw} [grówn./l] | c _{soli} [grówn./l] | $\frac{c_{kw}}{c_{soli}}$ | $\log \frac{c_{kw}}{c_{soli}}$ | pH |
|--------------------|-----------------|----------------|--|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |