

## Projekt B, grupa II

### Obliczenia do ćw. nr 13 - potencjometryczny pomiar stałej dysocjacji

#### 1. Opis danych wejściowych

Wszystkie obliczenia wykonywane w ćwiczeniu, należy wykonać na podstawie danych zawartych w trzech plikach: Dane\_a.txt, Dane\_b.txt i Dane\_c.txt

Plik Dane\_a.txt zawiera następujące wielkości doświadczalne:

- stężenia początkowe słabego kwasu i słabej zasady, odpowiednio  $c_{0,k}$  i  $c_{0,z}$  [mol/dm<sup>3</sup>]
- stężenia kwasu solnego i zasady sodowej, odpowiednio  $c_{HCl}$  i  $c_{NaOH}$  [mol/dm<sup>3</sup>]
- aktywności słabego kwasu i słabej zasady, odpowiednio  $f_k$  i  $f_z$
- aktywności kwasu solnego i zasady sodowej, odpowiednio  $f_{HCl}$  i  $f_{NaOH}$
- objętości słabego kwasu i zasady wzięte do doświadczenia, odpowiednio  $V_k$  i  $V_z$  [cm<sup>3</sup>]
- temperaturę pomiaru  $T$  [K]

Plik Dane\_b.txt zawiera następujące wielkości pomiarowe, uzyskane przy miareczkowaniu słabego kwasu zasadą sodową (kolejne linijki przedstawiają wartości przy kolejnych pomiarach):

- objętość użytego NaOH ( $V_{NaOH}$  [cm<sup>3</sup>])
- pH

Plik Dane\_c.txt zawiera następujące wielkości pomiarowe, uzyskane przy miareczkowaniu słabej zasady kwasem solnym (kolejne linijki przedstawiają wartości przy kolejnych pomiarach):

- objętość użytego HCl ( $V_{HCl}$  [cm<sup>3</sup>])
- pH

#### 2. Opis zadania

Celem projektu jest napisanie skryptu, który odczyta dane zawarte w plikach Dane\_a.txt, Dane\_b.txt i Dane\_c.txt, i na ich podstawie obliczy stałe dysocjacji słabego kwasu i słabej zasady, metodą wykreślną i metodą numeryczną, zgodnie z treścią odpowiedniego ćwiczenia laboratoryjnego, jak opisano poniżej.

a) Na podstawie pliku Dane\_b.txt (oraz wybranych wartości liczbowych odczytanych z Dane\_a.txt), dla każdego z punktów pomiarowych (opisanych w kolejnych linijkach pliku), należy obliczyć następujące wartości:

- stężenie kwasu  $c_k$  i sprzężonej z nim zasady  $c_z$  [mol/dm<sup>3</sup>] na podstawie wzorów:

$$c_z = (V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}) / (V_k + V_{\text{NaOH}}) + 10^{-\text{pH}} \quad (\text{dla } \text{pH} \leq 3,5)$$

$$c_z = (V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}) / (V_k + V_{\text{NaOH}}) \quad (\text{dla } \text{pH} > 3,5)$$

$$c_k = (V_k \cdot c_{0,k} \cdot f_k) / (V_k + V_{\text{NaOH}}) - c_z$$

- współczynnik  $p = \log_{10}(c_z/c_k)$

$$- \text{współczynnik } q = \frac{0,509\sqrt{c_z}}{1+\sqrt{c_z}}$$

- wartość  $p-q$

- numeryczną stałą dysocjacji  $pK_k$  na podstawie wzoru:

$$pK_k = \text{pH} - (p-q)$$

Na podstawie stałych  $pK_k$  obliczanych dla poszczególnych pomiarów, należy wyznaczyć średnią numeryczną stałą dysocjacji ( $pK_{k, \text{av}}$ ) oraz jej niepewność pomiaru, wyrażoną przez odchylenie standardowe.

b) Na podstawie pliku Dane\_c.txt (oraz wybranych wartości liczbowych odczytanych z Dane\_a.txt), dla każdego z punktów pomiarowych (opisanych w kolejnych liniach pliku), należy obliczyć następujące wartości:

- stężenie kwasu  $c_k$  i sprzężonej z nim zasady  $c_z$  [mol/dm<sup>3</sup>] na podstawie wzorów:

$$c_k = (V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}) / (V_z + V_{\text{HCl}}) + 10^{-(14-\text{pH})} \quad (\text{dla } \text{pH} \geq 10,5)$$

$$c_k = (V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}) / (V_z + V_{\text{HCl}}) \quad (\text{dla } \text{pH} < 10,5)$$

$$c_z = (f_z \cdot V_z \cdot c_{0,z}) / (V_z + V_{\text{HCl}}) - c_k$$

- współczynnik  $p = \log_{10}(c_z/c_k)$

$$- \text{współczynnik } q = \frac{0,509\sqrt{c_k}}{1+\sqrt{c_k}}$$

- wartość  $p+q$

- numeryczną stałą dysocjacji  $pK_k$  na podstawie wzoru:

$$pK_k = \text{pH} - (p+q)$$

Na podstawie stałych  $pK_k$  obliczanych dla poszczególnych pomiarów, należy wyznaczyć średnią numeryczną stałą dysocjacji ( $pK_{k, av}$ ) oraz jej niepewność pomiaru, wyrażoną przez odchylenie standardowe.

c) Skrypt powinien utworzyć pliki tekstowe Wyniki\_1.txt i Wyniki\_2.txt.

W pliku Wyniki\_1.txt powinny znaleźć się dwie kolumny liczb, w pierwszej kolumnie powinna znaleźć się wartość  $p-q$  obliczona w podpunkcie a), w drugiej wartość pH z pliku Dane\_b.txt, dla odpowiedniego pomiaru.

W pliku Wyniki\_2.txt powinny znaleźć się dwie kolumny liczb, w pierwszej kolumnie powinna znaleźć się wartość  $p+q$  obliczona w podpunkcie b), w drugiej wartość pH z pliku Dane\_c.txt, dla odpowiedniego pomiaru.

d) Na podstawie zestawów danych zawartych w plikach Wyniki\_1.txt i Wyniki\_2.txt, skrypt powinien przeprowadzić dwie regresje liniowe za pomocą metody najmniejszych kwadratów (patrz niżej), w celu wyznaczenia wartości  $pK_k$  metodą wykreślną. Funkcja opisana taką regresją ma postać:

$pH = (p-q) + pK_k$  (dla pliku Wyniki\_1.txt) lub  $pH = (p+q) + pK_k$  (dla pliku Wyniki\_2.txt), gdzie wartość  $pK_k$  odpowiada współczynnikowi  $b$  z równania  $y=ax + b$ , wyznaczonemu dzięki regresji. Skrypt powinien również wyznaczyć niepewność pomiaru stałej  $pK_k$ , odpowiadająca niepewności wyznaczenia współczynnika  $b$  ( $\Delta b$ , patrz niżej).

Na zakończenie pracy, skrypt powinien wyświetlić na ekranie następujące wartości:

Dla słabego kwasu (dane z pliku Dane\_b.txt):

$pK_{k, av}$  (wyznaczone numerycznie, wraz z niepewnością pomiaru)

$pK_k$  (wyznaczone wykreślnie, wraz z niepewnością pomiaru)

Dla słabej zasady (dane z pliku Dane\_c.txt):

$pK_{k, av}$  (wyznaczone numerycznie, wraz z niepewnością pomiaru)

$pK_k$  (wyznaczone wykreślnie, wraz z niepewnością pomiaru)

### **Instrukcja przeprowadzania regresji liniowej metodą najmniejszych kwadratów**

Dla dowolnego zestawu  $n$  punktów doświadczalnych  $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}$  można przeprowadzić regresję liniową w celu wyznaczenia współczynników  $a$  i  $b$  w funkcji opisanej jako  $y = ax + b$ .

W celu wyznaczenia obydwu współczynników, należy najpierw znaleźć wyniki następujących sum, dla współrzędnych poszczególnych punktów:

$$\begin{aligned}\Sigma (x_i) \\ \Sigma (x_i^2) \\ \Sigma (y_i) \\ \Sigma (y_i^2) \\ \Sigma (x_i y_i)\end{aligned}$$

Następnie, wyznaczamy wartości poszczególnych współczynników wg wzorów:

$$\begin{aligned}\Delta &= n \sum x^2 - (\sum x)^2 \\ a &= \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\Delta} \\ b &= \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{\Delta} \\ r &= \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}}\end{aligned}$$

( $r$  odpowiada tu współczynnikowi  $R^2$ , przed podniesieniem do drugiej potęgi)

W celu wyznaczenia niepewności pomiaru współczynników  $a$  i  $b$ , należy zastosować wzory:

$$\begin{aligned}\Delta a &= \sqrt{\frac{n}{n-2} \frac{\sum y^2 - a \sum xy - b \sum y}{\Delta}} \\ \Delta b &= \sqrt{\Delta a \frac{\sum x^2}{n}}\end{aligned}$$