

Potencjometryczne pomiary pH i miareczkowanie potencjometryczne.

Własności roztworów buforowych

Pojęcie pH zostało wprowadzone do chemii przez Sørensen (1909) jako dogodna miara kwasowości roztworów i oznaczało pierwotnie ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych. Później jednak okazało się, że potencjał elektrody odwracalnej względem jonów wodorowych jest określany przez aktywności tych jonów, a nie przez stężenia, dlatego też obecnie definiuje się pH jako ujemny logarytm z aktywności jonów wodorowych w roztworze

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (1)$$

Definicja powyższa nie jest jednoznaczna, ponieważ aktywności indywidualnych jonów są niemierzalne, jak również nie mają jasnego sensu termodynamicznego (z wyjątkiem roztworów rozcieńczonych). Konieczna jest zatem praktyczna definicja pH, zgodna z termodynamicznymi zależnościami i doświadczalnym pomiarem tej wielkości.

Jeżeli zbudujemy ogniwo składające się z elektrody wodorowej i elektrody odniesienia (np. elektrody kalomelowej, chlorosrebrowej, siarczanortęciowej), to siła elektromotoryczna tego ogniwa określona jest wzorem

$$SEM = E_{odn} - \frac{2,303RT}{F} \log a_{H^+} \quad (2)$$

Zakładając, że potencjał dyfuzyjny został włączony w potencjał elektrody odniesienia E_{odn} , uwzględniając równanie (1) definiujące pH oraz fakt, że w temperaturze 298 K wyrażenie $2,303 RT/F$ przyjmuje wartość 0,0591 [V] otrzymamy:

$$pH = \frac{SEM - E_{odn}}{0,0591} \quad (3)$$

Równanie (3) można uznać za definiujące pH, podczas gdy równanie (1) wyjaśnia sens fizyczny tej wielkości.

Ponieważ trudno jest zrobić dobrą elektrodę wodorową, pracującą odwracalnie w każdym środowisku, dlatego pomiary pH mają praktycznie zawsze charakter pomiarów porównawczych. Polegają one na zastosowaniu standardowych roztworów buforowych o ściśle ustalonych aktywnościach jonów wodorowych. Zbiór standardowych roztworów buforowych

określa praktyczną skalę pH. Mierzac *SEM* ogniwa z roztworem standardowym (S), a następnie badanym (X), otrzymujemy zależność

$$pH(X) = pH(S) + \frac{SEM(X) - SEM(S)}{0,0591} \quad (4)$$

Według zalecenia IUPAC powyższe równanie uważa się za równanie definiujące pH roztworu.

Do potencjometrycznego oznaczania pH potrzebne są dwa rodzaje elektrod: elektrody wskaźnikowe, których potencjał jest funkcją aktywności jonów wodorowych, oraz elektrody porównawcze, charakteryzujące się stałą wartością potencjału w danych warunkach pomiarowych. Do najlepiej poznanych elektrod wskaźnikowych należą: elektroda wodorowa, szklana, chinhydronowa oraz elektrody tlenkowe (antymonowa, bizmutowa).

Elektroda wodorowa (Pt | H₂ | H⁺). Zbudowana jest z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową, zanurzonej w roztworze zawierającym jony wodorowe i opłukiwanej gazowym wodorem. Czerń platynowa, osadzana elektrolitycznie na powierzchni platyny, spełnia podwójną rolę w działaniu elektrody: działa katalizująco na przebieg reakcji tworzenia atomowego wodoru (H₂ ↔ 2H) i równocześnie dzięki swej dużej powierzchni właściwej, zapewnia obecność dostatecznej ilości gazowego wodoru na elektrodzie.

Potencjał elektrody wodorowej (w skali wodorowej) jest równy sile elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z danej elektrody wodorowej (p_{H₂}, a_{H⁺}) i **standardowej elektrody wodorowej** (p_{H₂} = 1,013·10⁵ Pa, a_{H⁺} = 1), której potencjał przyjmuje się umownie za równy zeru. Należy tutaj przypomnieć, że Nernst definiował tak zwaną normalną elektrodę wodorową, której potencjał przyjął za równy zeru, jako elektrodę wodorową nasyconą pod ciśnieniem 1,013·10⁵ Pa i zanurzoną w 1 molowym roztworze H₂SO₄, dla którego przyjęto jednostkowe stężenie jonów wodorowych.

Potencjał elektrody wodorowej opisuje równanie

$$E_{Pt/H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}} \quad (5)$$

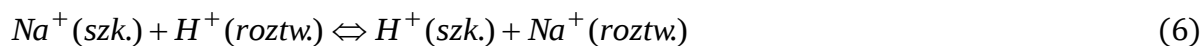
Elektroda wodorowa wykazuje niezgodne z równaniem (5) wartości potencjałów w obecności utleniaczy takich jak: azotany (V), chlorany (V), tlen, jony Fe^{3+} itp. W układzie nie może być również związków arsenu, rtęci i siarki, które "zatrują" elektrodę.

Elektroda szklana. Jest najbardziej rozpowszechnioną i najczęściej stosowaną elektrodą wskaźnikową do pomiarów pH. Jej zaletami są: duża dokładność i powtarzalność uzyskiwanych wyników, łatwość w jej stosowaniu oraz możliwość dokonywania pomiarów w roztworach kwaśnych, alkalicznych, zawierających utleniacze, reduktory, trucizny katalityczne i białka.

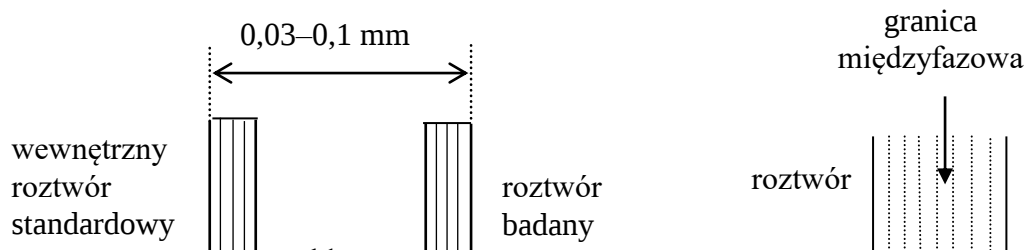
Elektroda szklana zbudowana jest z cienkościennej membrany z odpowiedniego szkła o różnym kształcie geometrycznym (zależnym od potrzeb zastosowania), wypełnionej roztworem buforowym o stałej, niskiej wartości pH i zawierającym jony potencjałotwórcze dla elektrody wyprowadzającej (często jest to bufor octanowy z KCl lub roztwór HCl). W roztworze wewnętrznym zanurzona jest tzw. elektroda wyprowadzająca, którą najczęściej jest elektroda chlorosrebrowa lub elektroda kalomelowa. Elektroda szklana tworzy ogniwo z zewnętrzną elektrodą odniesienia. Obecnie, produkowane są elektrody szklane kombinowane, łączące w jednej konstrukcji właściwą elektrodę szklaną i elektrodę odniesienia.

Potencjał elektrody szklanej jest wynikiem równowagi membranowej pomiędzy membraną (w tym przypadku szkłem) a jonami roztworu zewnętrznego i wewnętrznego. Budowę granicy faz pomiędzy szkłem a roztworem przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Warstwa hydratowanego szkła wymienia jony sodowe na jony wodorowe z roztworu badanego



Równowaga tej wymiany zależy od aktywności jonów H^+ w roztworze badanym. Przy małych stężeniach jonów H^+ a dużych stężeniach w roztworze badanym jonów Na^+ , K^+ , Li^+ i innych (głównie jednowartościowych kationów), one mogą wchodzić w wymianę z jonami warstwy hydratyzowanej powodując odchylenia mierzonych wartości pH od wartości rzeczywistych. Jest to tzw. błąd sodowy. Prąd poprzez środkową część szkła membrany przewodzony jest w procesie łańcuchowego przemieszczania się jonów w sieci szkła i stąd bierze się bardzo wysoka oporność elektrod szklanych (rzędu $1 \text{ M}\Omega$).



W ogólnym przypadku potencjał membranowy elektrody można wyrazić równaniem

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{1/z} + E_{as} + E_i \quad (7)$$

gdzie: a_1 i a_2 - aktywności przenikającego przez membranę jonu w roztworze zewnętrznym i wewnętrznym,

z - wartościowość jonu,

E_{as} - potencjał asymetrii,

E_i - człon związany z przenikaniem przez membranę wody oraz innych jonów.

Potencjał asymetrii (E_{as}) jest potencjałem membrany oddzielającej dwa takie same roztwory. Jest on wynikiem nieidentyczności wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni membrany.

W roztworach alkalicznych E_i przybiera znaczne wartości, w związku z czym potencjał elektrody szklanej przestaje być funkcją aktywności tylko jonów H^+ , a w dużym stopniu zależy również od aktywności kationów pierwiastków alkalicznych (szczególnie Na^+). W zakresie liniowej zależności potencjału od pH roztworu potencjał elektrody szklanej opisuje równanie

$$E_{sz} = E_{sz}^0 - S \text{ pH} \quad (8)$$

gdzie: $S = (RT / F) \ln 10$

Potencjał standardowy elektrody szklanej (E_{sz}^0) zależy od potencjału asymetrii, potencjału standardowego elektrody wyprowadzającej i aktywności jonu potencjałotwórczego dla tej elektrody. Ponieważ E_{sz}^0 wykazuje pewną zmienność w czasie, konieczna jest co pewien okres kalibracja elektrody przy użyciu roztworów buforowych o znanym pH. Zmienność E_{sz}^0 w czasie wynika ze „starzenia się” szkła i trwałego osadzania się na powierzchni membrany różnych substancji (w pomiarach klinicznych jest to białko). Elektrody szklane można regenerować poprzez kąpiele w różnych roztworach takich jak roztwór pepsyny i HCl (usuwanie warstwy białek) czy kwasu fluorowodorowego, który powoduje rozpuszczenie powierzchniowej, nieaktywnej warstwy szkła membrany.

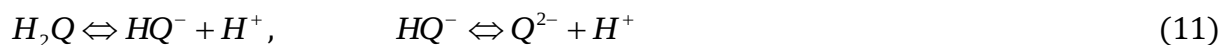
Elektroda chinhydronowa. Jest to elektroda typu redoks, zbudowana z elektrody platynowej zanurzonej w roztworze, który jest w równowadze z chinonem (Q) i hydrochinonem (H_2Q) (związek organiczny o nazwie chinhydron jest równomolekularnym kompleksem chinonu i hydrochinonu). Reakcji półogniwa



towarzyszy reakcja chemiczna pomiędzy anionem hydrochinonu Q^{2-} i rozpuszczalnikiem. Zgodnie z powyższym równaniem potencjał elektrody chinhydronowej opisuje zależność:

$$E_{ch} = E_{ch}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[Q^{2-}]} \quad (10)$$

Ponieważ Q^{2-} jest anionem bardzo słabego kwasu H_2Q , w roztworze wodnym ustalają się następujące równowagi dysocjacji elektrolitycznej:



którym odpowiadają następujące stałe dysocjacji:

$$K_1 = \frac{[HQ^-][H^+]}{[H_2Q]} = 7.5 \cdot 10^{-10} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[Q^{2-}][H^+]}{[HQ^-]} = 4 \cdot 10^{-12} \quad (13)$$

W roztworze występują więc trzy formy zredukowane: H_2Q , HQ^- , Q^{2-} oraz jedna utleniona Q . Stężenie anionu Q^{2-} można wyrazić za pomocą równań na stałe dysocjacji i równania na analityczne stężenie c_{red} hydrochinonu

$$c_{red} = [H_2Q] + [HQ^-] + [Q^{2-}] = \frac{[H^+]^2 [Q^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+] [Q^{2-}]}{K_2} + [Q^{2-}] \quad (14)$$

Wynika stąd, że

$$[Q^{2-}] = \frac{c_{red} K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (15)$$

Podstawiając (15) do (10) otrzymujemy równanie na potencjał elektrody chinhydronowej:

$$E_{ch} = E_{ch}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{c_{red}} - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2) \quad (16)$$

Ponieważ w chinhydronie $[Q] = c_{red}$, więc drugi wyraz w tym równaniu jest równy zeru, natomiast pierwszy i trzeci można połączyć we wspólną stałą $E_{ch}^{o'}$. Czwarty wyraz upraszcza się w zależności od zakresu pH:

1. W środowisku kwaśnym $[H^+]^2 \gg K_1 K_2 + K_1 [H^+]$, a zatem

$$E_{ch} = E_{ch}^{o'} - \frac{2,303RT}{F} pH \quad (17)$$

2. Gdy $K_1 [H^+] \gg [H^+]^2 + K_1 K_2$, wówczas

$$E_{ch} = E_{ch}^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln K_1 - \frac{2,303RT}{F} pH$$

(18)

3. W środowisku silnie alkalicznym $K_1 K_2 \gg K_1 [H^+] + [H^+]^2$, dysocjacja jest całkowita i potencjał elektrody nie zależy od pH

$$E_{ch} = E_{ch}^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 \quad (19)$$

Pomiar pH (roztworów o pH mniejszym niż 7) przy pomocy elektrody chinhydronowej polega na zanurzeniu w badanym roztworze elektrody platynowej i dodaniu niedużej ilości chinhydronu (część musi pozostać nierozpuszczona), a następnie dokonuje się pomiaru potencjału tak przygotowanej elektrody względem elektrody odniesienia (kalomelowej lub

chlorosrebrowej). Jeżeli przez E_{zm} oznaczmy mierzoną SEM , a przez E_{por} potencjał elektrody odniesienia, to

$$pH = -\frac{(E_{zm} - E_{ch}^{o\oplus} + E_{por})F}{2.303RT} \quad (20)$$

Elektrody odniesienia (patrz ćwiczenie: Wyznaczanie entalpii swobodnej (ΔG), entalpii (ΔH) i entropii (ΔS) reakcji zachodzącej w ogniwie Clarka). Elektrody odniesienia są to półogniwa o dobrze znanym i dobrze odtwarzalnym potencjale elektrodowym. Najczęściej stosowanymi elektrodami odniesienia w praktycznych pomiarach elektrochemicznych są elektrody kalomelowe ($Hg | Hg_2Cl_2 | Cl^-$) i chlorosrebrowe ($Ag | AgCl | Cl^-$). Na elektrodach tych przebiegają następujące reakcje:



Potencjały obu elektrod są funkcją aktywności jonów chlorkowych, natomiast różnią się potencjałami standardowymi

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (23)$$

W zależności od stężenia jonów chlorkowych mamy elektrody nasycone (nasycona elektroda kalomelowa, nasycona elektroda chlorosrebrowa) i elektrody o różnym stężeniu jonów Cl^- (np. 3-molowa, 1-molowa, 0,1-molowa). Im niższe jest stężenie jonów chlorkowych, tym mniejszy jest współczynnik temperaturowy elektrody. Do rzadziej stosowanych elektrod odniesienia należą siarczano-rtęciowa ($Hg | Hg_2SO_4 | SO_4^{2-}$), wodorowa ($Pt | H_2 | H^+$) i rtęciowo-tlenkowa ($Hg | HgO | OH^-$).

Roztwory buforowe

W praktycznych pomiarach pH istotną rolę odgrywają roztwory buforowe, będące mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą (bufor kwaśny) lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem (bufor zasadowy). Roztworami buforowymi są również mieszaniny soli

kwasów wieloprotonowych (np. NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4) i mocne kwasy lub zasady. Roztwory buforowe wykazują zdolność wyrównywania zmian wartości pH wywołanych przez dodanie jonów hydronowych lub wodorotlenowych (jony te mogą również powstawać lub być zużywane w wyniku reakcji chemicznej lub innego procesu). Odgrywają one bardzo ważną rolę w procesach chemicznych i biologicznych, ponieważ przebieg wielu reakcji silnie zależy od pH. Roztwory buforowe stosowane są do utrzymywania na stałym poziomie żądanej wartości pH, a standardowe roztwory buforowe są niezbędne dla kalibracji elektrod wskaźnikowych na jony wodorowe.

pH roztworów buforowych składających się z mieszaniny słabych kwasów lub zasad i ich soli można obliczyć ze stałych dysocjacji kwasu lub zasady. Logarytmując równania na stałe dysocjacji i przyjmując stężenia anionów kwasu lub kationów zasady za równe stężeniu soli, otrzymamy równania Hendersona - Hasselbacha

$$\text{pH} = \text{p}K_{c(kw)} + \log \frac{c_s}{c_{kw}} \quad (24)$$

oraz

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_{c(zas)} + \log \frac{c_{zas}}{c_s} \quad (25)$$

gdzie: $K_{c(kw)}$ - stała dysocjacji słabego kwasu,

$K_{c(zas)}$ - stała dysocjacji słabej zasady,

K_w - iloczyn jonowy wody,

c_{kw}, c_{zas}, c_s - stężenie kwasu, zasady i soli.

Z powyższych równań wynika, że pH roztworów buforowych nie zależy od stężeń całkowitych kwasu lub zasady i soli, a jedynie od ich stosunku. W rzeczywistości jednak, przy rozcieńczaniu lub zwiększaniu stężeń (przy zachowaniu stałego stosunku) pH roztworów buforowych może się zmieniać w związku ze zmianami siły jonowej, której wielkość ma wpływ

na wartość współczynników aktywności f_i ($\log f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \sqrt{I}}$ gdzie A i B są stałymi, z_i jest

ładunkiem jonu, a jest efektywnym promieniem jonu a I jest siłą jonową roztworu:

$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$). Dlatego też poprawniej byłoby w równaniach (24) i (25) zamiast stężeń zapisać

aktywności, a klasyczne stałe dysocjacji zastąpić stałymi termodynamicznymi. Ponieważ zmiany

te nie są wielkie, w większości przypadków do praktycznych obliczeń pH roztworów buforowych stosuje się równania (24) i (25).

Efekt działania buforowego roztworu określa **pojemność buforowa**, której miarą jest ilość moli mocnej zasady lub kwasu (b), potrzebna do zmiany pH jednego litra roztworu o jednostkę

$$\beta = \frac{dC}{dpH} \quad \text{lub} \quad \beta = \frac{\Delta C}{\Delta pH} \quad (26)$$

Pojemność buforową można wyznaczyć z krzywych zależności pH od ilości dodanej do objętości 1 dm³ buforu mocnej zasady lub kwasu. Przykładowo, dla buforu kwaśnego dC oznacza liczbę moli mocnej zasady, która wywołała liczbowo równy wzrost stężenia zasady będącej składnikiem buforu, kosztem obecnego w roztworze sprzężonego kwasu. Dodanie takiej samej liczby moli mocnego kwasu wywoła taki sam efekt w odwrotnym kierunku.

Całkowite stężenie zasady (C_A) w roztworze jest równe:

$$C_A = c_{A^-} + c_{OH^-} - c_{H_3O^+} \quad (27)$$

Zakładamy, że sumaryczne stężenie składników buforu (C) wynosi:

$$C = c_{kw} + c_{A^-} \quad (28)$$

Podstawiając do (28) za c_{kw} wartość obliczoną ze stałej dysocjacji $c_{kw} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{K_{c(kw)}}$

otrzymamy:

$$C = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{K_{c(kw)}} + c_{A^-} \quad (29)$$

skąd:

$$c_{A^-} = \frac{K_{c(kw)} \cdot C}{K_{c(kw)} + c_{H_3O^+}} \quad (30)$$

Podstawiając równanie (30) do (27), oraz uwzględniając, że $c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H_3O^+}}$ (gdzie K_w jest

iloczynem jonowym wody), otrzymamy:

$$C_A = \frac{K_{c(kw)} \cdot C}{K_{c(kw)} + c_{H_3O^+}} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} - c_{H_3O^+} \quad (31)$$

Rożniczkując równanie (31) względem $c_{H_3O^+}$ otrzymujemy:

$$\frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = -\frac{K_{c(kw)} \cdot C}{(K_{c(kw)} + c_{H_3O^+})^2} - \frac{K_w}{c_{H_3O^+}^2} - 1 \quad (32)$$

Ponieważ równanie na pojemność buforową β możemy przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dC_A}{dpH} = \frac{dc_{H_3O^+}}{dpH} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = 2.303 \frac{dc_{H_3O^+}}{(-d \ln c_{H_3O^+})} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = \\ &= 2.303 \frac{dc_{H_3O^+}}{dc_{H_3O^+}} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = -2.303 \cdot c_{H_3O^+} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} \end{aligned} \quad (33)$$

to podstawiając równanie (32) do (33) otrzymujemy:

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K_{c(kw)} \cdot C \cdot c_{H_3O^+}}{\left(K_{c(kw)} + c_{H_3O^+} \right)^2} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}^2} + c_{H_3O^+} \right] \quad (34)$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić równanie na pojemność buforową buforów zasadowych

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K_{c(zas)} \cdot K_w \cdot C \cdot c_{H_3O^+}}{\left(K_{c(zas)} \cdot c_{H_3O^+} + K_w \right)^2} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}^2} + c_{H_3O^+} \right] \quad (35)$$

W obszarze $pH \approx 3 - 11$ drugi i trzeci człon w równaniach (27) i (28) można pominąć jako mało znaczące w porównaniu z pierwszym – i wówczas widać, że pojemność buforowa jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego kwasu lub zasady.

Z krzywych miareczkowania kwasowo-zasadowego wynika, że roztwory mocnych kwasów ($pH < 3$) i mocnych zasad ($pH > 11$) charakteryzują się wysoką pojemnością buforową, która jest odwrotnie proporcjonalna do tangensa kąta nachylenia krzywej miareczkowania przed punktem równoważnikowym. Dlatego też można je uważać za roztwory buforowe. Ich pojemność buforową wyraża równanie

$$\beta = 2.303(c_{H_3O^+} + c_{OH^-}) \quad (36)$$

z którego wynika, że im większe jest stężenie silnego kwasu lub zasady, tym większa jest pojemność buforowa roztworu. Wartość pH takich roztworów buforowych wynika z aktywności jonów wodorowych.

Miareczkowanie potencjometryczne

Miareczkowanie potencjometryczne polega na pomiarze różnicy potencjałów między elektrodą wskaźnikową i elektrodą odniesienia po dodawaniu do roztworu badanego odpowiednich porcji odczynnika miareczkującego (titranta). Elektroda wskaźnikowa musi być czuła na zmiany stężenia oznaczanego składnika roztworu lub odczynnika miareczkującego. Krzywe miareczkowania, przedstawiające zależność potencjału (lub pH w miareczkowaniach alkacymetrycznych) od objętości dodanego titranta mają charakterystyczny przebieg. Początkowo zmiany potencjału są niewielkie a dopiero w pobliżu końcowego następuje gwałtowny skok, po którym potencjał znów zmienia się wolno (Rys. 3).

Można wyróżnić cztery typy miareczkowania potencjometrycznego:

- a) **miareczkowanie alkacymetryczne** – miareczkowanie kwasów zasadami lub odwrotnie, w którym mierzy się zmiany pH po dodaniu titranta. Jako elektrodę wskaźnikową stosuje się jedną z elektrod czułych na jony wodorowe, opisanych wcześniej.
- b) **miareczkowanie redoks** – prowadzi się stosując jako elektrodę wskaźnikową elektrodę platynową lub węglową, której potencjał zależy od logarytmu ze stosunku stężeń formy utlenionej do zredukowanej, zmieniającego się w czasie miareczkowania oznaczanego układu utleniająco-redukującego.
- c) **miareczkowanie strąceniowe** – elektrodą wskaźnikową może być elektroda czuła na jon miareczkowany lub na jon wprowadzanego titranta, który ulega reakcji wytrącania. Na przykład, podczas miareczkowania jonów srebra roztworami chlorków jako elektrodę wskaźnikową można zastosować srebrową lub chlorkową elektrodę jonoselektywną ponieważ w roztworze

miareczkowanym następuje zmiana stężenia zarówno jonów srebrowych (maleje) jak i chlorkowych (rośnie).

d) **miareczkowanie kompleksometryczne** – wykorzystuje się tutaj fakt, że elektrody są czułe tylko na “wolne” jony a nie związane w kompleks. Dodawanie w trakcie miareczkowania czynnika kompleksującego dany jon, który jest potencjałotwórczym dla zastosowanej elektrody wskaźnikowej, powoduje (zgodnie z reakcją i ze stałą równowagi kompleksowania) zmniejszenie stężenia wolnych jonów, a tym samym zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej.

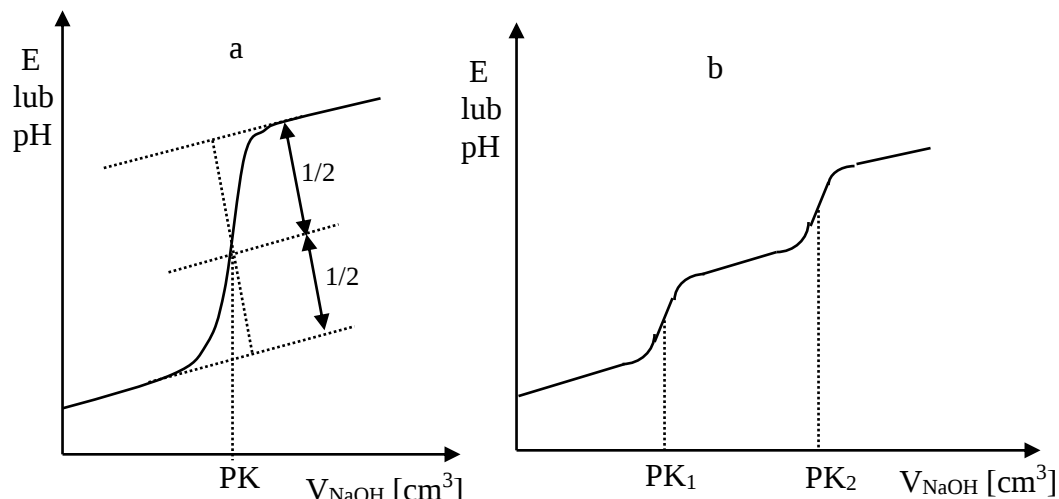
Podczas miareczkowania można oznaczyć równocześnie kilka jonów jeżeli tylko odpowiednio dobierze się warunki, w których pewne stałe fizykochemiczne, takie jak: stałe dysocjacji, potencjały standardowe układów redokswych, iloczyny rozpuszczalności stałe kompleksowania miareczkowanych jonów, będą się znacznie różniły od siebie (Rys. 3b). Przy niewielkich różnicach tych stałych należy się liczyć ze współprzebiegiem różnych reakcji prowadzących do zafałszowania wyników oznaczeń stężenia danego jonu.

Na podstawie krzywych miareczkowania wyznacza się punkt końcowy PK, na podstawie którego oblicza się stężenie substancji miareczkowanej w roztworze badanym.

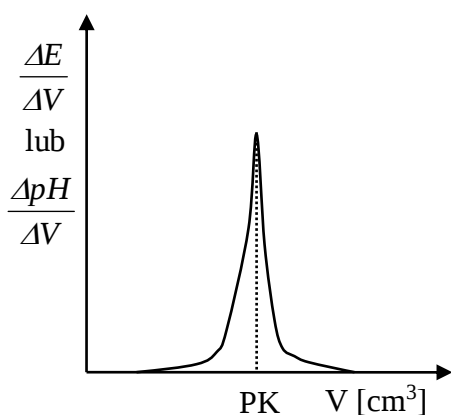
Metody wyznaczania punktu końcowego (PK) miareczkowania

Istnieje kilka metod wyznaczania punktu końcowego miareczkowania, z których najczęściej stosowane to metoda graficzna, metoda pierwszej i drugiej pochodnej.

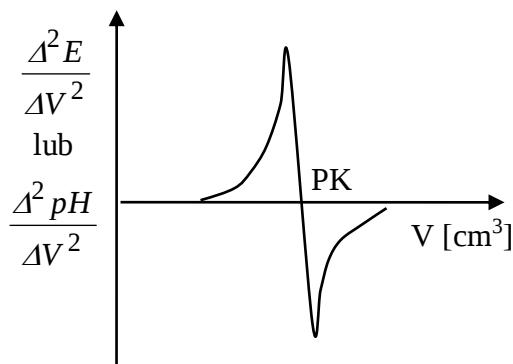
W **metodzie graficznej** (Rys. 3) wykreśla się dwie równoległe styczne do krzywej miareczkowania przed i po punkcie przegięcia i prowadzi przez środek między nimi trzecią prostą, równoległą do nich. Punkt przecięcia tej prostej z krzywą miareczkowania wyznacza na osi odciętych objętość titranta V odpowiadającą PK miareczkowania.



Jeśli skok potencjału jest mniej wyraźny stosuje się **metodę pierwszej** (Rys. 4) lub **drugiej pochodnej** (Rys. 5). W praktyce, w metodzie pierwszej pochodnej, na osi Y wykreśla się $\Delta E / \Delta V$ lub $\Delta pH / \Delta V$, a na osi X – całkowitą objętość zużytego titranta pomniejszoną o połowę objętości ostatniej dodanej porcji. Maksimum otrzymanej krzywej odpowiada objętości titranta w PK miareczkowania.



Rys. 4. Wyznaczanie PK metodą pierwszej pochodnej



Rys. 5. Wyznaczanie PK metodą drugiej pochodnej

Aparatura

Pehametr, elektroda szklana kombinowana lub elektroda szklana i elektroda odniesienia (chlorosrebrowa lub kalomelowa), szkło labolatoryjne.

Odczynniki

0,1 M CH_3COOH , 0,1 M CH_3COONa , 0,1 M HCl , 0,1 M H_3PO_4 , 0,1 M NaOH , dwa roztwory buforowe do kalibracji pehametru.

Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować pehametr do pomiaru: podłączyć elektrody, włączyć do prądu, dokonać kalibracji przyrządu przy pomocy buforów o znanym pH.
2. Przygotować dwa roztwory buforowe przez zmieszanie: a) 50 cm^3 0,1 M CH_3COOH i 50 cm^3 0,1 M CH_3COONa , b) 10 cm^3 0,1 M CH_3COOH i 90 cm^3 0,1 M CH_3COONa . Zmierzyć ich pH.
3. Rozcieńczyć jeden z powyższych buforów 10-krotnie, zmierzyć pH i podać wynikający stąd wniosek.
4. Przygotować 25 cm^3 mieszaniny składającej się z $0,5\text{ cm}^3$ 0,1 M HCl i $24,5\text{ cm}^3$ każdego z buforów octanowych. Zmierzyć i obliczyć zmianę pH buforów.
5. Zmierzyć pH 0,1 M i 0,001 M NaOH .
6. Zmierzyć pH 0,1 M i 0,001 M HCl .
7. Zmiareczkować 25 cm^3 buforów octanowych 0,1 M roztworem NaOH do punktu, w którym pH jest większe o jednostkę od wartości początkowej. Zanotować całkowitą objętość zużytego titranta.
8. Rozcieńczyć 5 cm^3 0,1 M HCl wodą destylowaną do objętości około 40 cm^3 i miareczkować potencjometrycznie 0,1 M NaOH (po każdej dodanej porcji NaOH odczytujemy potencjał elektrody szklanej kombinowanej).
9. Rozcieńczyć 5 cm^3 0,1 M H_3PO_4 wodą destylowaną do objętości około 40 cm^3 i miareczkować jak wyżej.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć teoretyczne wartości pH roztworów buforowych i porównać je z wynikami pomiarów.
2. Przeanalizować wpływ rozcieńczania i dodatku HCl na pH roztworów buforowych.
3. Obliczyć pojemność buforową sporządzonych buforów octanowych według równania (34) oraz z ilości moli NaOH potrzebnej do zmiany pH 25 cm^3 roztworów buforowych

- o jednostkę (przeliczyć liczbę moli na ilość potrzebną do zmiareczkowania 1000 cm³ roztworów buforowych).
4. Z wartości pH 0,1 i 0,001 molowych roztworów NaOH i HCl obliczyć aktywności jonów wodorotlenowych i wodorowych ($a_{OH^-} = 10^{-(14-pH)}$, $a_{H^+} = 10^{-pH}$) a następnie współczynniki aktywności ($f = a/c$ gdzie $c = 0,1$ lub $0,001$ mol/dm³). Uzyskane wyniki porównać z wartościami tablicowymi i wyciągnąć wnioski.
 5. Wykreślić zależności $E_{sz} = f(V_{NaOH})$ oraz $\Delta E_{sz} / \Delta V_{NaOH} = f(V_{NaOH})$, wyznaczyć punkty końcowe miareczkowania i obliczyć dokładne stężenia miareczkowanych kwasów.

Dyskusja wyników

1. Wyprowadzić równanie na pH buforu octanowego i przedstawić mechanizm jego działania po dodaniu do niego niewielkiej ilości kwasu i zasady.
2. Omówić wpływ rozcieńczenia na pH roztworów buforowych i pojemność buforową.
3. Wytłumaczyć zmiany współczynników aktywności ze zmianą stężenia roztworu i przyczyny odstępstw wartości doświadczalnych od wartości teoretycznych.
4. W oparciu o równanie Nernsta opisać przebieg krzywej miareczkowania potencjometrycznego uwzględniając zmiany aktywności jonów wodorowych. Wytłumaczyć dlaczego podczas miareczkowania kwasu fosforowego(V) występują tylko dwa skoki potencjału.
5. Podać znane sposoby wyznaczania punktu końcowego miareczkowania.

Literatura

1. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1986, str. 286-293.
2. *Chemia fizyczna*. Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, str. 1003-1007, 1053-1055, 1065-1068.
3. Cygański A., *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa 1991, str. 104-119, 146-168.
4. Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, WN PWN, Warszawa 1996, str.177-188, 202- 206.

