

Равновесная диссоциация с Cobra SMARTsense



Химия

Общая химия

Смеси и разделение вещества

Химия

Неорганическая химия

Кислоты, основания, соли



Уровень сложности

средний



Размер группы

2



Время подготовки

20 Минут



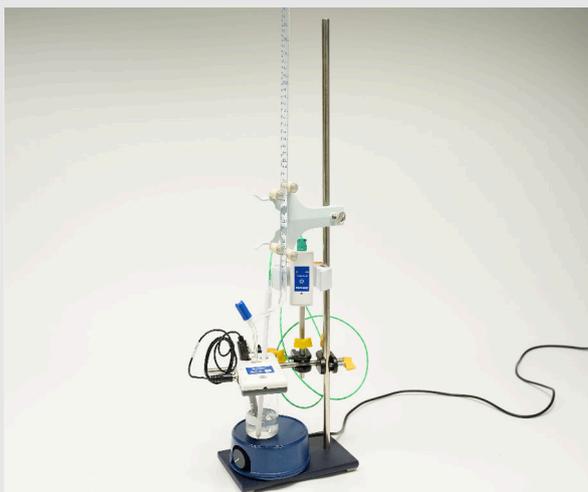
Время выполнения

20 Минут

PHYWE
excellence in science

Общая информация

Описание

PHYWE
excellence in science

Экспериментальная установка

Кислотность раствора определяется концентрацией протонов (ионов водорода) (H^+), где pH - представляет собой простой показатель для выражения (H^+) уровня. Чем меньше уровень pH , тем выше кислотность и выше концентрация протонов. Кислоты разделяют на сильные и слабые. В то время как сильные кислоты полностью диссоциируют в воде, слабые кислоты диссоциируют лишь частично. Они сосуществуют в диссоциированном и недиссоциированном состоянии. Карбоновые кислоты ($R - COOH$) являются такими слабыми электролитами, которые лишь частично диссоциируют и образуют равновесие в соответствии со следующим уравнением:



Количественно это равновесие описывается значением K_a или pK_a .

Дополнительная информация (1/2)

PHYWE
excellence in science

Предварительные знания



Студенты должны быть знакомы с принципом измерения pH, кислотами, основаниями, иметь представление о кислотно-основных реакциях и знать, как приготовить раствор определенной молярности. Кроме того, они должны быть знакомы с безопасным обращением с кислотами и щелочами.

Научный принцип



Карбоновые кислоты представляют собой потенциальные электролиты, которые существуют в слабодиссоциированном состоянии в водных растворах. Положение равновесия диссоциации количественно описывается значением K_a или pK_a , которое может быть определено с помощью потенциометрических измерений.

Дополнительная информация (2/2)

PHYWE
excellence in science

Цель обучения



Студенты узнают, что карбоновые (слабые) кислоты частично диссоциируют в водных растворах и образуют равновесие диссоциации, описываемое значением K_a или pK_a , определенным с помощью потенциометрических измерений.

Задачи



1. Измерьте изменение значения pH во время титрования приблизительно 0,1 молярных водных растворов муравьиной кислоты, уксусной кислоты, монохлоруксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты и молочной кислоты с 0,1 молярным раствором гидроксида натрия при постоянной температуре с помощью системы Cobra SMARTsense.
2. Из кривых нейтрализации определите значения pK_a кислот и сравните их.

Инструкции по технике безопасности

PHYWE
excellence in science



К этому эксперименту применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.

Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности!

Эксперимент должен проводиться с использованием лабораторного вытяжного шкафа.

Теория (1/3)

PHYWE
excellence in science

Карбоновые кислоты ($R - COOH$) являются слабыми электролитами, которые лишь частично диссоциируют в водных растворах, т.е.



Положение равновесия диссоциации количественно характеризуется диссоциацией или кислотной константой K_a или значением pK_a , из которого оно получено.

$$K_a = \frac{\alpha_{R-COO^-} \cdot \alpha_{H^+}}{\alpha_{R-COOH}} \approx \frac{c_{R-COO^-} \cdot c_{H^+}}{c_{R-COOH}} \quad (1)$$

(α_i = активность вещества i . В сильно разбавленных растворах с межмолекулярными или межйонными взаимодействиями, которыми можно пренебречь, она равна концентрации c_i).

$$pK_a = -\log K_a \quad (2)$$

Теория (2/3)

Когда принимаются во внимание формула (2) и аналогичное определение значения pH и берется логарифм, то из уравнения (1) получается уравнение Гендерсона-Гассельбаха (3). Это новое уравнение описывает корреляцию между значением pH и составом (c_{R-COOH}/c_{R-COO^-}) буферных систем или соотношением обеих форм в общей концентрации ($c_0 = c_{R-COOH} + c_{R-COO^-}$) слабой кислоты для силы данной кислоты (pK_a).

$$pK_a = pH + \log \frac{c_{R-COOH}}{c_{R-COO^-}} \quad (3)$$

При последовательной нейтрализации слабой кислоты, c_{R-COO^-} практически соответствует концентрации образующейся соли. Напротив, равновесная концентрация c_{R-COOH} идентична оставшейся общей концентрации кислоты c_0 .

Теория (3/3)

Если половина кислоты вступила в реакцию (нейтрализация наполовину), то из этого следует, что $c_{R-COOH} = c_{R-COO^-}$ и (3) превращается в (3.1).

$$pK_a = pH \quad (3.1)$$

Таким образом, значение pK_a слабой кислоты равно значению pH при половинной нейтрализации. Это может быть определено потенциометрически путем измерения напряжения на ячейке U между чувствительным к ионам гидроксония электродом (стеклянным электродом) и электродом сравнения (электродом из хлористого серебра), которые доступны в комбинации как одностержневые стеклянные электроды (измерительные цепи).

После калибровки буферными растворами с известным pH , линейная зависимость между pH и U в последовательности измерений в стеклянном электроде:

$$U = const. \cdot pH + const'. \quad (4)$$

сохраняется в Cobra SMARTsense- Счетчик капель, так что значения pH , соответствующие измеренным напряжениям ячеек, могут быть немедленно отображены.

Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	Cobra SMARTsense - счетчик капель, 0 ... ∞ (Bluetooth + USB)	12923-00	1
2	Cobra SMARTsense -Температура/Термопара, -200 ... +1200 °C (Bluetooth + USB)	12938-01	1
3	Программное обеспечение "measureLAB" многократная лицензия	14580-61	1
4	Иммерсионный датчик, NiCr-Ni, тефлон, 300°C	13615-05	1
5	Магнитная мешалка без подогрева для 3 л, 230 В	35761-99	1
6	Магнитная мешалка, цилиндрическая, 15 мм	46299-01	1
7	Мензурка, высокая, 50 мл	46025-00	2
8	Мензурка, высокая, 150 мл	46032-00	1
9	Мензурка, высокая, 250 мл	46027-00	1
10	Мерная колба, 100 мл, NS12/21	36548-00	6
11	Мерная пипетка, 5 мл	36577-00	6
12	Шаровая пипетка	36592-00	1
13	Лоток для пипеток	36589-00	1
14	Пипетки Пастера, l=145 мм, 250 шт.	36590-00	1
15	Резиновые наконечники для пипеток, 10 шт.	39275-03	1
16	Шпатель, спец. сталь, l=150 мм	33393-00	1
17	Промывалка, пластмасса, 500 мл	33931-00	1
18	Буферный раствор, pH 4,62, 1000 мл	30280-70	1
19	Буферный раствор, pH 9, 1000 мл	30289-70	1
20	Уксусная кислота, 99 ..100%, 1000 мл	31301-70	1
21	Монохлоруксусная кислота, 100 г	30060-10	1
22	Пропионовая кислота, 50 мл	31753-50	1
23	Масляная кислота, 100 мл	30047-10	1
24	Молочная кислота, 100 мл	30264-10	1
25	Каустическая сода, раствор, 0,1 М, 1000 мл	48328-70	1
26	Вода, дистиллирован., 5 л	31246-81	1
27	pH-электрод, пластмассовый корпус, гель, BNC	46265-15	1
28	Штативный стержень, нерж. ст., l=150 мм	02030-15	2
29	Прямоугольный зажим	37697-00	3
30	Подставка для штатива Бунзена, 210x130 мм, h=750 мм	37694-00	1
31	USB зарядное устройство	07938-99	2
32	Зажим для бюреток, с 1 роликовым держателем	37720-01	1
33	Бюретка, с боковым краном, 50 мл	MAU-24022024	1
34	Держатель для датчиков	12960-00	1



Подготовка и выполнение работы

Подготовка (1/5)



Рис.1 Экспериментальная установка

- Приготовьте 50 мл 0,1 М каждой карбоновой кислоты и убедитесь, что датчики Cobra SMARTsense заряжены.
- Соберите экспериментальную установку, как показано на рис. 1
 - Прикрепите стержни и датчик Cobra SMARTsense - Счетчик капель к ретортной стойке с помощью зажимов и стержней под прямым углом.
 - Присоедините pH-электрод к датчику Cobra SMARTsense -Счетчик капель, а датчик температуры - к термопаре.
 - Присоедините зажим бюретки к стержню, а бюретку - к зажиму.
 - Поместите магнитную мешалку на подставку для реторты под счетчиком

Подготовка (2/5)

PHYWE
excellence in science



Рис.2 Размещение бюретки

- Закрепите держатель датчиков Cobra SMARTsense на стержне и прикрепите к нему термopару.
- Переместите бюретку чуть выше фотозатвора счетчика капель (рис. 2)
- Запустите компьютер и активируйте сигнал Bluetooth датчиков Cobra SMARTsense, нажав кнопку питания на 5 секунд.
- Запустите программу measureLab , и датчики Cobra SMARTsense будут обнаружены автоматически.
- Ознакомьтесь с программным обеспечением measureLas с помощью руководства.

Подготовка (3/5)

PHYWE
excellence in science

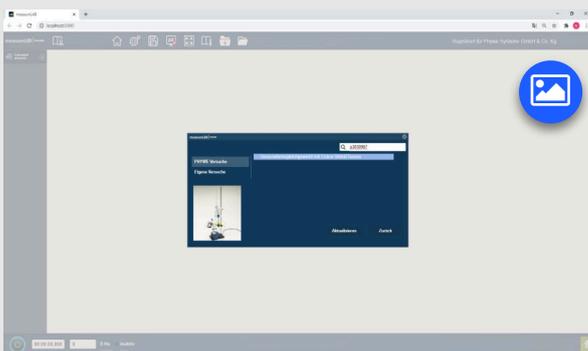


Рис. 3 Загрузка предварительных настроек measureLab

- При необходимости откалибруйте pH-электрод, используя режим калибровки в measureLab (калибровка по 2 точкам):
 - Нажмите "Настройки"  на верхней панели measureLab.
 - Перейдите в "Датчики / каналы" и выберите "Счетчик капель" в раскрывающемся меню.
 - В разделе "Каналы" перейдите на вкладку "PH pH" и нажмите кнопку "Калибровка".
- Загрузите эксперимент «Равновесная диссоциация с помощью Cobra SMARTsense» (p3030967) (эксперимент с загрузкой). Параметры измерения для этого эксперимента теперь загружены (рис. 3).

Подготовка (4/5)

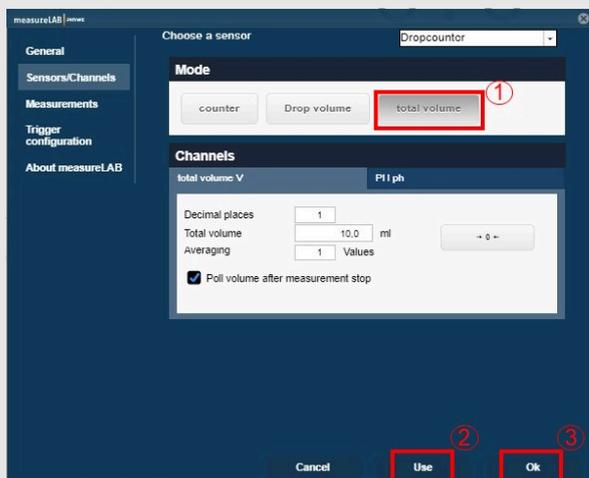


Рис. 4 Настройки для измерения

Режим измерения предварительно установлен на "Общий объем". Это можно контролировать или изменять с помощью:

- Нажмите "Настройки" на верхней панели measureLab.
- Перейдите в "Датчики / каналы" и выберите "Счетчик капель" в раскрывающемся меню.
- Нажмите "Режим" "Общий объем" (рис. 4, "1").
- В разделе "Каналы" выберите "Общий объем V", подтвердите кнопкой "Использовать" (рис. 4, "2") закончите нажатием "ОК" (Рис. 4, "3").

Подготовка (5/5)

- Залейте в бюретку 25 мл 0,1 М NaOH и отложите еще 25 мл для пополнения бюретки во время эксперимента.
- Перелейте 50 мл первой кислоты в мензурку объемом 150 мл, поместите стержень магнитной мешалки и установите ее на мешалку под счетчиком капель.
- Вставьте pH- и температурные электроды в отверстия счетчика капель (рис. 2, видео 1 и 2). Во избежание повреждений убедитесь, что они находятся выше или сбоку от стержня магнитной мешалки.
- Между измерениями тщательно промойте объемом 150 мл, стержень магнитной мешалки и электроды.



Видео 1: Введение и настройка



Видео 2: Настройка

Выполнение работы (1/3)

PHYWE
excellence in science

- Поместите мензурку с 50 мл первой оцениваемой карбоновой кислоты с перемешивающим стержнем внутри на магнитную мешалку. Расположите мензурку таким образом, чтобы она находилась непосредственно под счетчиком капель Cobra SMARTsense (рис. 3).
- Поместите pH-электрод и температурный зонд в жидкость, используя предназначенные для этого отверстия счетчика капель
- Настройте мешалку на среднюю скорость перемешивания (не допускайте попадания мешалки на зонды).
- Запустите измерение в measureLab, щелкнув по значку .
- Добавляйте раствор гидроксида натрия из бюретки капля за каплей медленно, чтобы счетчик капель успевал регистрировать каждую каплю.



Рис. 3: Установка зондов

Выполнение работы (2/3)

PHYWE
excellence in science

- Когда первые 25 мл будут почти титрованы, долейте в бюретку оставшиеся 25 мл гидроксида натрия.
- Закройте кран бюретки и нажмите на значок , чтобы завершить измерение (см. также видео 3).
- Сохраните экспериментальные данные с помощью  . 
- Выбор отдельных измерений и их экспорт с помощью кнопки в правом нижнем углу (экспорт в Excel и т.д.).
- Пример титрования 0,1 М кислотой представлен на (рис. 4).



Видео 3: Измерение

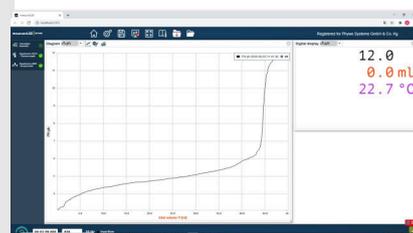


Рис. 4: Кривая титрования

Выполнение работы (3/3)

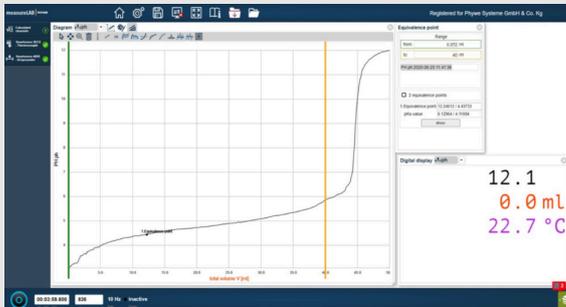


Рис. 5: Точка эквивалентности и pK_a

- Чтобы отобразить точку эквивалентности и значение pK_a , используйте  (рис. 5).
- Повторите измерения для всех карбоновых кислот. После каждого титрования тщательно промывайте дистиллированной водой мензурку и зонды.

Примечание: Это только пример, приведенные значения не являются табличными значениями.

Оценка (1/3)

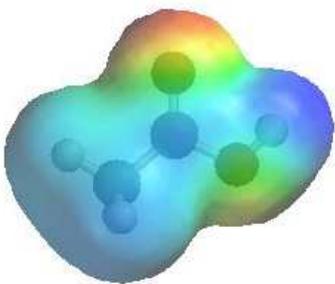


Рис. 6: Электронная плотность карбоновой кислоты (© д-р Ян Хант)

По завершении титрования значение pK_a может быть непосредственно определено по кривой нейтрализации при половинной нейтрализации с помощью уравнения (3.1).

При постоянной температуре и для одного и того же растворителя, K_a и pK_a зависят от природы остатка (заместителя) R . Следовательно, по сравнению с $R = CH_3$, притягивающие электроны заместители (акцепторы), такие как $R = CH_2Cl$ приводят к облегченной диссоциации протона за счет снижения электронной плотности внутри карбоксильной группы ($-I$ -эффект) и, таким образом, к повышению кислотной постоянной K_a или уменьшению значения pK_a . В отличие от этого, вещества, отталкивающие электроны (доноры), такие как $R = C_2H_7$ приводят к снижению силы кислоты за счет ($+I$ -) эффекта.

Оценка (2/3)

Влияние полярного заместителя можно количественно оценить с помощью эмпирически определенных констант заместителей σ^* , которые статистически значимо коррелируют с определенным значением pK_a (рис. 7). Константы σ^* , представляющие интерес в данном контексте, приведены в таблице 1 вместе со значениями pK_a исследуемых карбоновых кислот (взяты из справочников по химии) при $T = 298\text{ K}$.

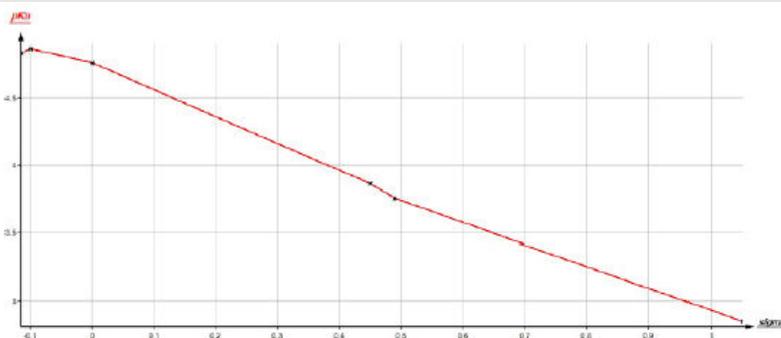


Рис. 7: Значения pK_a карбоновых кислот в зависимости от констант их полярных заместителей

Оценка (3/3)

Таблица 1: Табличные значения для значения pK_a ($T = 298\text{ K}$) выбранных карбоновых кислот ($R - \text{COOH}$) и их полярные константы заместителей

R	pK_a	σ^*
H	3.75	0.490
CH ₃	4.76	0.000
CH ₂ Cl	2.85	1.050
C ₂ H ₅	4.86	-0.100
CH(OH)CH ₃	3.86	0.450
C ₃ H ₇	4.83	-0.115