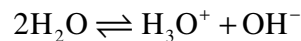


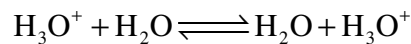
3. mérés: *Ecetsav és benzooesav disszociációs állandójának meghatározása pH méréssel*

A víz ionszorzata, a pH

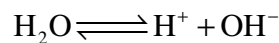
A poláris molekulák jelentős részénél a folyékony fázisban autodisszociáció lép fel. Különösen fontos ezen folyamatok ismerete azoknál a folyadékoknál, amelyeket oldószerként is használunk. Ilyenek pl. a víz és az ammónia. A víz esetében az autodisszociáció egyenlete:



A víz az egyik legjelentősebb és leggyakrabban előforduló oldószer. Autodisszociációjának tanulmányozása elvezet a pH megértéséhez. A reakció során a vízmolekulából egy proton (H^+) felvételével oxóniumionok (H_3O^+) és hidroxilionok (OH^-) keletkeznek. A proton azonban igen gyorsan átvándorol egy másik vízmolekulára, tehát nem lehet egy adott vízmolekulához rendelni.



Ezért az autodisszociációt felírhatjuk így is:



Az egyensúlyi reakciókra vonatkozó termodinamikai összefüggések alapján a fenti reakcióegyenletből felírható a víz disszociációs egyensúlyi állandója:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ahol a szögletes zárójel az adott komponens *egyensúlyi* koncentrációját jelöli mol/dm^3 egységben. A víz csak olyan kis mértékben disszociál, hogy egyensúlyi koncentrációja, $[\text{H}_2\text{O}]$ egyenlőnek vehető a víz *kezdeti* koncentrációjával, állandónak tekinthető és mint konstans érték összevonható a disszociációs egyensúlyi állandóval, ami 298 K-en:

$$[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

A $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ a víz ionszorzata, amely minden vizes oldatban állandó, függetlenül az oldott anyagtól. Tiszta vízben $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}/\text{dm}^3$. A két ionkoncentráció adott esetben (pl. egy reakció során) akár több nagyságrendet is változhat. Ezért a koncentrációk helyett azok negatív logaritmusát adjuk használjuk a jobb kezelhetőség érdekében. Innen:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-].$$

Vizes oldatokra általánosan érvényes, hogy $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

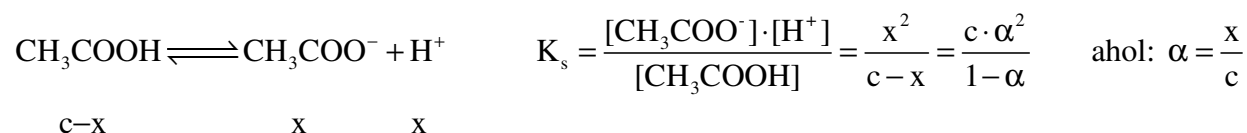
A víznél nagyobb hidrogénion-koncentrációjú vizes oldatok a savas kémhatásúak. Ezekre $\text{pH} < 7$, ugyanakkor $\text{pOH} > 7$. A lúgos oldatok hidroxid-ion koncentrációja nagyobb mint az vízé, ezért bennük $\text{pH} > 7$.

Savak, bázisok, erős és gyenge savak és bázisok

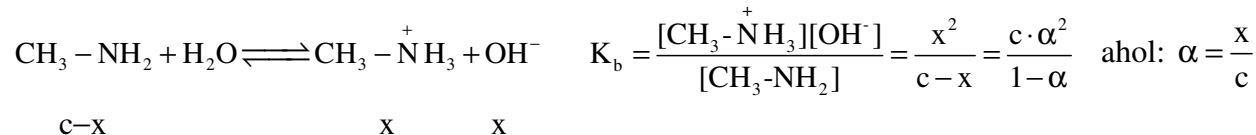
Az oldódás során az ionos és poláris molekulák, de kis mértékben a komplex ionok is disszociálnak. A disszociáció foka függ az oldószertől, oldott anyagtól, a hőmérséklettől és az oldott anyag koncentrációjától. Azok a vegyületek, amelyek oldódáskor ionokra disszociálnak, az elektrolitok. Ha a disszociáció csekély mértékű (5%-nál kisebb), gyenge, ha nagymértékű (50%-nál nagyobb), erős elektrolitról beszélünk. Az ionos vegyületek híg vizes oldatokban közel 100%-ban disszociálnak - erős elektrolitok.

A szerves savak és bázisok (néhány kivételtől eltekintve) általában gyenge savak illetve bázisok. Disszociációjuk megváltoztatja a H^+ és OH^- ionok koncentrációját. A vízhez hasonlóan felírható esetükben is a disszociáció egyenlete, illetve a vonatkozó termodinamikai egyensúlyi állandó. Savak esetén ezt az állandót K_s -el (savi disszociációs állandó), bázisok esetében K_b -vel (bázis disszociációs állandó) jelöljük. A disszociált sav illetve bázis koncentrációjának (x) és a sav illetve bázis eredeti koncentrációjának (c) hányadosát nevezzük disszociációfoknak (α), amely értéke 0 és 1 között változhat, és megadja a disszociáló molekulák arányát.

Ecetsavra:



Metil-aminra:



A pH mérése

A H^+ és OH^- ionok jelenléte és koncentrációja vizes közegben kiemelt jelentőségű, méretüknél és töltésüknél fogva a legmozgékonyabb ionok közé tartoznak, ezen kívül igen reakcióképesek. Jelenlétük vagy hiányuk számos kémia, biokémiai reakciót katalizál vagy éppen gátol ezért kiemelten fontos koncentrációjuk mérése. Ez történhet vizuális vagy potenciometriás mérési eljárással.

Vizuális pH meghatározás

A vizuális pH meghatározásnál ún. sav-bázis indikátorokat alkalmazunk. A sav-bázis indikátorok olyan vegyületek, melyek a pH függvényében változtatják színüket. A színváltozás kémiai alapja, hogy az indikátor maga is H^+ ionra és savmaradék-ionra disszociál, s mivel csak kis mennyiségben alkalmazzuk, így a disszociációját csak a mérendő oldat pH-ja szabja meg. Az indikátor disszociált illetve disszociálatlan formájának színe eltér. A szemünk csak akkor érzékeli a színváltozást, ha az indikátor valamelyik formája kb. tízszeres feleslegben van a másikkal szemben. Innen ered az ún. „átcsapási tartomány”, amely az indikátor színváltozásának

koncentrációfüggését jelenti. A sav-bázis indikátorok olcsók, könnyen alkalmazhatók, de használatuk legtöbbször nem szolgáltat megfelelően pontos eredményt.

Potenciometrius pH meghatározás

A potenciometria olyan elektroanalitikai eljárás, amelynek során az oldatba helyezett speciális mérőelektrodon kialakuló feszültségjelet (elektrodpotenciál) használjuk fel. Ez a potenciál felhasználható az elektrolitoldatban lévő vizsgálandó ion koncentrációjának meghatározására, mivel az ion koncentrációja és az elektrod potenciálja között a következő összefüggés áll fenn (Nernst-egyenlet):

$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c_{\text{ion}}$	R – univerzális gázállandó T – hőmérséklet E ^o – standard elektrodpotenciál F – 96500 Coulomb/mol elektron	c _{ion} – ionkoncentráció z – ion töltése
--	--	---

Mivel egy elektrod potenciálját közvetlenül nem tudjuk mérni (elektromos potenciálok *különbséget* tudjuk csak mérni), a mérőrendszer kialakításához a mérőelektrodon túl (amelynek potenciálja egyértelmű összefüggésben van a vizsgálandó ion koncentrációjával és a többi ionra nem érzékeny) szükség van egy ismert és állandó potenciállal rendelkező összehasonlító (referencia) elektródra is, amelyet szintén a vizsgált oldatba helyezünk bele. A két elektrod között mérhető *potenciálkülönbség* az elektromotoros erő (EME). Ezzel az oldatban lévő vizsgálandó ionok koncentrációját közvetlenül meghatározhatjuk.

A pH meghatározásánál a mérőelektrod potenciálja egyértelműen a hidrogén-ion koncentráció függvénye, az összehasonlító elektródé pedig állandó értékű. *Így a mérhető elektromotoros erő közvetlenül a pH értékével lesz arányos.* 298 K-en az elektromotoros erő értéke a mérőrendszerben:

$$EME = E_{\text{ref}} - E_{\text{mérő}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{mérő}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{\text{H}^+} = E_{\text{ref}} - E_{\text{mérő}}^{\circ} + \frac{2,302 \cdot RT}{F} \cdot \lg c_{\text{H}^+} = E_{\text{ref}} - E_{\text{mérő}}^{\circ} - 0,059 \cdot \text{pH}$$

A referencia elektrod potenciálja (E_{ref}) és a mérőelektrod standard potenciálja (E_{mérő}^o) állandó értékek, ezért:

$$EME \sim -0,059 \cdot \text{pH}$$

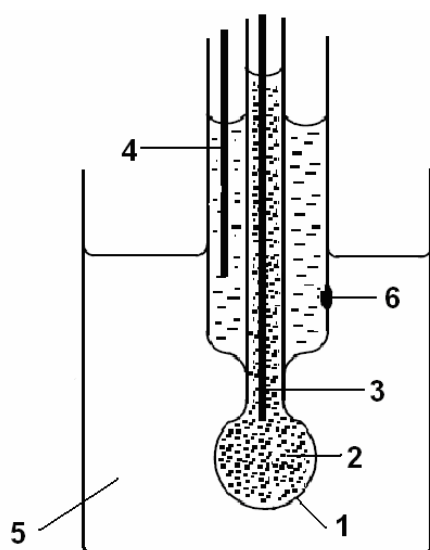
Tehát a potenciometriás pH mérés során a pH egységnyi növekedése 59 mV (0,059 V) feszültségcsökkenésnek felel meg (298 K-en, ideális körülmények között).

pH mérő elektrodok

pH mérésre leggyakrabban az ionszelektív membránelektrodok csoportjába tartozó *üvegelektrod*ot alkalmazzák: úgy készül, hogy egy vastagfalú üvegcső végére pH-érzékeny üvegből többnyire gömb alakúra kiképzett, vékony (0,001-0,1 mm vastagságú) membránt forrasztanak. Ez a membrán úgy éri el az ionszelektív hatását, hogy csak adott ion(ok)ra érzékeny (esetünkben a H⁺ ionra), míg a többire azok mérete, illetve töltése alapján nem. Az üvegelektrod *belsejében* ismert pH-jú pufferoldat (kiegyenlítő oldat) van, amelybe a potenciál mérése céljából egy Ag/AgCl elektrodot is helyeznek.

Az elektromotoros erő (EME) méréséhez a mérőelektrodon túl szükséges, egy ún. összehasonlító elektród is, mely jól definiált, reprodukálható és állandó potenciállal rendelkező, általában valamilyen „másodfajú elektród”. Ezekben a fémet nehezen oldódó sója és annak telített oldata veszi körül és az elektródpotenciált a szilárd, rosszul oldódó só által szabályozott anion koncentráció szabja meg. A leggyakrabban használt ilyen összehasonlító elektród a kalomel elektród: Hg_2Cl_2 (kalomel) péppel fedett Hg és KCl oldat, ill. az ezüst/ezüst-klorid elektród: szilárd AgCl-dal körülvett, ezüstkloriddal telített KCl oldatba mártott fém ezüst.

Praktikus megfontolásokból a mérő- és az összehasonlító elektródokat *egybe* szokták építeni. Ezt nevezzük kombinált elektródoknak. A legáltalánosabban alkalmazott ilyen elektród a *kombinált üvegelektrod*:

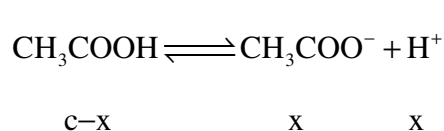


- 1 – üvegmembrán
- 2 – standard puffer + KCl oldat
- 3 – Ag/AgCl elektród
- 4 – Ag/AgCl/KCl elektród
- 5 – vizsgálandó oldat
- 6 – diafragma
- 1 + 2 + 3: mérőelektrod
- 4: összehasonlító elektród

A mérés menete

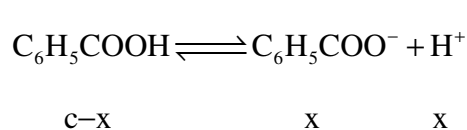
Az ecetsav és a benzoésav K_s értékét fogjuk meghatározni pH mérés segítségével. A két savból ismert koncentrációjú (c) oldatokat készítünk. Az oldatok pH-jának méréséből vissza tudjuk számolni az oldat hidrogénion koncentrációját az $x=[\text{H}^+]=10^{-\text{pH}}$ összefüggéssel. Majd behelyettesítve az alábbi egyenletekbe K_s és α kiszámolható.

Ecetsavra:



$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c-x}, \text{ illetve } \alpha = \frac{x}{c}$$

Benzoésavra:



$$K_s = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c-x}, \text{ illetve } \alpha = \frac{x}{c}$$

A pH mérő illesztése

A mérés megkezdése előtt az üvegelektódot ismert pH-jú oldatokkal hitelesíteni (illeszteni) kell. A hitelesítést általában két ismert pH-jú, egymástól legalább 2 pH-egységgel eltérő pufferoldattal végezzük úgy, hogy az egyik puffer ismert pH értékéhez beállítjuk az elektódot és ezután a másik puffer esetében is elvégezzük ugyanezt. Ez a két mérési pont kijelöli a EME vs. pH egyenes meredekségét ami a két pont között egyértelmű meghatározást tesz lehetővé. (A legtöbb pH-mérőn az 59 mV-nál esetleges kisebb mV-pH iránytangens esetében lehetőség van az elektronikus korrekcióra.) Miután az elektódot hitelesítettük, mérhetjük a vizsgálandó oldat pH-ját.

1. A Radelkis OP-211/2 típusú pH-mérő illesztése

Legalább 10 perccel a mérések megkezdése előtt a műszert be kell kapcsolni, hogy az készülék elektronikája megfelelő üzemi hőmérsékletet vegyen fel. Ezt követheti a műszer illesztése, kalibrálása, vagyis annak a pH-tartománynak pontos beállítása, amely értékek között mérni szeretnénk. Ennek a lépései a következők:

- a, A pH-mérőt kapcsoljuk nem mérő állásba! Válasszuk ki a pH mérési üzemmódot!
- b, Szereljük össze a pH-mérő berendezést: fogjuk állványba és csatlakoztassuk kábellel a készülék megfelelő helyére a kombinált üvegelektódot! Ügyeljünk arra, hogy az összehasonlító elektrod terében a folyadék szintje a töltőnyílás alatt legfeljebb kb. 5 mm-re legyen! Ha alacsonyabban áll, töltsük fel ezüst-kloriddal telített 1 M KCl-oldattal! A töltőnyílást hagyjuk nyitva az illesztés és a pH-mérés alatt! Az elektódot desztillált vízzel öblítsük le, és puha szűrőpapírral töröljük szárazra!
- c, Végezzük el a kalibrálást: Tiszta, száraz 25 cm³-es mérőpohárkákat töltsünk kb. 2/3-ig az egyes illesztő-oldatokkal! Az illesztést mindig olyan oldattal kezdjük, amelynek pH-ja $7,0 \pm 1,5$ egység! Merítsük a pH=7,xx oldatba a kombinált elektódot úgy, hogy a csőszáron levő kis kerámiaszűrő is a folyadék felszíne alatt legyen!
 - A SET STD1 szabályozó gombbal állítsuk be az illesztő-oldat pH-értékét (7,xx)!
 - Ezután kapcsoljunk át mérési módba és ismételjük meg a beállítást a STD 1 szabályozógombbal! A beállítást ne azonnal végezzük, hanem akkor, amikor a mutatott érték gyakorlatilag már nem változik (kb. 1/2-1 perc)!
 - A mérő - nem mérő állások közötti átkapcsolásokkal győződjünk meg arról, hogy a pH-mérő pontosan tartja a beállított értéket!
 - Kapcsoljunk ismét nem mérő állásba, emeljük ki az oldatból az elektódot, helyezzünk alá egy „szennyos” poharat, kívülről desztillált vizet folytatva rajta öblítsük le! Ügyeljünk, hogy a víz a töltőnyíláson ne folyjék be! Puha szűrőpapírral, vagy papírvattával töröljük szárazra, majd merítsük a másik illesztő-oldatba!
 - Ezt a pH értéket a STD 2 szabályozógombbal tudjuk beállítani.

Az elektrod kiemelését, mosását és törlését mindig nem mérő állásban végezzük!

A beállítás helyességét ellenőrizzük a pH=7,xx oldat ismételt mérésével! Ha az ekkor mért pH-érték nem tér el jobban az illesztés során beállított értéktől, mint $\pm 0,01$ egység, az illesztést befejeztük. Ezután a szabályozógombokhoz már nem nyúlunk. Szükség esetén korrigáljuk a beállítást és addig ismételjük az illesztési lépéseket, amíg a megfelelő reprodukálhatóságot el nem érjük! Ha 3-4 beállítási próbálkozás nem vezet eredményre, akkor a mérőelektrod nem működik helyesen: vagy előregedett, vagy nincs jól kondicionálva, stb.

Az oldatok cseréjekor ne felejtsük el az elektódot leöblíteni és megtörölni!

2. Gyenge savak oldatának elkészítése, pH mérés

a. Ecetsav disszociáció-állandójának meghatározása

Adott koncentrációjú ecetsav törzsoldatból készítsünk ötszörös hígítású oldatot: 50,0 cm³-es mérőlombikba pipettával mérjük ki 10,00 cm³-t, majd desztillált vízzel töltsük felre, homogenizáljuk! Egy mérőcsoport együttesen 3 db hígított oldatot készítsen!

Mérjük meg az egyes oldatok pH-ját! Kis pohárba töltsünk kb. 2/3-ig a vizsgálandó oldatból és mérjük meg a pH-ját! *A különböző anyagi minőségű oldatok között desztillált vízzel öblítsük az elektródot, majd töröljük szárazra! Azonos anyagi minőségű oldatok között mindig a következő vizsgált oldattal mossuk az elektródot!*

b. Benzooesav disszociáció-állandójának meghatározása

A szilárd anyagból letárazott főzőpoharakba mérjük be háromszor 0,100 – 0,120 g közötti mennyiséget! Adjunk hozzájuk kb. 20-20 cm³ desztillált vizet és rezsón óvatosan melegítve oldjuk fel a port! A pohár falára tapadt szemcséket kevés desztillált vízzel juttassuk az oldatba! Szobahőmérsékletűre hűtsük vissza az oldatokat, és hiánytalanul mossuk át 100,0 cm³-es mérőlombikokba! Használjunk hozzá vékony szárú tölcsezt! A poharakat többször kevés vízzel öblítsük ki és a mosófolyadékot is adjuk a lombikok tartalmához, majd töltsük felre desztillált vízzel és homogenizálás után mérjük meg az oldat pH-ját! *Az egyes oldatok között desztillált vízzel öblítsük az elektródot, majd töröljük szárazra!*

A mérési eredmények kiértékeléséhez először számoljuk ki az elkészített és vizsgált 3-3 törzsoldat koncentrációját (c) mol/ dm³ mértékegységben! A számoláshoz használjuk fel a bemért benzooesav tömegeket, a tömény ecetsav-oldat koncentrációját, valamint a benzooesav és az ecetsav moláris tömegét! Számoljuk ki a mért pH alapján a hidrogénion-koncentrációkat ([H⁺]=x), majd a fenti összefüggések alapján a K_s és α értékeket! Az eredményeket tüntessük fel táblázatosan is a jegyzőkönyvben!

	Bemért benzooesav (g)	A készített oldat koncentrációja (mol/dm ³)	pH	[H ⁺]	K _s (mol/dm ³)	α
1						
2						
3						

A tömény ecetsav törzsoldat koncentrációja: mol/dm³

	Bemért ecetsav (cm ³)	A készített oldat koncentrációja (mol/dm ³)	pH	[H ⁺]	K _s (mol/dm ³)	α
1						
2						
3						

1. Meghatározandó a párhuzamos mérésekből a benzooesav és az ecetsav K_s és α értékeinek átlaga, valamint a mérés szórása a K_s értékekből.