

Oppgave 5

Syrer og baser, bufferløsninger og bruk av pH-meter

Navn og dato: Marcus Takvam Lexander 4/10/17

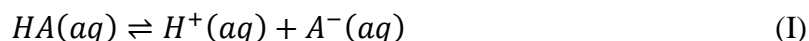
Labgruppe og plassnr.: 17 Onsdag

Sammendrag

Eddiksyre og ammonium klorid løsninger er blitt titrert mot natriumhydroksid og titerkurver for disse er tegnet ved hjelp av pH-meter. pH målt med pH-meter i bufferløsninger av hhv. eddiksyre/acetat og ammoniakk/ammonium er også blitt brukt til å beregne syrekonstant for eddiksyre og ammoniumionet som ble $2,63 \cdot 10^{-5}$ for eddiksyre og $4,17 \cdot 10^{-10}$ for ammoniumionet. Dette er 46% avvik fra litteraturverdi for eddiksyre og 39% avvik for ammonium.

1 Teori

En syre er et stoff som dissosierer H^+ ioner i vandig løsning. En sterk syre er en syre som dissosierer fullstendig, mens en svak syre er en syre som dissosierer lite. Denne dissosiasjonen kan skrives med følgende likevekt: (I)



Likevektskonstanten til dissosiasjonen til en syre kaller vi syrekonstanten for syren (II):

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1-1)$$

For sterke syrer gir det lite mening å snakke om syrekonstanten siden den vil være tilnærmet uendelig.

Når vi skal se på konsentrasjonen av dissosiert svak syre i en løsning må vi sette opp en massebalanse for reaksjonen. Vi ser i støkiometrien av reaksjonsligningen at $[H^+]$ er lik $[A^-]$. Vi ser og at $[HA]$ er lik den totale konsentrasjonen $[HA]_0$ minus konsentrasjonen av den dissosierte syren $[A^-]$. Da får vi et nytt uttrykk for syrekonstanten: (1)

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]_0 - [H^+]} \quad (1-2)$$

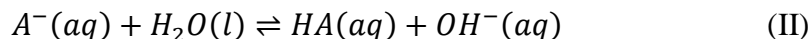
I De fleste tilfeller vil $[H^+]$ være så mye mindre enn $[HA]_0$ at en kan anta at $[HA]_0 - [H^+] \approx [HA]_0$. Da får vi at:

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a \cdot [HA]_0} \quad (1-3)$$

Om denne antagelsen ikke holder og $[H^+]$ er så stor at den har en betydelig innvirkning på $[HA]$ må vi løse følgende andregradsligning hvor $x = [H^+]$:

$$x^2 + K_a x + K_a \cdot [HA]_0 = 0 \quad (1-4)$$

Den konjugerte basen (A^-) vil reagere med vann ved følgende likevekt (II):



Tilsvarende den svake syre har basen en basekonstant gitt ved:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (1-5)$$

Syrekonstanten og basekonstanten til den korresponderende basen henger sammen med ligningen:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (1-6)$$

Ved tilsats av den korresponderende basen i en vandig løsning av syren vil syre/base balansen (I) forskyves mot venstre. I uttrykket for syrekonstanten vil $[H^+]$ ikke lengre være lik $[A^-]$ så for å finne pH i løsningen kan vi omformulere uttrykket for syrekonstanten (1-2) til følgende uttrykk (1-7) **Bufferligningen**: (1)

$$pH = -\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (1-7)$$

I en titerkurve som i figur 3.1 er pH grafet som en funksjon av tilsatt volum av det du titrerer mot (i dette eksempelet NaOH). Vi kan da lese av grafen for å finne ekvivalenspunktet som er vendepunktet til grafen (Der den er brattest). Dette kan finnes ved å trekke rette linjer gjennom de tilnærmede lineære intervallene før og etter ekvivalenspunktet og trekke en rett midlinje mellom disse to. Hvor denne krysser kurven finner vi omtrent ekvivalenspunktet. Halvtitreringspunktet er hvor det er tilsatt halvparten så mye som er tilsatt ved ekvivalenspunktet. (1)

2 Eksperimentelt

2.1 Titrering av svake syrer med NaOH

a)

Titreting av eddiksyre mot NaOH:

Det ble pipettert ut 25,00 mL 0,1 M eddiksyre i et 250 mL begerglass. Ca. 50 mL destillert vann ble tilsatt og begerglasset ble satt på magnetrører. Kalibrert pH elektroden ble satt ned i løsningen. pH og temperatur av løsningen ble notert. Byretten ble fylt med 0,1 M NaOH og startvolum ble notert.

Titring ble startet og pH i begerglasset og volum tilsatt ble notert for hver 5 mL tilsatt NaOH frem til 20 mL var tilsatt. pH og volum ble så notert for hver 1 mL tilsatt frem til 23 mL var tilsatt. pH og volum ble så notert for steg på 0,3 mL eller mindre frem til 28 mL var tilsatt. Til slutt ble pH notert for steg på 3 mL frem til 43 mL var tilsatt.

b)

Titring av ammoniumklorid mot NaOH

Tilsvarende 2.1 a) ble 25,00 mL 0,1 M NH_4Cl pipettert i et begerglass med 50 mL destillert vann. Begerglasset ble satt på magnetrører og pH og temperatur ble notert. Byretten ble fylt med 0,1 M NaOH, startvolum ble notert og titring startet. Det ble tilsatt 1 mL NaOH der volum og pH ble notert etter hver tilsatt porsjon som i 2.1 a). Det ble så tilsatt i steg på 3 mL til 10 mL, så 5 mL til 20 mL, 2 mL til 24 mL, 1 mL til 30 mL og til slutt 5 mL til et totalt volum av 40 mL var tilsatt.

2.2 Sammenhengen mellom syrestyrke og basestyrke for korresponderende syre og base

a)

Måling av pH i bufferløsninger.

Det ble tatt 5,00 mL av 1 M løsninger av henholdsvis HAc og NaAc i samme målekolbe som ble fortynnet til 50,0 mL. Det ble tatt ut ca. 10 – 20 mL av løsningen og pH ble målt og notert.

Tilsvarende volum og konsentrasjoner (5,00 mL 1 M) ble tatt av løsninger av henholdsvis NH_4Cl og NH_3 ble også fortynnet til 50,0 mL og pH ble målt.

b)

Måling av pH i natrium acetat.

5 mL 1 M NaAc ble fortynnet til 50 mL og pH ble målt og notert.

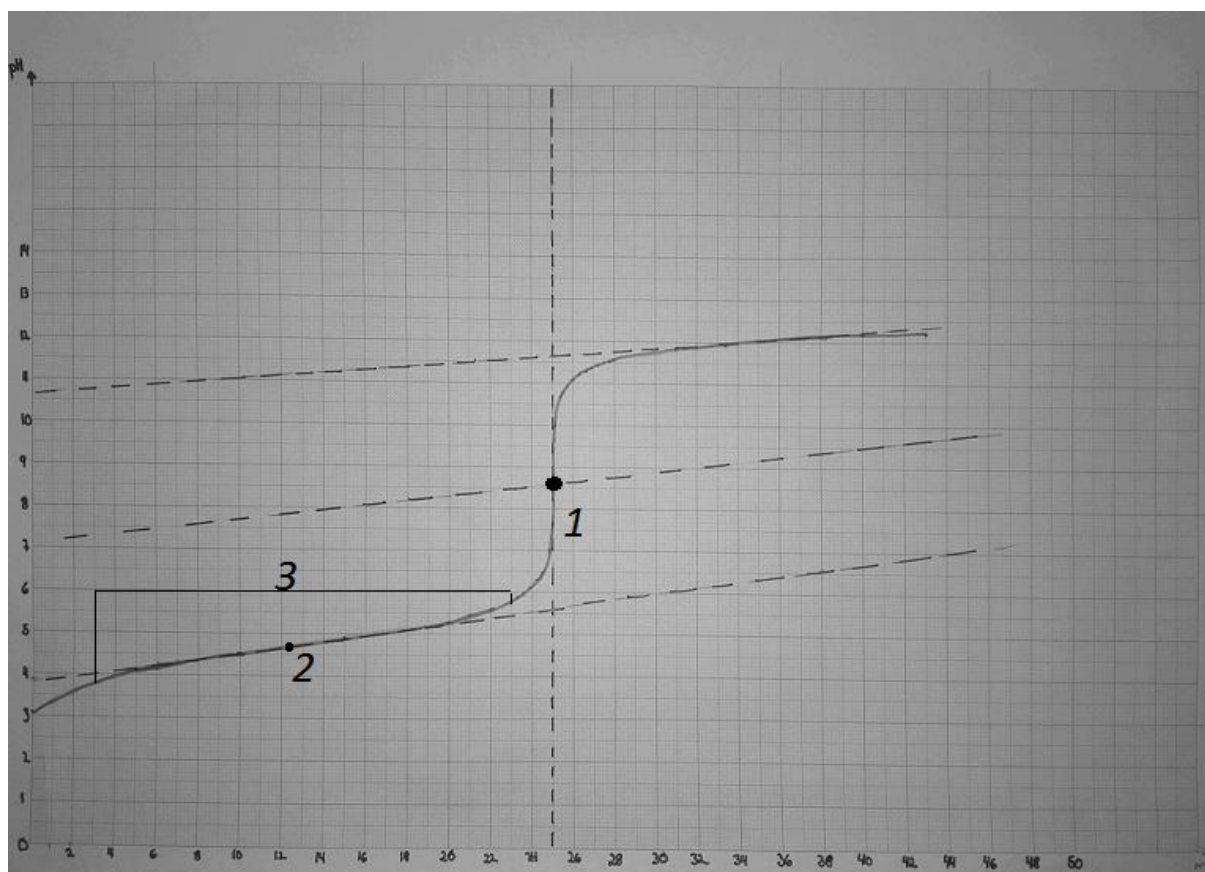
3 Resultater

3.1 Titrering av svake syrer med NaOH

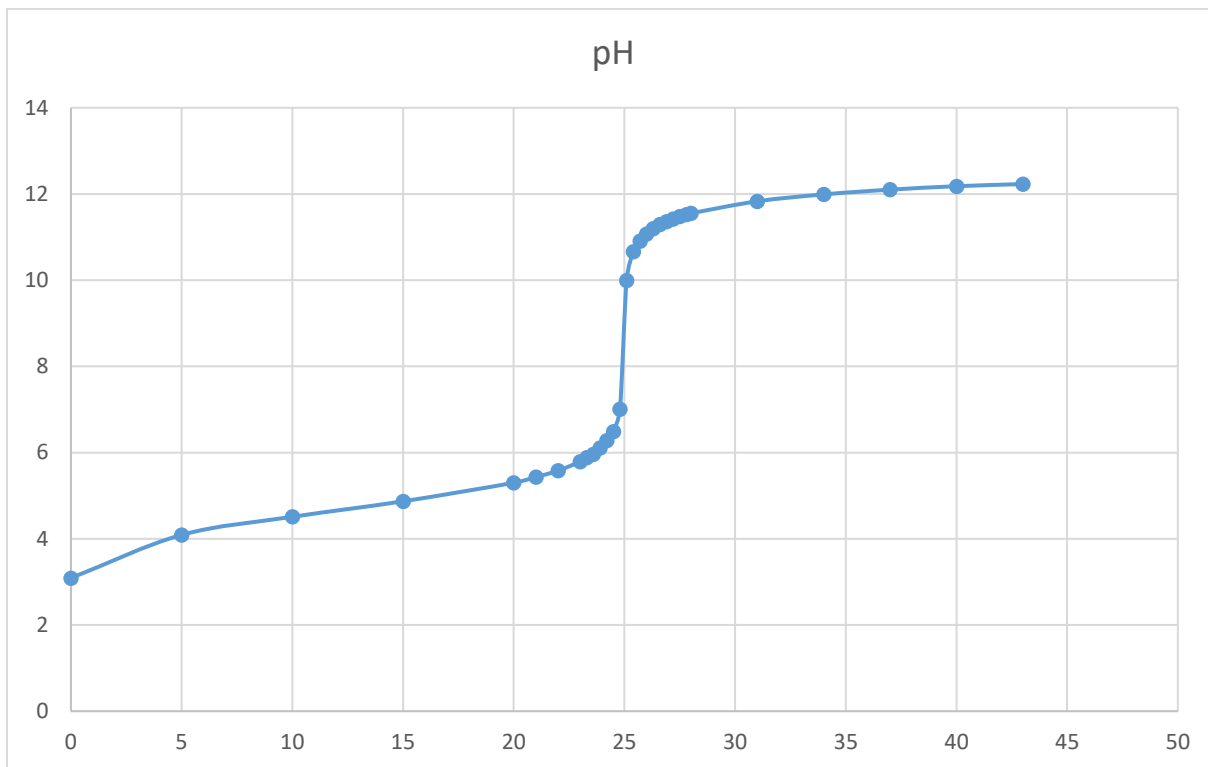
På titerkurven for titrering (Figur 3.1 og 3.2) av eddiksyre mot NaOH blir ekvivalenspunktet på 25,0 mL tilsatt NaOH med $\text{pH} = 8,6$. Halvtitreringspunktet blir på 12,3 mL tilsatt NaOH med $\text{pH} = 4,7$. Bufferområdet er for $\text{pH} = 4,7 \pm 1$ som blir for tilsatt volum mellom 3 mL og 23 mL.

På titerkurven for ammoniumklorid (Figur 3.3) ser vi at ekvivalenspunktet er ved ca 25 mL tilsatt NaOH og $\text{pH} = 10,9$.

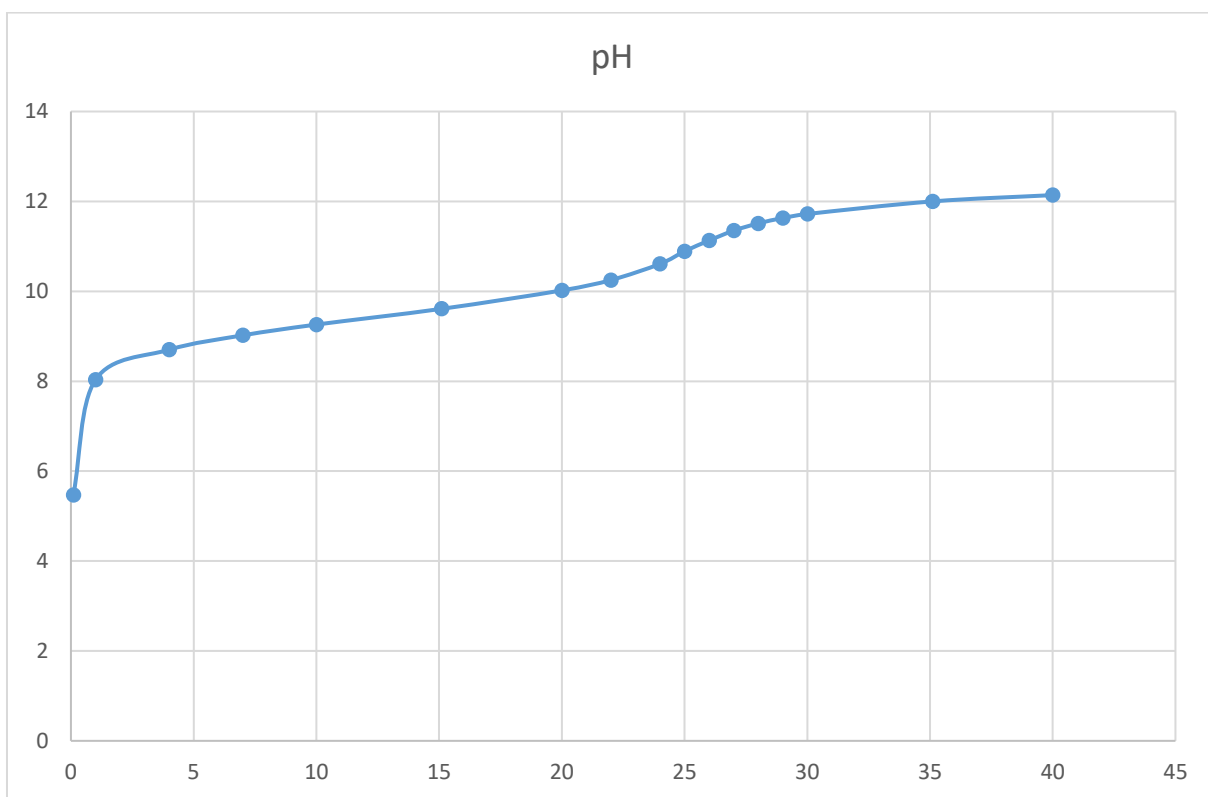
Rådata for titreringene står i henholdsvis Vedlegg 1 og 2



Figur 3.1: Titrerkurven for eddiksyre mot NaOH. Ekvivalenspunkt vist i punkt 1 med $\text{pH} = 8,6$ og tilsatt volum NaOH lik 25,0 mL. Halvtitreringspunktet er vist med punkt 2 med $\text{pH} = 4,7$ og tilsatt volum NaOH lik 12,3 mL. Bufferområdet er vist med 3 på figuren hvor intervallet går fra $\text{pH} = 3,7$ til $\text{pH} = 5,7$ ($4,7 \pm 1$) og tilsatt volum mellom 3 mL og 23 mL.



Figur 3.2: Titrerkurve for eddiksyre mot NaOH tegnet digitalt med Microsoft Excel. Grafen viser pH (Y-akse) som en funksjon av tilsatt volum 1 M NaOH (X-akse)



Figur 3.3: Titrerkurve for ammoniumklorid mot NaOH tegnet digitalt med Microsoft Excel. Grafen viser pH (Y-akse) som en funksjon av tilsatt volum 1 M NaOH (X-akse). Ekvivalenspunkt ved ca. pH = 10,9 og tilsatt volum på ca 25 mL.

3.2 Sammenhengen mellom syrestyrke og basestyrke for korresponderende syre og base

I eddiksyre bufferen ble pH målt til 4,58 og K_a ble beregnet til $2,63 \cdot 10^{-5}$. I ammoniakkbufferen ble pH målt til 8,05 og K_a for denne ble beregnet til $4,17 \cdot 10^{-10}$. Beregninger for disse er lagt ved i vedlegg 1.

Tabell 3.1: Målt pH og beregnede syre- og basekonstant for eddiksyrebuffer og ammonium buffer. Beregning lagt ved i vedlegg 1.

Løsning	pH	Syrekonstant K_a	Basekonstant K_b
a) HAc/NaAc	4,58	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-10}$
b) $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	9,38	$4,17 \cdot 10^{-10}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$
c) NaAc	8,05		

4 Diskusjon

Vi ser på titerkurven i figur 3.1 at rett rundt ekvivalenspunktet skyter pH verdien fra rett under 7 til rett over 10. En indikator med omslagsområde mellom der en plass vil gi omslag når det tilsatte volumet er veldig nært det det er akkurat ved ekvivalenspunktet. Da vil en få en ganske nøyaktig verdi for volumet ved ekvivalenspunktet og dermed en nøyaktig verdi for konsentrasjonen av eddiksyre. I figur 3.3 ser vi derimot at titerkurven blir aldri særlig bratt og vi får da aldri fordelene med at pH endres mye ved lite endring i tilsatt base. Dette gjør at de målte pH verdiene rundt ekvivalenspunktet står for et større intervall av tilsatt base og usikkerheten blir som følge mye høyere. Titrering av ammoniumklorid mot NaOH er da ikke en veldig god metode for å bestemme konsentrasjonen av ammoniumklorid. Mulig at det hadde vært bedre å utføre en fellingstitrering for å finne konsentrasjonen av klorid i stedet. Løsningen har typiske bufferegenskaper der titerkurven er minst bratt siden dette indikerer at det er lite endring i pH ved tilsatt av syre og base. Vi ser at de minst bratte intervallene er fra pH litt mindre enn 9 til pH litt mer enn 10 og pH litt mindre enn 12 og oppover.

For beregning av K_a for de to bufferløsningene får vi verdier som er veldig langt fra de faktiske verdiene (Hhv. 46% og 39% avvik). Dette skyldes at vi måler pH ved halvtitreringspunktet til titerkurvene. Ved dette punktet på kurven er den veldig lite bratt, altså en liten målefeil i pH står for en stor endring i beregnet volum/konsentrasjon. Generellt er det å måle pH for å bestemme konsentrasjon av syre/base en veldig lite presis metode siden en

forholdsvis liten usikkerhet i pH gir en veldig stor usikkerhet i konsentrasjon. Derfor er titrering en ting. Der en lineær endring i pH gir en eksponentiell endring i konsentrasjon gir en lineær endring i titrervolum en lineær endring i beregnet konsentrasjon.

Ved måling av pH i 0,1 M natriumacetat fikk vi en pH på 8,05. Denne vil nødvendigvis være basisk siden acetationet er den korresponderende basen til den svake syren eddiksyre som vil være basisk og natriumionet er den korresponderende syren til den sterke basen NaOH som da ikke vil påvirke pH. Hvis vi bruker litteraturverdien til syrekonstanten til eddiksyre på $1,8 \cdot 10^{-5}$ (1) finner vi at pH blir 8,87 som er betydelig høyere enn den målte verdien. Dette skyldes mye at karbondioksid fra luften løses godt nok opp i den basiske løsningen til at det blir dannet karbonsyre som vil forskyve pH verdien da H^+ fra karbonsyren vil reagere med OH^- fra løsningen og da minke pH.

5 Litteraturliste

1. Hafskjold, B. og Madland, E., Laboratoriekurs i KJ1000 Generell kjemi, 4. utgave, NTNU, Trondheim, 2017.
2. Chang, R. og Goldsby, K. A., General Chemistry: The Essential Concepts, 7th Edition, McGraw-Hill, New York, 2014, kapittel 4, 16.

Vedlegg 1: Måledata fra titerkurven for eddiksyre titrert med NaOH.

Rå måledata for titrering av eddiksyre mot NaOH ble notert inn i tabell V1.1 og grafet som vist i resultat kapittel.

Tabell V1.1: Måledata for titrering av eddiksyre mot NaOH

V_{NaOH}	pH
0	3.09
5	4.09
10	4.51
15	4.87
20	5.3
21	5.43
22	5.58
23	5.79
23.3	5.89
23.6	5.96
23.9	6.11
24.2	6.28
24.5	6.49
24.8	7.01
25.1	9.99
25.4	10.66
25.7	10.91
26	11.07
26.3	11.2
26.6	11.29
26.9	11.36
27.2	11.42
27.5	11.48
27.8	11.52
28	11.55
31	11.83
34	11.99
37	12.1
40	12.18

Vedlegg 2: Måledata fra titerkurven for ammoniumklorid titrert med NaOH.

Tilsatt volum og målt pH ble notert ned i tabell V2.1 og grafet som titerkurve.

Tabell V2.1: Måledata fra tirering av ammoniumklorid med NaOH.

V _{NaOH}	pH
0.1	5.47
1	8.03
4	8.7
7	9.02
10	9.26
15.1	9.61
20	10.02
22	10.25
24	10.61
25	10.89
26	11.13
27	11.35
28	11.51
29	11.63
30	11.72
35.1	12
40	12.14

Vedlegg 3: Beregninger

Beregning av syre- og basekonstant:

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} \quad (1-7)$$

$$pK_a = -\log K_a$$
$$K_a K_b = K_w = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad (1-6)$$

Eddiksyre:

$$4,58 = pK_a + \log 1$$

$$pK_a = 4,58$$

$$K_a = 10^{-4,58} = 2,63 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{2,63 \cdot 10^{-5}} = 3,80 \cdot 10^{-10}$$

Ammoniakk:

$$9,38 = pK_a + \log 1$$

$$pK_a = 9,38$$

$$K_a = 10^{-9,38} = 4,17 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{4,17 \cdot 10^{-10}} = 2,40 \cdot 10^{-5}$$

Beregning av pH i 0,1 M NaAc løsning:

$$K_b = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{K_a} = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{4,17 \cdot 10^{-10}} = 2,40 \cdot 10^{-5} \quad (1-6)$$

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (1-5)$$

$$[HA] = [OH^-]$$

$$[A^-] = [A^-]_0 - [OH^-]$$

$$[OH^-] \ll [A^-]_0 \Rightarrow [A^-] \approx [A^-]_0$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_b \cdot [A^-]_0} = \sqrt{2,40 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 4,9 \cdot 10^{-3} \ll 0,1$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log[OH^-] = 14 + \log(4,9 \cdot 10^{-3}) = 11,79$$

Vedlegg 4: Svar på kontrollspørsmål

Kontrollspørsmål

1. Hva er pH i en 0,1 M løsning av NaNO_3 (Hint: HNO_3 er en sterk syre)
 NO_3 er den korresponderende basen til en sterk syre og vil ikke påvirke pH i løsningen. pH vil da være 7.
2. Hva er en bufferløsning.
En løsning av en svak syre og den korresponderende basen. En slik løsning vil ha liten endring i pH ved små tilsetser av syre eller base, og ingen endring i pH ved tilsetts av vann. For at en buffer skal være en buffer må forholdet til konsentrasjonene være mindre enn 10. Hvis den er større enn 10 sier vi at bufferen er sprengt.
3. HCN er en svak syre med syrekonstant $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10}$. Hva er pH i en blanding laget av 5 mL 0,1 M HCN og 5 mL 0,1 M NaCN
Forholdet mellom syren og basen er 1. Da blir pH i bufferen lik pK_a til syren, altså $-\log(4,9 \cdot 10^{-10}) = 9,3$
4. I oppgave titrerte du en sterk syre (HCl) med en sterk base (NaOH) med fenolftalein som indikator. Ekvivalenspunktet i denne titreringen er ved pH 7. Indikatoren har fargeomslag mellom pH 8 og 10. Anta at du titrerer 25 mL 0,1 M HCl med 0,1 M NaOH og finner at titrerendepunktet er nådd når indikatoren har skiftet farge ved pH 10. hvor stor feil (titrerfeil i prosent) gir det i bestemmelsen av mengde HCl .
Hint: Titrerfeilen er den feilen som skyldes at ekvivalenspunktet ikke blir nøyaktig bestemt. I dette tilfellet er ekvivalenspunktet ved pH 7, mens titrerendepunktet er ved pH 10. Bestem hvor mye lut som må tilsettes for å gi pH 10 og sammenlign med mengde lut som akkurat nøytraliserer syren.

Ved ekvivalenspunktet er konsentrasjonen av HCl og NaOH lik og de vil ha nøytralisert hverandre. Dette vil ta akkurat 25 mL siden konsentrasjonene er like. Løsningen vi da har er en nøytral NaCl løsning. For å få en løsning med pH 10 må vi da tilsette nok NaOH til at konsentrasjonen av OH^- blir 0,0001 siden $[\text{OH}^-] = 10^{-(14 - \text{pH})}$.

Vi kan da sette opp et par ligninger for å løse for volumet tilsatt NaOH løsning
Stoffmengden NaOH og OH^- vil være lik siden NaOH er en sterk base, så vi kan si at:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{byrette}} \cdot x = 0,1 \text{ M} \cdot x$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} = c_{\text{ønsket}} \cdot (25 \text{ mL} + 25 \text{ mL} + x) = 0,0001 \text{ M} \cdot (50 \text{ mL} + x)$$

Altså får vi en ligning:

$$0,1 \text{ M} \cdot x = 0,0001 \text{ M} \cdot (50 \text{ mL} + x)$$

Vi kan løse for x og finne at $x = 0,505$, altså har vi tilsatt 0,51 mL mer enn vi trenger for å komme til ekvivalenspunktet. Siden den beregnede konsentrasjonen av HCl vil være proporsjonal med de målte volumene kan vi finne prosentavviket til volumet:

$$\text{avvik} = \frac{0,505}{25} \cdot 100\% = 2\%$$