

Grażyna Nowicka, Waldemar Nowicki

BADANIE RÓWNOWAG KWASOWO-ZASADOWYCH W ROZTWORACH ELEKTROLITÓW AMFOTERYCZNYCH

Zagadnienia: Aktywność i współczynnik aktywności składnika roztworu. Aktywność jonów i aktywność elektrolitu. Równowagi kwasowo-zasadowe. Stała dysocjacji i stała hydrolizy. Iloczyn jonowy wody. Wykładnik stężenia jonów wodorowych (pH). Potencjał półogniwa i siła elektromotoryczna ogniwa. Budowa elektrody szklanej. Elektroda chlorosrebrowa. Roztwory buforowe - jakościowy opis mechanizmu ich działania.

Elektrolitami amfoterycznymi lub amfolitami nazywamy substancje, które mogą wykazywać właściwości kwasowe, jak i zasadowe. Najbardziej znanymi amfolitami, zawierającymi w jednej cząsteczce zarówno grupy kwasowe i zasadowe, są aminokwasy. Ich budowę można przedstawić ogólnym wzorem NH_2RCOOH . W związkach tych może zachodzić wewnątrzcząsteczkowa wymiana protonu:



w wyniku której powstają jony dwubiegunowe, tzw. amfijony. Stężenie tych jonów zależy od względnej zdolności protonodonorowej obu grup, a ponadto jest funkcją pH roztworu. Ilustruje to następujący schemat:



W kwaśnych roztworach amfolitów obok jonu dwubiegunowego występują jony dodatnie $\text{H}_3\text{N}^+\text{RCOOH}$, w roztworach zasadowych natomiast ujemnie naładowane jony $\text{H}_2\text{NR}\text{COO}^-$. Przy pewnym pH charakterystycznym dla danego związku, amfolit osiąga tzw. stan izoelektryczny, tj. stan, w którym stężenie jonów dodatnich i ujemnych jest jednakowe, natomiast stężenie jonów dwubiegunowych osiąga maksimum.

Punktem izoelektrycznym, pI, nazwano pH, przy którym amfolit znajduje się w stanie izoelektrycznym.

Oznaczmy jon dwubiegunowy $\text{H}_3\text{N}^+\text{RCOO}^-$ przez $\text{AH}^\pm$, jon dodatni przez AH_2^+ , jon ujemny przez A^- , natomiast niezdisocjowane cząsteczki aminokwasu przez AH . Jon AH_2^+ można rozważać jako kwas dwuzasadowy, którego dysocjacja przebiega dwustopniowo:



Pamiętać jednak również należy, że:



Wartość stałej dysocjacji pierwszego stopnia opisuje równanie:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{AH}^\pm}}{a_{\text{AH}_2^+}} \quad (6)$$

natomiast stałą dysocjacji drugiego stopnia opisuje równanie:

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}^\pm}} \quad (7)$$

i ponadto dla reakcji (5):

$$K_d = \frac{a_{\text{AH}^\pm}}{a_{\text{AH}}} \quad (8)$$

W punkcie izoelektrycznym aktywności jonów dodatnich i ujemnych są równe:

$$a_{\text{AH}_2^+} = a_{\text{A}^-} \quad (9)$$

Wyliczając $a_{\text{AH}_2^+}$ ze wzoru (6), zaś a_{A^-} ze wzoru (7) i przyrównując otrzymane wartości, otrzymuje się wyrażenie na aktywność jonów wodorowych w punkcie izoelektrycznym amfolidu:

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1 K_2} \quad (10)$$

skąd można wyznaczyć jego punkt izoelektryczny:

$$pJ = pH_{\text{izoel}} = -\frac{1}{2} \log(K_1 K_2) \quad (11)$$

Jeżeli stałe dysocjacji pierwszego i drugiego stopnia różnią się znacznie ($K_1 / K_2 \geq 10^3$), można je wyznaczyć przez pomiar pH amfolitu w roztworze kwaśnym i zasadowym.

Do tej pory nasze wyprowadzenie było ścisłe. Załóżmy teraz, że stężenie reagentów w roztworze jest na tyle małe, że ich aktywności możemy zastąpić stężeniami. Jeżeli do roztworu aminokwasu wprowadzimy niewielką ilość silnego kwasu, aktywność formy A^- będzie praktycznie równa zero, a nieomal wszystkie jony AH_2^+ obecne w roztworze powstaną w wyniku przyłączenia protonu pochodzącego od silnego kwasu do form $AH^\pm$ lub AH aminokwasu (patrz równania 4 i 5).

Oznaczmy całkowite stężenie amfolitu przez c_{Amf} a stężenie silnego kwasu przez c_{Kw} . Spełnione są zatem następujące zależności:

$$c_{\text{Amf}} \cong a_{AH^\pm} + a_{AH} + a_{AH_2^+} = a_{AH^\pm} \left(1 + \frac{1}{K_d} \right) + a_{AH_2^+} \quad (12)$$

$$c_{\text{Kw}} \cong a_{H^+} + a_{AH_2^+} \quad (13)$$

Z równań tych można wyliczyć wartości $a_{AH^\pm}$ oraz $a_{AH_2^+}$ potrzebne do wyliczenia K_1 :

$$a_{AH_2^+} \cong c_{\text{Kw}} - a_{H^+} \quad (14)$$

$$a_{AH^\pm} \cong \frac{c_{\text{Amf}} - c_{\text{Kw}} + a_{H^+}}{1 - \frac{1}{K_d}} \quad (15)$$

Po podstawieniu tych wartości do równania (6) otrzymujemy:

$$K_1 \cong \frac{a_{H^+} (c_{\text{Amf}} - c_{\text{Kw}} + a_{H^+})}{\left(1 - \frac{1}{K_d} \right) (c_{\text{Kw}} - a_{H^+})} \quad (16)$$

W zasadowym roztworze amfolitu, np. w obecności NaOH o stężeniu c_{Zas} , aktywność formy protonowanej AH_2^+ będzie praktycznie równa zero, a nieomal wszystkie obecne w roztworze aniony A^- powstaną w wyniku reakcji:



Spełniane są zatem zależności:

$$c_{\text{Amf}} \cong a_{\text{AH}^{\pm}} + a_{\text{AH}} + a_{\text{A}^{-}} = a_{\text{AH}^{\pm}} \left(1 + \frac{1}{K_d} \right) + a_{\text{A}^{-}} \quad (18)$$

$$c_{\text{Zas}} \cong a_{\text{OH}^{-}} + a_{\text{A}^{-}} \quad (19)$$

gdzie $a_{\text{OH}^{-}}$ oznacza aktywność jonów wodorotlenowych. Po uwzględnieniu iloczynu jonowego wody:

$$K_W = a_{\text{H}^{+}} a_{\text{OH}^{-}} \quad \{20\}$$

oraz wyliczeniu $a_{\text{AH}^{\pm}}$ i $a_{\text{A}^{-}}$ z równań (18) i (19) i wstawieniu ich do równania (7) otrzymuje się wyrażenie na stałą dysocjacji drugiego stopnia:

$$K_2 \cong \frac{K_W \left(1 - \frac{1}{K_d} \right) \cdot (c_{\text{Zas}} - a_{\text{OH}^{-}})}{a_{\text{OH}^{-}} \cdot (c_{\text{Amf}} - c_{\text{Zas}} + a_{\text{OH}^{-}})} \quad (21)$$

Ze wzorów (16) i (21) wynika, że stałych dysocjacji nie można wyznaczyć bez znajomości stałej K_d . Mierzając jednak pH roztworu amfolitu o znanych wartościach c_{Amf} , c_{Kw} i c_{Zas} można wyliczyć wartość punktu izoelektrycznego amfolitu łącząc zależności (9), (16) i (21):

$$\text{pJ} \cong -\frac{1}{2} \log \left(\frac{a_{\text{H}^{+}} \cdot (c_{\text{Amf}} - c_{\text{Kw}} + a_{\text{H}^{+}}) \cdot (c_{\text{Zas}} - a_{\text{OH}^{-}}) \cdot K_W}{a_{\text{OH}^{-}} \cdot (c_{\text{Kw}} - a_{\text{H}^{+}}) \cdot (c_{\text{Amf}} - c_{\text{Zas}} + a_{\text{OH}^{-}})} \right) \quad (22)$$

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie punktu izoelektrycznego wybranego aminokwasu na podstawie pomiarów wartości pH jego roztworów zawierających silny kwas lub silną zasadę.

Zasady pomiarów pH

Potencjał elektrody szklanej jest określony przez stosunek aktywności jonów wodorowych w roztworach po obu stronach szklanej membrany. Ponieważ aktywność jonów wodorowych wewnątrz banieczki jest stała, potencjał elektrody szklanej, E , można formalnie wyrazić równaniem:

$$E = E_0 + k \cdot \text{pH} \quad (23)$$

gdzie E_0 oznacza potencjał elektrody szklanej zanurzonej do roztworu o $\text{pH}=0$ mierzony względem określonej elektrody odniesienia. E_0 przyjmuje różne wartości dla różnych typów elektrod, a dla danego egzemplarza elektrody ulega zmianom w czasie. Współczynnik proporcjonalności k zależy od temperatury i podaje tzw. nachylenie charakterystyki elektrody i dla dobrej elektrody szklanej:

$$k = \frac{RT}{F} \ln 10 \quad (24)$$

gdzie R oznacza stałą gazową, T – temperaturę w skali bezwzględnej, a F stałą Faradaya.

Pomiar pH przy użyciu elektrody szklanej przeprowadza się metodą porównawczą, tj. przez porównanie potencjału elektrody zanurzonej w roztworze badanym z potencjałem tej elektrody umieszczonej we wzorcowym roztworze buforowym o znanej wartości pH. Podstawowymi wzorcami pH są roztwory buforowe, którym na podstawie odpowiednich pomiarów elektrochemicznych przypisano wartości pH_{wz} odpowiadające, w granicach błędu metody, definicji $\text{pH}_{\text{wz}} = -\log a_{\text{H}^+}$. Zależność pomiędzy pH roztworu badanego a pH_{wz} i potencjałami elektrody szklanej odpowiednio w roztworze badanym i wzorcowym, E i E_{wz} , ma wtedy postać:

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{wz}} + \frac{E - E_{\text{wz}}}{k} \quad (25)$$

Równanie to stanowi instrumentalną definicję praktycznej, konwencjonalnej skali pH. Konwencjonalna skala pH, której punktami odniesienia są wartości pH wodnych roztworów buforowych dotyczy tylko środowiska wodnego.

Jeśli nie można założyć, że znana jest wartość nachylenia charakterystyki, k , wówczas równanie (25) zawiera dwie niewiadome. Dla jednoznacznego określenia wartości pH roztworu badanego należy zatem zbudować układ dwóch równań, konieczne jest więc użycie drugiego roztworu wzorcowego. W praktyce, wartości pH roztworu badanego uzyskuje się po uprzednim uzgodnieniu wskazań pehametru ze znanymi wartościami pH dwóch wzorcowych roztworów buforowych zgodnie z instrukcją obsługi określonego typu przyrządu. Najczęściej stosowane wzorce pH do kalibrowania pehametrów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Najczęściej stosowane wzorce pH do kalibrowania pehametrów

nazwa substancji	wzór chemiczny	stężenie [mol/kg H ₂ O]	zawartość substancji w 1 dm ³ roztworu [g]	pH roztworu T=293 K
wodoroftalan potasowy	o-KOOC-C ₆ H ₄ -COOH	0,05	10,137	4,00
Fosforan jednopotasowy + fosforan dwusodowy	KH ₂ PO ₄ Na ₂ HPO ₄	0,025 0,025	3,396 3,543	6,88
boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	0,01	3,81	9,22

Wyznaczanie punktu izoelektrycznego aminokwasu

Roztwór danego aminokwasu o stężeniu 0,10 M ($[M] = [\text{mol dm}^{-3}]$) miesza się z 0,10 M roztworem HCl w stosunkach objętościowych podanych w tabeli 2. Należy sporządzić 5 roztworów (przy czym sumaryczna objętość każdego z nich jest równa 30 cm³) i zmierzyć ich pH. Następnie sporządza się 5 alkalicznych roztworów aminokwasu przez zmieszanie odpowiednich objętości 0,10 M roztworu aminokwasu i 0,10 M roztworu NaOH.

Ze wzoru (22) wylicza się wartości punktu izoelektrycznego aminokwasu podstawiając aktywności jonów wodorowych i wodorotlenowych uzyskane przy pomiarach pH w roztworach zawierających odpowiednio kwas solny i wodorotlenek sodowy o tym samym stężeniu. Przy wyliczeniu a_{OH^-} korzysta się z iloczynu jonowego wody (20), który w temperaturze 25 °C wynosi $1 \cdot 10^{-14}$ ($c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Założenia poczynione przy wyprowadzeniu wzoru (25) są tym lepiej spełnione, im niższa jest siła jonowa roztworu. Najdokładniejszą wartość punktu izoelektrycznego otrzymamy więc ekstrapolując wartości pJ otrzymane przy różnych stężeniach mocnych elektrolitów do stężenia równego zero. Ekstrapolację przeprowadzamy metodą najmniejszych kwadratów. Oczekiwany rezultat równy jest rzędnej początkowej dopasowanej prostej $pJ = f(c)$, gdzie c oznacza stężenie HCl lub NaOH. Podajemy również przedział ufności uzyskanego wyniku.

Tabela 2. Wyniki pomiarów; (V_K , V_Z oraz V_A oznaczają odpowiednio objętości roztworów kwasu, zasady oraz aminokwasu zużyte dla przygotowania roztworów badanych.)

V_K [cm ³]	V_Z [cm ³]	V_A [cm ³]	c_{Kw} [?]	c_{Zas} [?]	c_{Amf} [?]	pH	a_{H^+} [?]	a_{OH^-} [?]	pJ
1	0	29		---				---	---
0	1	29	---				---		
2	0	28		---				---	---
0	2	28	---				---		
3	0	27		---				---	---
0	3	27	---				---		
4	0	26		---				---	---
0	4	26	---				---		
5	0	25		---				---	---
0	5	25	---				---		