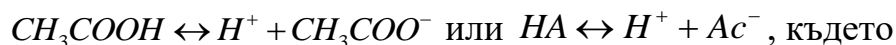


ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ДИСОЦИАЦИОННАТА КОНСТАНТА НА CH₃COOH ЧРЕЗ ИЗМЕРВАНЕ НА pH

I. В разтворите на слабия електролит **CH₃COOH** се установява дисоциационно равновесие



Ac^- е означен анионът CH_3COO^- , с HA неутралната молекула на киселината,

С дисоциационна константа K :

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Ac^-}}{a_{HA}}, \text{ където } a - \text{активности на йони и молекули}$$

Когато към разтвор на **CH₃COOH** с концентрация **a** се прибави разтвор на **NaOH** с концентрация **b** се получава буферен разтвор с определена стойност на pH. За този разтвор са в сила равенствата:

- За различните по вид йони -



- За концентрацията им съгласно закона за електронеутралност-

$$m_{H^+} + m_{Na^+} = m_{OH^-} + m_{Ac^-}, \text{ от където}$$

$$m_{Ac^-} = m_{H^+} + m_{Na^+} - m_{OH^-} \quad (1)$$

Тъй като **NaOH** е силен електролит, а **CH₃COOH** е слаб електролит, то

$$m_{Na^+} = b; \quad m_{HA} + m_{Ac^-} = a \quad (2)$$

И за m_{Ac^-} получаваме $m_{Ac^-} = b - m_{H^+} - m_{OH^-} = B \quad (3)$

В израза за дисоциационната константа K активностите на Ac^- и HAc се заместват с техните концентрации и коефициенти на активност:

$$K = a_{H^+} \frac{m_{Ac^-} \cdot f_{Ac^-}}{m_{HAc} f_{HAc}}$$

А самите концентрации на Ac^- и HAc могат да се изразят чрез изходните концентрации a и b на електролитите според (1) - (3)

$$K = a_{H^+} \frac{b + m_{H^+} - m_{OH^-}}{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}} \frac{f_{Ac^-}}{f_{HAc}}$$

Като запишем израза спрямо активността на водородните йони:

$$a_{H^+} = K \frac{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}}{b + m_{H^+} - m_{OH^-}} \frac{f_{HAc}}{f_{Ac^-}} \quad \text{или} \quad a_{H^+} = K \frac{a - B}{B} \frac{f_{HAc}}{f_{Ac^-}}$$

Логаритмуването води до:

$$\lg a_{H^+} = \lg K \lg \frac{a - B}{B} - \lg \frac{f_{Ac^-}}{f_{HAc}} \quad \text{и тъй като}$$

$$-\lg a_{H^+} = pH \quad \text{и} \quad -\lg K = pK, \quad \text{то}$$

$$pH = pK + \lg \frac{B}{a - B} + \lg \frac{f_{Ac^-}}{f_{HAc}} \quad (4)$$

Този израз свързва **pH** на разтвора, което лесно можем да измерим, а търсената константа **K**.

Съгласно теорията на Дебай и Хюкел $\lg \frac{f_{Ac^-}}{f_{HAc}} = -A\sqrt{J} + cJ$ (5)

Където J е йонната сила на буферния разтвор $J = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$, а $A=0,509$

В нашия случай $J = \frac{1}{2} (1^2 m_{H^+} + 1^2 m_{Na^+} + 1^2 m_{Ac^-} + 1^2 m_{OH^-})$ (6)

Концентрациите a и b са подбрани така,

че $m_{H^+} - m_{OH^-} \ll b$ и тогава $B = m_{Ac^-} = b$ (7)

Като заместим изразите от (5) и (7) в уравнение (4) и прехвърлим от ляво известните величини, получаваме

$$pH - \lg \frac{b}{a-b} + A\sqrt{J} = pK + cJ \quad (8)$$

Полученото уравнение дава възможност лесно да се определи дисоциационната константа K на CH_3COOH като величините в ляво се определят пряко от експеримента.

II. За измерване на рН на разтвори, съдържащи окислителни или редукторни компоненти се използва галваничен елемент, в състава на който влиза стъклен електрод. Характерно за стъкления електрод е, че в електродната реакция не участват електрони, а става обмен на водородни и алкални йони от разтвора и стъклото. За кисели разтвори обменът на алкалните йони е пренебрежимо малък, така че потенциалът на стъкления електрод се изразява само чрез активността на водородните йони т.е. чрез рН на разтвора.

Електродвижещото напрежение на галваничния елемент се измерва с помощта на специален високочувствителен волтметър - рН-метър, тъй като поради високото съпротивление на стъкления електрод не може да се използва обикновен потенциометър.

ЗАДАЧА: Да се определи дисоциационната константа **K** на **CH₃COOH**

НЕОБХОДИМА АПАРАТУРА И МАТЕРИАЛИ: рН-метър, чаша с дестилирана вода за електродите, серия буферни разтвори, съдържащи CH₃COOH и NaOH с различни концентрации, чашки за всички буфери, буфери с точни стойности на рН за калибриране на рН-метъра, пръскалка, филтърна хартия

НАЧИН НА РАБОТА:

1. рН - метърът се включва и се калибрира с помощта на асистента съгласно приложеното указание.
2. Измерва се рН на серията буферни разтвори, съдържащи CH₃COOH с различна концентрация **a** и NaOH с различна концентрация **b**. За целта електродите се проплакват с дестилирана вода и се подсушават с филтърна хартия. В номерираните чашки се налива буфер със същия номер и се потапят електрода до 1.5 - 2 cm от края им. Изчакват се 5 min за установяване на постоянно показание на уреда и се отчита рН. **ВСИЧКИ БУФЕРИ СЛЕД ИЗМЕРВАНЕ СЕ ВРЪЩАТ В СЪОТВЕТНОТО ШИШЕ.**
3. След приключване на работа рН метъра се изплаква с дестилирана вода и се слага предпазителния гумен накрайник.

4. Пресмята се йонната сила J на всеки разтвор и по формула (6) като знаем, че:

$$m_{Na^+} = b; \quad m_{HAc} + m_{Ac^-} = a$$

$$m_{HAc} + m_{Ac^-} = a \text{ (именно } \mathbf{b} \text{ а не } \mathbf{a}!\text{- виж формули (3) и (7))}$$

m_{H^+} се изразява от $pH = -\lg a_{H^+}$ (Понеже киселината е слаба, може да се счита, че $f_{H^+} = 1$ и $pH = -\lg m_{H^+}$)

$$m_{OH^-} \text{ се изчислява, като се има в предвид, че } m_{H^+} \cdot m_{OH^-} = 10^{-14}$$

5. Изчислява се лявата част на уравнение (8), означена с F . Тя се нанася като функция на J и получената линейна зависимост се екстраполира към $J = 0$. Тогава $F = pK$ и се пресмята K . |

6. Всички експериментални данни - концентрациите a и b и pH , както и пресметнатите величини - концентрациите m на различните йони, буферната сила на разтворите J , F и определената константа K се оформят в таблица.