

Grażyna Nowicka, Waldemar Nowicki

ĆWICZENIE 7

Dysocjacja elektrolityczna kwasu polikarboksylowego

Podstawowe pojęcia: wiązanie kooperatywne, polikwasy, termodynamiczna stała równowagi, mieszana stała dysocjacji, stopień dysocjacji, stopień jonizacji, punkt końcowy miareczkowania

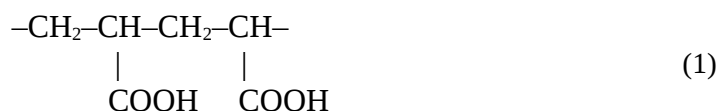
Wstęp

Jedną z głównych funkcji większości biopolimerów jest wiązanie małych cząsteczek i/lub jonów. Na ogół, jedna biologicznie aktywna makrocząsteczka posiada wiele miejsc wiążących, które różnią się zarówno specyficznością jak i energią oddziaływania z ligandami.

Akt przyłączenia pojedynczego ligandu może modyfikować powinowactwo pozostałych miejsc wiążących - mówimy wtedy o tzw. *wiązaniu kooperatywnym*. Dzięki wiązaniu kooperatywnemu jeden rodzaj metabolitu może wpływać na równowagę wiązania innego, pomimo iż bezpośrednie oddziaływania między nimi nie zachodzą.

Dysocjacja elektrolityczna *polikwasu*, tj. polielektrolitu, którego grupy zdolne do jonizacji mają charakter kwasowy, jest przykładem procesu kooperatywnego - dysocjacja jednej grupy pociąga za sobą zmianę energii potrzebnej do oderwania protonu od innych grup funkcyjnych (usunięcie kolejnego protonu jest hamowane przez przyciąganie elektrostatyczne grup zjonizowanych).

Kwas poliakrylowy, oznaczany w skrócie jako PAA, jest przykładem kwasu polikarboksylowego. Fragment cząsteczki PAA przedstawia wzór



Jedynie grupy funkcyjne zdolne do dysocjacji, jakie zawiera PAA, to grupy karboksylowe (--COOH). W cząsteczce PAA grupy te znajdują się w

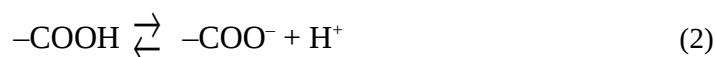
jednakowym otoczeniu. Można je zatem traktować jako oddziaływujące, równocenne miejsca wiążące proton (H^+).

Celem ćwiczenia jest zbadanie procesu dysocjacji elektrolitycznej PAA w ramach prostego modelu zakładającego, że dysocjacja pojedynczej grupy karboksylowej zależy jedynie od całkowitego ładunku makrocząsteczki.

Teoria

Dysocjacja elektrolityczna kwasu jednokarboksylowego

Grupy karboksylowe dysocjują w środowisku wodnym zgodnie z równaniem



Termodynamiczna stała równowagi dysocjacji elektrolitycznej kwasu jednokarboksylowego $\text{R}-\text{COOH}$ ma postać

$$K = \frac{a_{\text{R}-\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{R}-\text{COOH}}} \quad (3)$$

gdzie a oznacza aktywność poszczególnych reagentów. Aktywność jonów wodorowych można wyznaczyć z pomiarów potencjometrycznych, podczas gdy wartości pozostałych aktywności występujących w równaniu (3) na ogół nie są znane. Zastępując nieznane aktywności stężeniami równowagowymi otrzymuje się *mieszaną stałą dysocjacji*

$$K_0 = \frac{[\text{R} - \text{COO}^-] a_{\text{H}^+}}{[\text{R} - \text{COOH}]} \quad (4)$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia równowagowe. Równoważną postacią równania (4) jest wzór

$$K_0 = a_{\text{H}^+} \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (5)$$

lub po zlogarytmowaniu

$$\text{p}K_0 = \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (6)$$

gdzie α to stopień dysocjacji elektrolitycznej wyrażony równaniem

$$\alpha = \frac{[\text{R} - \text{COO}^-]}{[\text{R} - \text{COO}^-] + [\text{R} - \text{COOH}]} \quad (7)$$

Stałą równowagi dysocjacji, K , można powiązać ze zmianą entalpii swobodnej układu, ΔG

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (8)$$

gdzie R oznacza stałą gazową.

W powyższym równaniu ΔG oznacza zmianę entalpii swobodnej układu wywołaną dysocjacją 1 mola grup karboksylowych.

Zakładając, że $K \approx K_0$ oraz uwzględniając równanie (6) możemy napisać

$$\text{p}K_0 = \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 0,434 \frac{\Delta G}{RT} \quad (9)$$

Dysocjacja elektrolityczna kwasu polikarboksylowego

W polikwasie grupy karboksylowe oddziałują na siebie poprzez pole elektryczne. Im większy jest ładunek polijonu tym trudniejsze staje się odszczepienie protonu od kolejnej grupy $-\text{COOH}$ [1, 2].

Rozważmy polikwas o stopniu polimeryzacji n , zawierający n grup $-\text{COOH}$ zdolnych do dysocjacji. Niech K_0 jest stałą dysocjacji izolowanej grupy karboksylowej polikwasu i równa jest stałej dysocjacji dla reakcji odszczepienia pierwszego protonu od elektrycznie obojętnej makrocząsteczki. Założmy ponadto, że entalpia swobodna oddysocjowania 1 mola protonów od polijonu o ładunku z może być zapisana równaniem

$$\Delta G_i = \Delta G_0 + \Delta G_{\text{el}} \quad (10)$$

gdzie ΔG_0 reprezentuje „wewnętrzne” powinowactwo pomiędzy grupą karboksylanową i jonem H^+ , niezależnie od ładunku makrocząsteczki, natomiast ΔG_{el} określa dodatkową energię potrzebną do odszczepienia protonu od makrojonu, wynikającą z występowania przyciągania elektrostatycznego pomiędzy jonem H^+ i wcześniej zjonizowanymi grupami karboksylowymi. Zgodnie z przyjętym wyżej założeniem można napisać

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_0 \quad (11)$$

Aby oszacować ΔG_{el} przyjmijmy, że - w pierwszym przybliżeniu - wartość tej energii zależy jedynie od całkowitego ładunku polijonu. Zatem

$$\Delta G_{\text{el}} = -RT\omega z \quad (12)$$

gdzie ω jest stałą dodatnią, z natomiast oznacza liczbę ładunków elementarnych zawartych w makrocząsteczce. Wartość tej stałej można wyznaczyć na podstawie teorii Debye'a-Hückela. Zależy ona przede wszystkim od właściwości ośrodka, w którym przebiega proces dysocjacji, a w szczególności od stałej dielektrycznej i siły jonowej ośrodka.

W przypadku polikwasu o dużej liczbie grup ulegających jonizacji nie jest możliwe określenie stałych równowagi poszczególnych etapów dysocjacji. Wprowadźmy więc wielkość zdefiniowaną następująco (porównaj równanie (5))

$$K_i \equiv a_{\text{H}^+} \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} \quad (13)$$

gdzie α_i oznacza *stopień jonizacji polikwasu*, tj. ułamek zdysocjowanych grup karboksylowych w układzie. Zakładając, że $\Delta G_i = -RT \ln K_i$ otrzymujemy

$$\text{pH} - \log \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} = \text{p}K_0 - 0,434\omega z \quad (14)$$

Równanie (14) jest równaniem opisującym krzywą miareczkowania polikwasu. Od prostszego równania (6), słusznego dla kwasu jednozasadowego, różni je obecność ostatniego członu.

Przyjmując, że ładunek z makrocząsteczki jest liczbowo równy liczbie oddysocjowanych protonów w przeliczeniu na jedną makrocząsteczkę, możemy oszacować stopień jonizacji polikwasu z równania

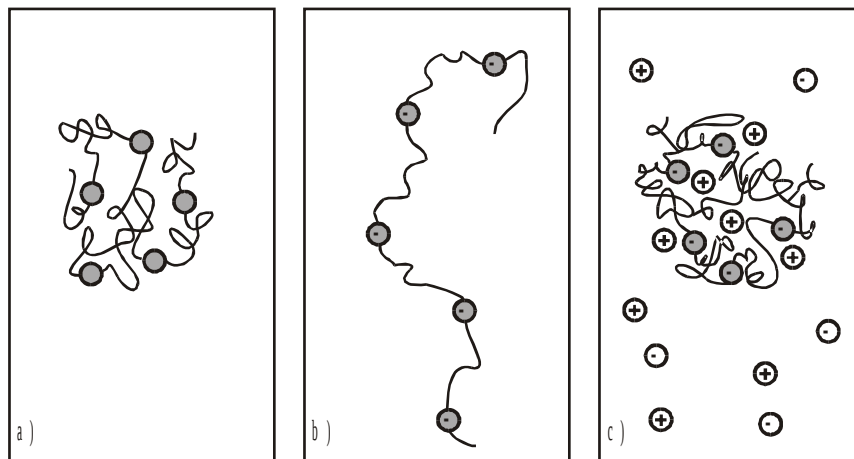
$$\alpha_i = \frac{z}{n} \quad (05)$$

Równanie (14) przyjmuje postać

$$\text{pH} - \log \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} = \text{p}K_0 - 0,434\omega z \alpha_i \quad (16)$$

Założenie wyrażone wzorem (15) jest słuszne tylko przy niskich wartościach α_i . Przy wyższych stopniach jonizacji polielektrolitu, w wyniku wiązania

przeciwjonów zwanego kondensacją przeciwjonów (por. rys. 1), spełniona jest zależność $z < \alpha_i n$.



Rys. 1. Makrocząsteczka: a) niejonowa, b) polielektrolitu przy małej sile jonowej, c) polielektrolitu przy dużej sile jonowej

Część praktyczna

Metoda

W ćwiczeniu wyznaczana jest zależność $\text{pH} - \log[\alpha_i/(1-\alpha_i)] = f(\alpha_i)$ dla kwasu poliakrylowego na podstawie uzyskanych danych miareczkowania potencjometrycznego za pomocą silnej zasady.

Miareczkowanie można prowadzić dwoma sposobami, albo jako tzw. miareczkowanie ciągłe, jeśli śledzimy zmianę pH przy dodawaniu zasady do jednego roztworu, albo też drogą pomiaru pH w wielu roztworach, do których dodano różne ilości zasady. Drugi sposób, ze względu na czas ustalania się równowagi, jest zalecany w badaniach substancji słabo rozpuszczalnych, roztworów o dużej lepkości itp.

Odczynniki i aparatura

- wodny roztwór PAA (masa cząsteczkowa 250000 D) o stężeniu $3,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ zawierający NaCl o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$
- wodny roztwór NaOH o stężeniu $c_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol/dm}^3$
- wodny roztwór NaCl o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$
- fenoloftaleina (wskaźnik)
- wzorce pH do kalibrowania pH-metru

- pH-metr z dołączoną elektrodą kombinowaną (elektroda szklana + chlorosrebrowa)
- 25 butelek o pojemności około 20 cm³
- pipeta o pojemności 10 cm³
- automatyczna pipeta wielomiarowa
- tryskawka

Wykonanie ćwiczenia

1. Obliczyć przybliżoną objętość NaOH o stężeniu 0,10 mol/dm³ potrzebną do całkowitego zobojętnienia 10 cm³ wyjściowego roztworu PAA.

2. Do 15 butelek wlać bardzo dokładnie odmierzone 10 cm³ wyjściowego roztworu PAA, a następnie wprowadzać kolejno rosnącą liniowo objętość V roztworu NaOH (także bardzo dokładnie odmierzoną), w taki sposób, aby próba nr 9 lub 10 zawierała objętość NaOH potrzebną w przybliżeniu do zobojętnienia PAA.

3. We wszystkich próbach wyrównać stężenie polimeru poprzez dodanie odpowiedniej objętości roztworu NaCl o stężeniu 0,10 mol/dm³. (Całkowite objętości roztworów, V_0 , powinny być jednakowe we wszystkich próbach).

4. Do pozostałych 10 butelek wlać takie same jak poprzednio, dokładnie odmierzone, objętości roztworu NaOH, a następnie uzupełnić do objętości całkowitej, V_0 , roztworem NaCl.

5. Próby pozostawić na około 30 minut.

6. Wykalibrować pH-metr.

7. Zmierzyć pH roztworów w poszczególnych próbach (odczytu dokonywać po ok. 2 minutach od momentu zanurzenia elektrody).

8. Po upływie 30 minut pomiar pH należy powtórzyć. Jeżeli wyniki pomiarów są takie same jak w poprzedniej serii, można uznać je za poprawne.

Obliczenia

1. Wykreślić zależność pH roztworu od objętości V dodanego roztworu NaOH i wyznaczyć *punkt końcowy* miareczkowania, $V_{p.k.}$.

2. Dla prób, w których $V < V_{p.k.}$ wyliczyć, na podstawie zmierzonych wartości pH, stopień jonizacji PAA ze wzoru

$$\alpha_i = \frac{V_0 K_w}{c_{NaOH} \gamma_{\pm} V_{p.k.}} (10^{pH_w} - 10^{pH_p}) \quad (17)$$

gdzie pH_w i pH_p oznaczają odpowiednio wartości pH roztworów nie zawierających i zawierających polimer, do których wprowadzono jednakowe objętości roztworu NaOH, $K_w = 10^{-14}$ to iloczyn jonowy wody w temperaturze 25°C, zaś c_{NaOH} to stężenie roztworu NaOH użytego do miareczkowania. Jeżeli

założyć, że średnie współczynniki aktywności $\gamma_{\pm}$ jonów OH^- w badanych roztworach są takie same jak w wodnym roztworze NaCl o stężeniu 0,10 mola/dm³, to w temperaturze 25°C wynoszą one $\gamma_{\pm} = 0,778$. Stopień jonizacji PAA można wstępnie oszacować ze wzoru

$$\alpha_i = V/V_{\text{p.k.}} \quad (18)$$

3. Wykreślić zależność $\text{pH} - \log[\alpha_i/(1-\alpha_i)] = f(\alpha_i)$ i przez ekstrapolację do $\alpha_i = 0$ wyznaczyć wartość pK_0 .

Dyskusja

1. Pokazać, w jaki sposób stopień jonizacji PAA zależy od objętości wprowadzonej silnej zasady (wyprowadzić zależność (17)).

2. Czym różnią się dokładności oszacowania stopnia jonizacji PAA uzyskane z równań (17) i (18).

3. Czy na podstawie analizy uzyskanych rezultatów, można przyjąć, iż model dysocjacji polielektrolitów, prowadzący do równania (16), jest odpowiedni do opisu dysocjacji PAA w roztworach wodnych o danej sile jonowej? Porównać wyznaczoną wartość K_0 ze stałymi dysocjacji alifatycznych kwasów karboksylowych.

Literatura cytowana

[1] H. Morawetz, *Fizykochemia roztworów makrocząsteczek*, PWN, Warszawa, 1970.

[2] K. E. van Holde, W. C. Johnson, P. S. Ho, *Principles of Physical Biochemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River - New Jersey, 1998.

Zagadnienia dodatkowe

Polimery. Polielektrolity. Teoria Debye'a-Hückela mocnych elektrolitów. Współczynniki aktywności. Ogniwa elektrochemiczne. Siła elektromotoryczna, potencjał półogniwa, rodzaje półogniw. Potencjometryczny pomiar pH. Miareczkowanie potencjometryczne, wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania.