



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας - Θερμοδυναμικής

## Προσδιορισμός Mr άγνωστου ασθενούς οξέος με τιτλοδότηση

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD,

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Σκοπός του πειράματος

- Η εφαρμογή της τεχνικής της τιτλοδότησης στην εύρεση της μοριακής μάζας άγνωστου ασθενούς οξέος.
- Η εύρεση του  $pK_a$  του ασθενούς οξέος από την καμπύλη της τιτλοδότησης του.
- Η ταυτοποίηση του άγνωστου ασθενούς οξέος μέσω των τιμών  $M_r$  και  $pK_a$  και των τιμών Πίνακα που θα δοθεί.

# Σταθερά ιονισμού $K_a$ ασθενούς οξέος

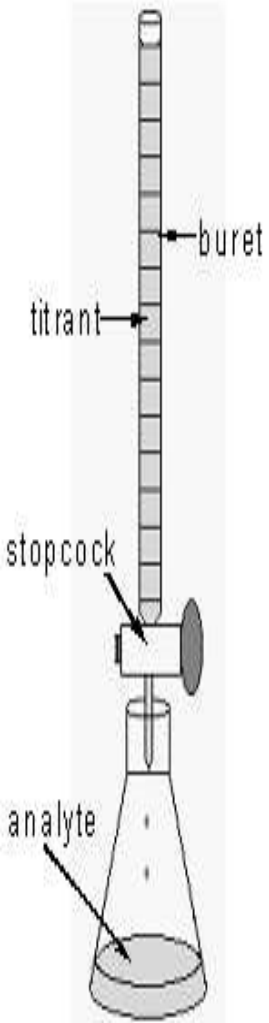
- Η ισχύς ενός οξέος  $HA$ , εξαρτάται από το κατά πόσο η αντίδραση ιονισμού του προχωρά προς τα δεξιά.



- Ποσοτικά η ισχύς του οξέος δίνεται από το μέγεθος μιας σταθεράς ισορροπίας. Αυτή η σταθερά ισορροπίας ονομάζεται  $K_a$ , και ορίζεται από τη σχέση:

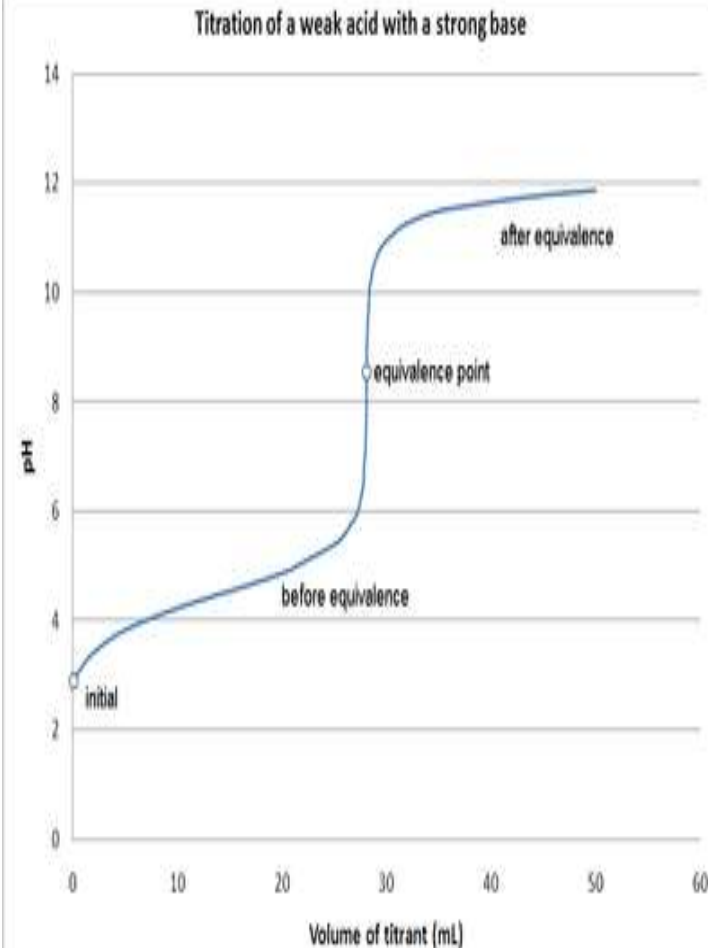
$$K_a = \{[H^+][A^-]\} / [HA] \quad (2)$$

# Καμπύλη τιτλοδότησης



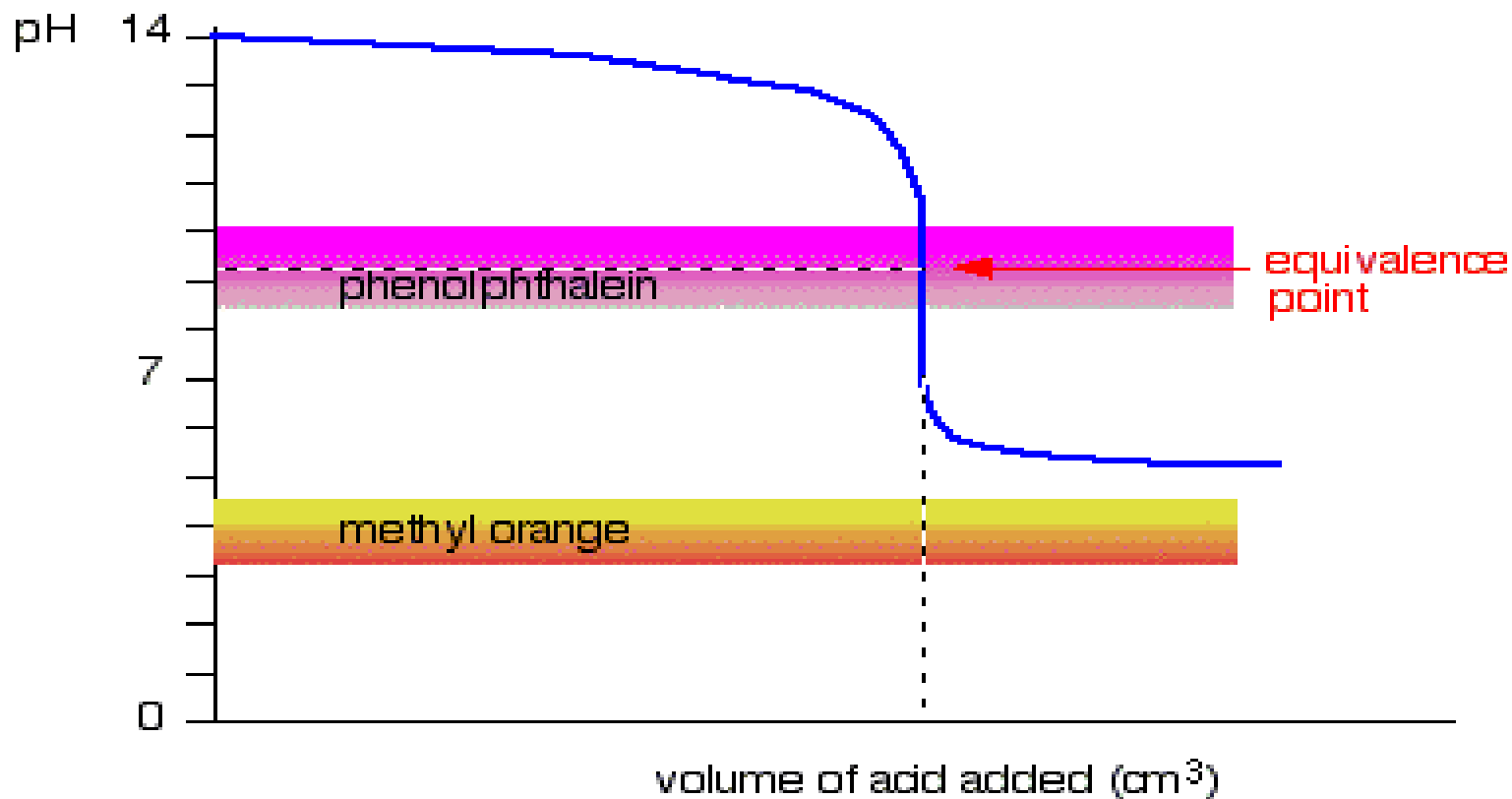
- Καμπύλη τιτλοδότησης, είναι το γράφημα των τιμών pH διαλύματος αναλύτη (άξονας y), ως συνάρτηση γνωστών και μετρημένων με ακρίβεια (με τη βοήθεια προχοϊδας) όγκων τιτλοδότη, (άξονας x).

- Κάθε τιμή pH αναλύτη, αντιστοιχεί σε προσθήκη συγκεκριμένου και γνωστού με ακρίβεια. όγκου τιτλοδότη.



<https://en.wikipedia.org>

# Καμπύλη τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση - Εύρεση ισοδύναμου σημείου με τη βοήθεια δείκτη



## Καμπύλη τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση Εύρεση ισοδύναμου σημείου με τη βοήθεια της 1<sup>ης</sup> παραγώγου τιτλοδότησης

- Το τελικό σημείο μπορεί να προσδιοριστεί επίσης και με τη σχεδίαση του πρώτου παραγώγου της τιτλοδότησης και την αναζήτηση της υψηλότερης κορυφής αυτής.
- Κάνουμε τη γραφική παράσταση  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  (άξονας y) σε συνάρτηση με τον όγκο V ( άξονας x).

➤ Όπου

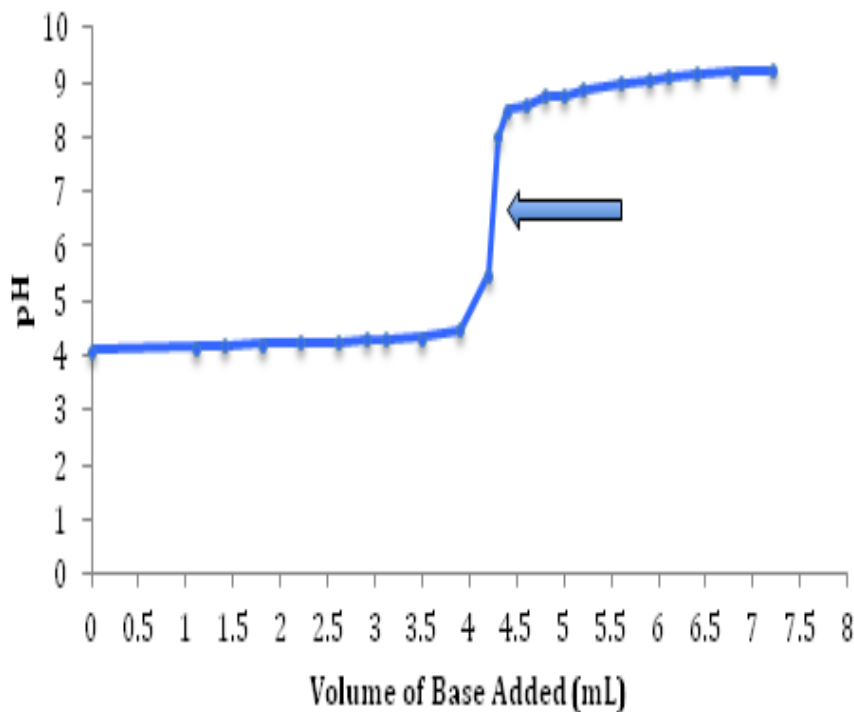
$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

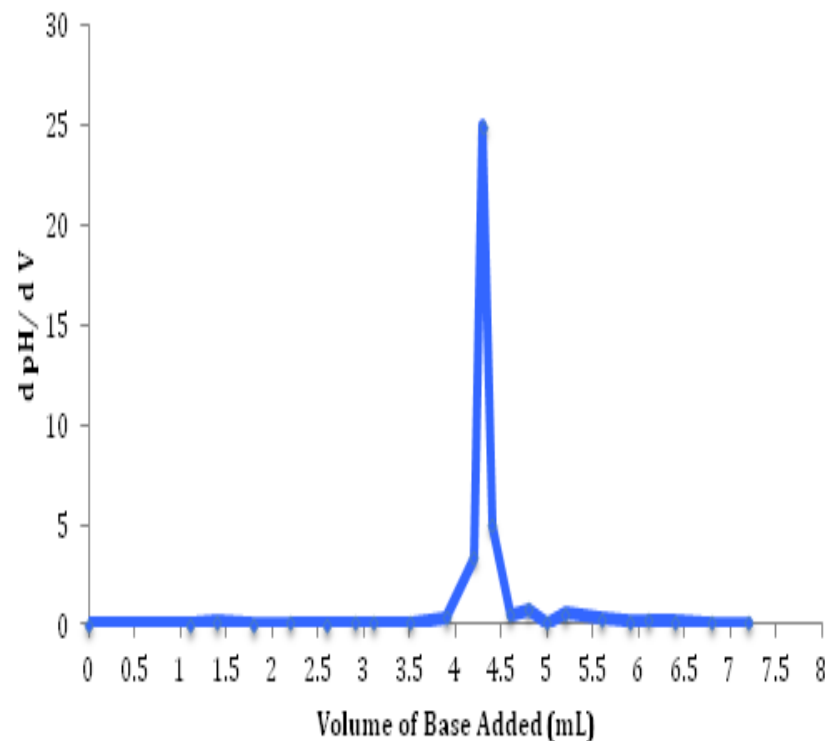
$$V = (V_2 + V_1)/2$$

# Καμπύλη τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση Εύρεση ισοδύναμου σημείου με τη βοήθεια της 1<sup>ης</sup> παραγώγου της τιτλοδότησης

## Titration



## First Derivative of Titration



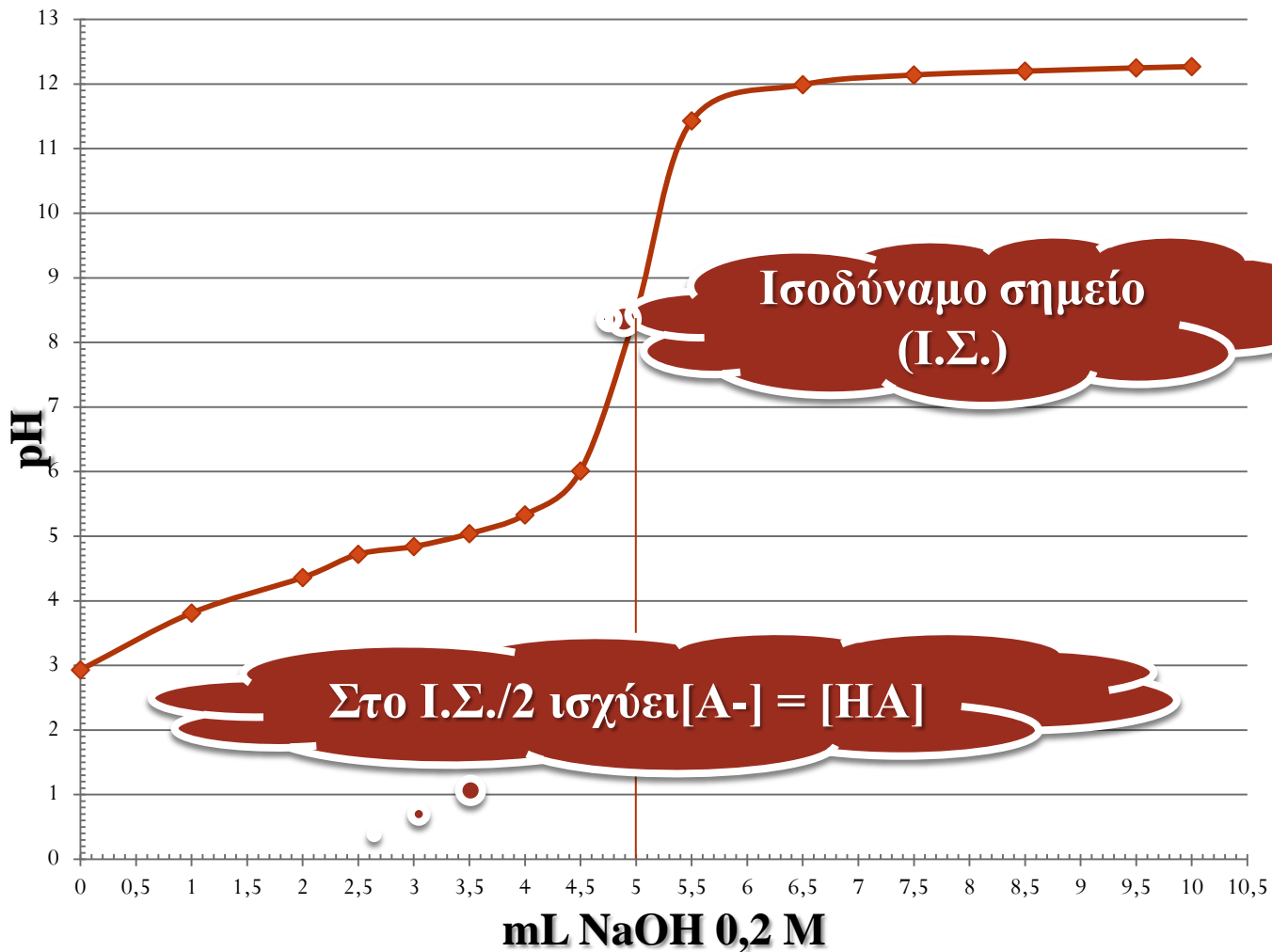
<http://cheo.pbworks.com/w/page/85564222/Acid%20Base%20Titration>



# Καμπύλη τιτλοδότησης

## Τιτλοδότηση ασθενούς οξέος με NaOH

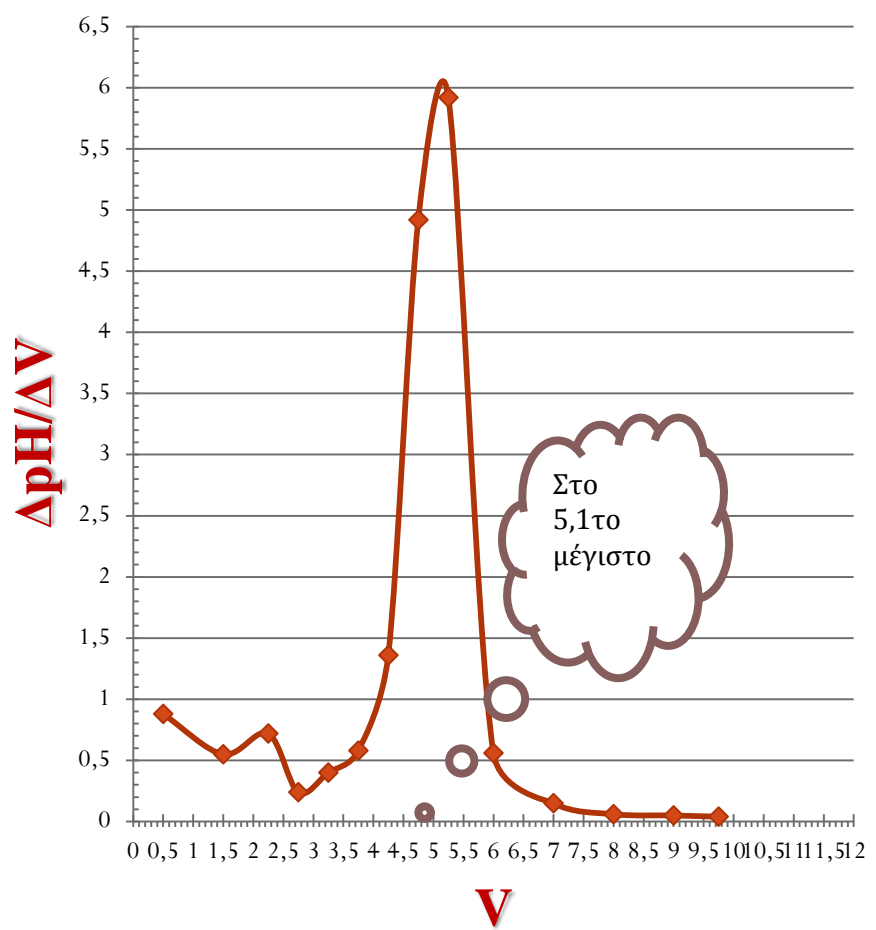
mL NaOH	pH
0	2,93
1	3,81
2	4,36
2,5	4,72
3	4,84
3,5	5,04
4	5,33
4,5	6,01
5	8,47
5,5	11,43
6,5	11,99
7,5	12,14
8,5	12,2
9,5	12,25
10	12,27



# Τρόπος κατασκευής της 1ης παραγώγου της τιτλοδότησης

mL NaOH	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	V	$\Delta pH/\Delta V$
0	2,93				
1	3,81	1	0,88	0,5	0,88
2	4,36	1	0,55	1,5	0,55
2,5	4,72	0,5	0,36	2,25	0,72
3	4,84	0,5	0,12	2,75	0,24
3,5	5,04	0,5	0,2	3,25	0,4
4	5,33	0,5	0,29	3,75	0,58
4,5	6,01	0,5	0,68	4,25	1,36
5	8,47	0,5	2,46	4,75	4,92
5,5	11,43	0,5	2,96	5,25	5,92
6,5	11,99	1	0,56	6	0,56
7,5	12,14	1	0,15	7	0,15
8,5	12,2	1	0,06	8	0,06
9,5	12,25	1	0,05	9	0,05
	12,27	0,5	0,02	9,75	0,04

## 1η παράγωγος τιτλοδότησης



Γιατί στο Ι.Σ./2 όπου  $[A^-]=[HA]$ , ισχύει ότι  $pH = pKa$

Όπως για το pH ισχύει η σχέση  $pH = -\log[H^+]$  έτσι και το  $pKa$  ισχύει η σχέση  $pKa = -\log Ka$



$$Ka = \{[H^+][A^-]\} / [HA] \quad (2)$$

Από την άλγεβρα είναι γνωστό ότι  $\log(ab) = \log a + \log b$

Ετσι, από τη (2) προκύπτει ότι

$$-\log Ka = -\log \{([H^+][A^-]) / [HA]\}$$

$$-\log Ka = -\log \{[H^+][A^-] / [HA]\}$$

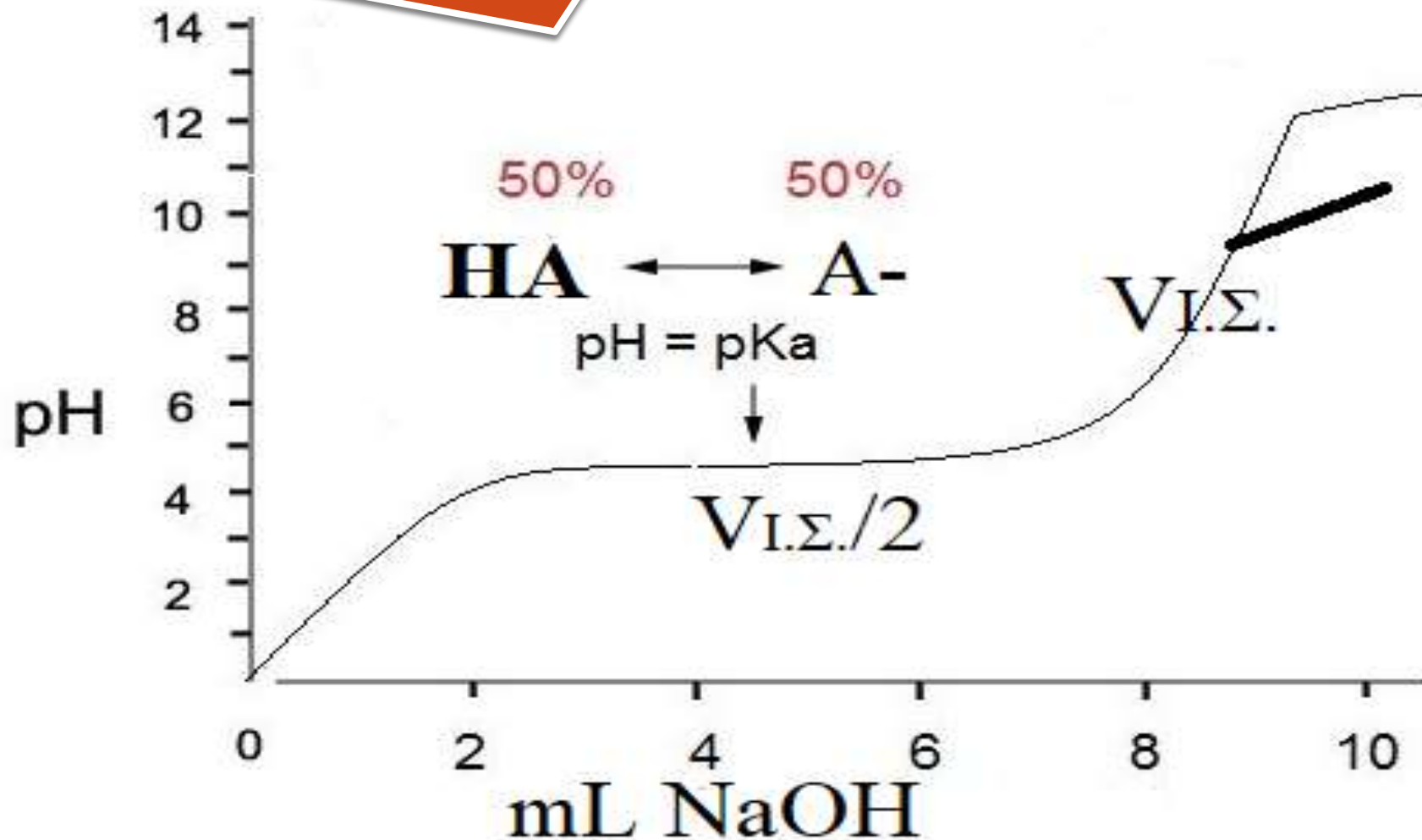
$$-\log Ka = -\log [H^+] - \log [A^-] / [HA]$$

$$pKa = pH - \log[A^-] / [HA]$$

$$pH = pKa + \log[A^-] / [HA] \quad (3)$$

Εύκολα μπορεί να παρατηρήσει κανείς πως όταν  $[A^-] = [HA]$ , τότε από την εξίσωση (3) προκύπτει ότι  $pH = pKa$  (αφού  $\log 1 = 0$ )

Στο  $V_{I.S.}/2$  όπου  $[A^-]=[HA]$ , ισχύει ότι  $pH = pK_a$



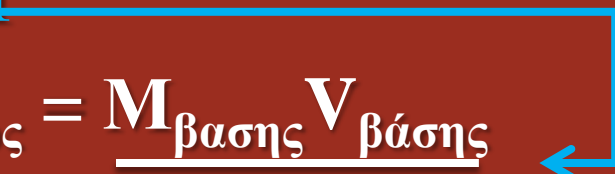
# Υπολογισμός Mr του ασθενούς οξέος

Γενικά στο ισοδύναμο σημείο ισχύει ότι

$$N_{\text{οξέος}} V_{\text{οξέος}} = N_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}$$

$$\text{Άρα } N_{\text{οξέος}} = \frac{N_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}}{V_{\text{οξέος}}}$$

**ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΠΟΥ ΜΙΛΑΜΕ ΓΙΑ ΜΟΝΟΠΡΩΤΙΚΟ ΟΞΥ ΚΑΙ ΜΟΝΟΞΙΝΗ ΒΑΣΗ ΘΑ ΙΣΧΥΕΙ**

$$M_{\text{οξέος}} = \frac{M_{\text{βασης}} V_{\text{βάσης}}}{V_{\text{οξέος}}}$$


# Υπολογισμός Mr του ασθενούς οξέος

$$M_{\text{οξέος}} = \frac{M_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}}{V_{\text{οξέος}}}$$

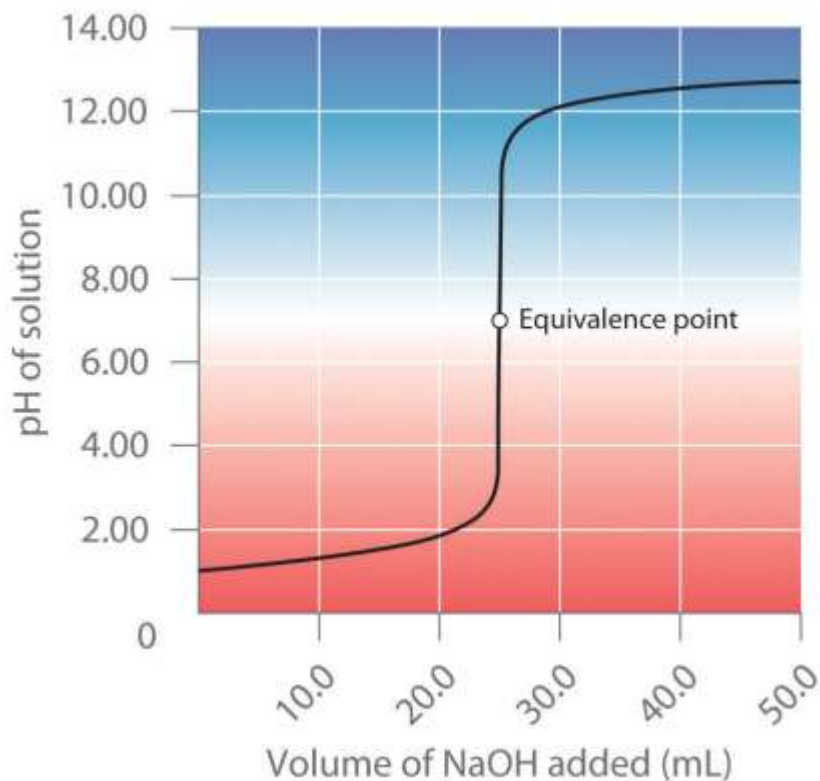
Όμως  $M_{\text{οξέος}} = \text{moles}_{\text{οξέος}} / V_{\text{οξέος}} = (m_{\text{οξέος}} / Mr_{\text{οξέος}}) / V_{\text{οξέος}}$

Άρα  $\frac{m_{\text{οξέος}}}{Mr_{\text{οξέος}} V_{\text{οξέος}}} = \frac{M_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}}{V_{\text{οξέος}}}$

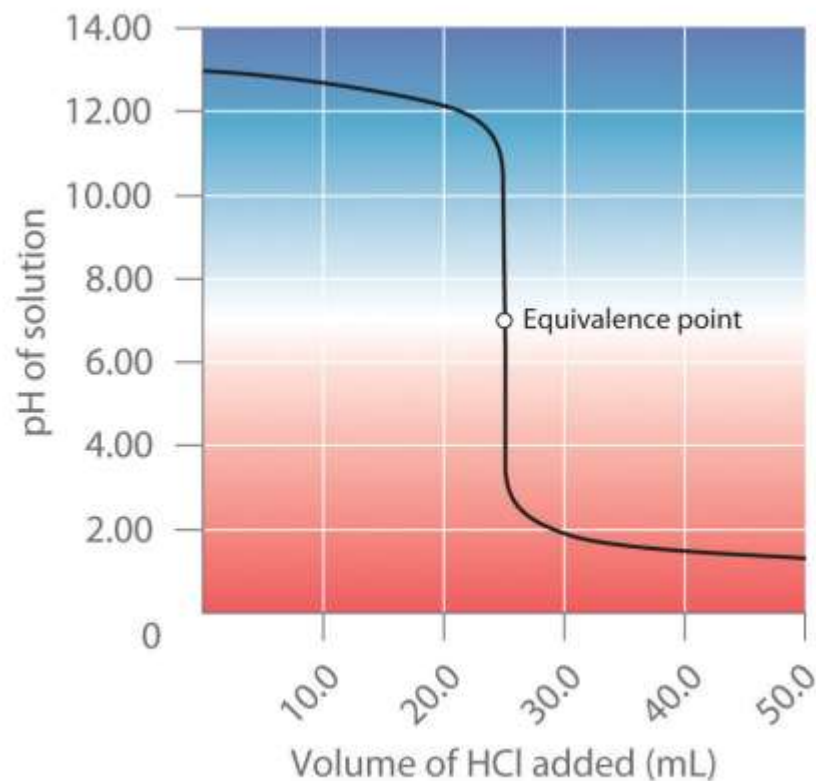
Άρα  $Mr_{\text{οξέος}} = \frac{m_{\text{οξέος}}}{M_{\text{βάσης}} V_{\text{βάσης}}}$

**ΠΡΟΣΟΧΗ**  
Για να  
χρησιμοποιηθεί  
σωστά ο τύπος  
πρέπει  $V_{\text{βάσης}}$  σε L

# Καμπύλες τιτλοδότησης μονοπρωτικού οξέος και μονόξινης βάσης



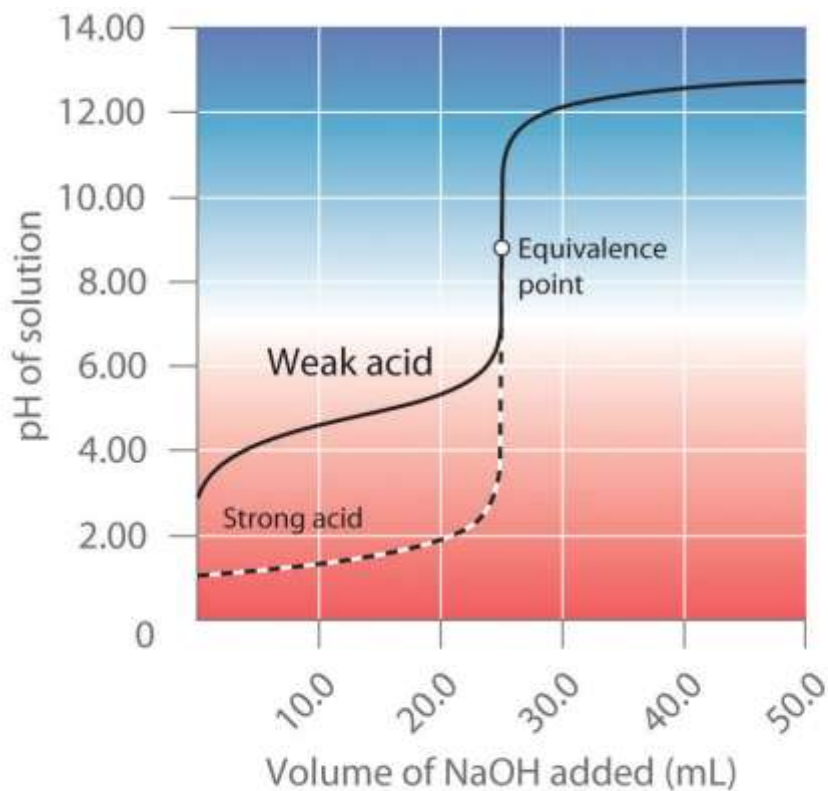
**(a) Strong acid titrated with strong base**



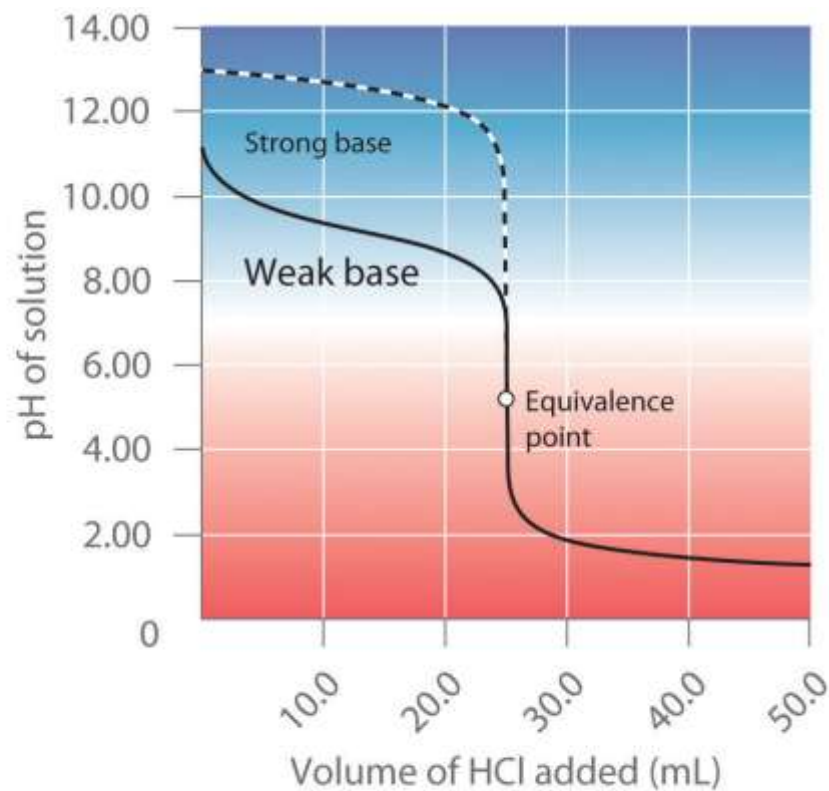
**(b) Strong base titrated with strong acid**

[https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University\\_of\\_California\\_Davis/UCD\\_Chem\\_002BH/Chapters/Unit\\_III%3A\\_Chemical\\_Equilibria/VI%3A\\_Acid%E2%80%93Base\\_Equilibria/15.06%3A\\_Acid-Base\\_Titration\\_Curves](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002BH/Chapters/Unit_III%3A_Chemical_Equilibria/VI%3A_Acid%E2%80%93Base_Equilibria/15.06%3A_Acid-Base_Titration_Curves)

# Καμπύλες τιτλοδότησης μονοπρωτικού οξέος και μονόξινης βάσης



**(a) Weak acid titrated with strong base**

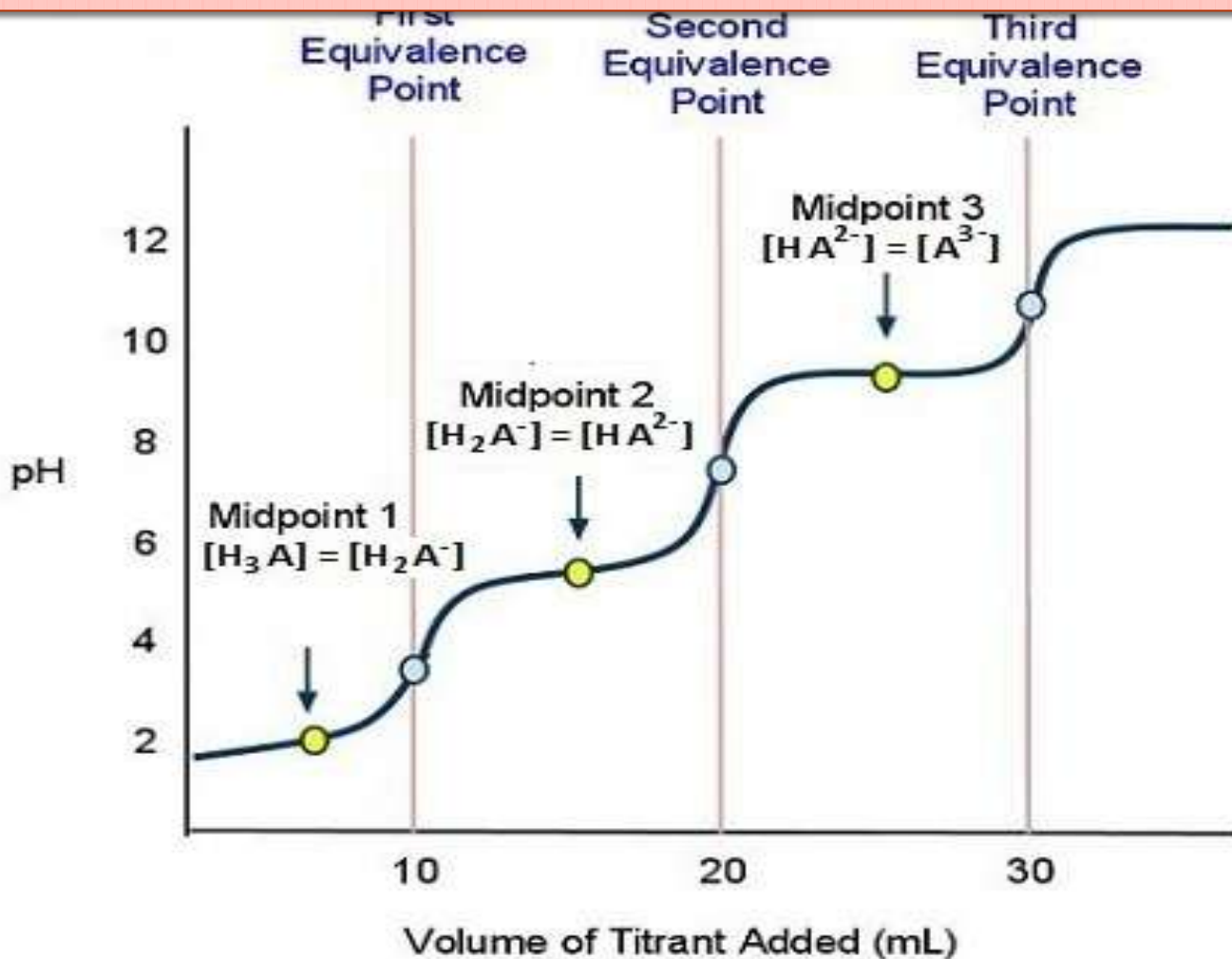
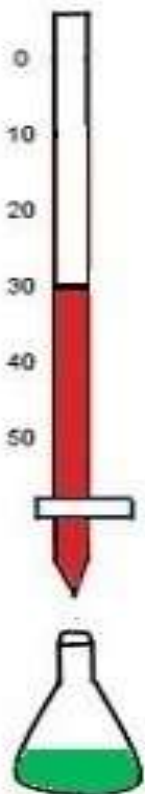


**(b) Weak base titrated with strong acid**

[https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University\\_of\\_California\\_Davis/UCD\\_Chem\\_002BH/Chapters/Unit\\_III%3A\\_Chemical\\_Equilibria/VI%3A\\_Acid%E2%80%93Base\\_Equilibria/15.06%3A\\_Acid-Base\\_Titration\\_Curves](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002BH/Chapters/Unit_III%3A_Chemical_Equilibria/VI%3A_Acid%E2%80%93Base_Equilibria/15.06%3A_Acid-Base_Titration_Curves)



# Καμπύλη τιτλοδότησης πολυπρωτικού οξέος



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Σκεύη-Αντιδραστήρια

- ✓ Προχοΐδα
- ✓ Κωνική φιάλη 50 mL
- ✓ Πεχάμετρο
- ✓ Δείκτης  
φαινολοφθαλεΐνης
- ✓ Ποσότητα άγνωστου  
ασθενούς οξέος
- ✓ Διάλυμα NaOH 0,2 M

## Μέτρα Ασφαλείας

- ✓ Απαραίτητη η χρήση  
ποδιάς, γαντιών και  
προστατευτικών γυαλιών

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

1. Γεμίζουμε μια προχοΐδα με διάλυμα  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ M}$ .
2. Προσθέτουμε σε κωνική φιάλη των  $50 \text{ mL}$ ,  $0,11 \text{ g}$  άγνωστου ασθενούς οξέος.
3. Μετρούμε το  $\text{pH}$  του διαλύματος με πεχάμετρο.



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

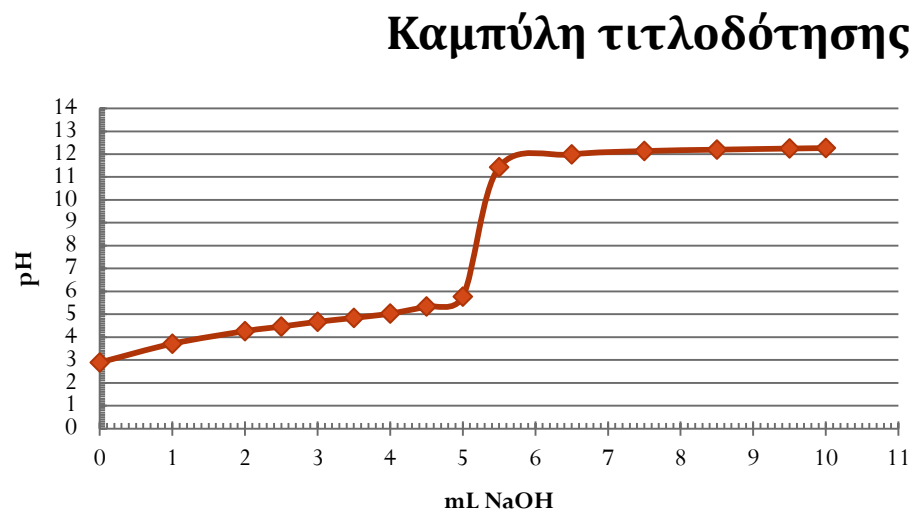
4. Προσθέτουμε από την προχοΐδα τους όγκους NaOH που φαίνονται στον διπλανό πίνακα, και καταγράφουμε κάθε φορά το pH του διαλύματος (αφού έχουμε αναδεύσουμε καλά το διάλυμα).

mL NaOH	pH
0	
1	
2	
2,5	
3	
3,5	
4	
4,5	
5	
5,5	
6,5	
7,5	
8,5	
9,5	
10	

# Μετρήσεις - Αποτελέσματα

1. Κατασκευάζουμε με βάση τις μετρήσεις μας καμπύλη τιτλοδότησης.

mL NaOH	pH
0	
1	
2	
2,5	
3	
3,5	
4	
4,5	
5	
5,5	
6,5	
7,5	
8,5	
9,5	
10	

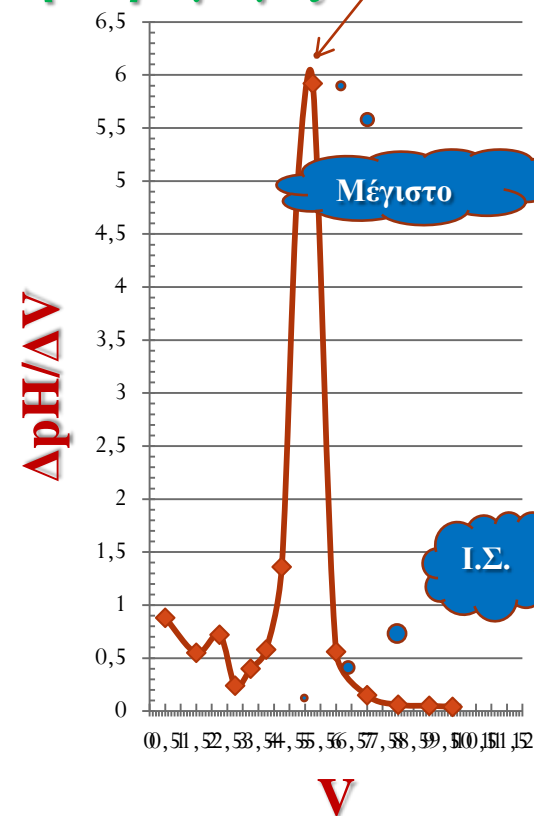


# Μετρήσεις - Αποτελέσματα

2. Συμπληρώνουμε τις τιμές στον Πίνακα που ακολουθεί και κατασκευάζουμε τη γραφική παράσταση της 1<sup>ης</sup> παραγώγου, της καμπύλης, ώστε να βρούμε το Ι.Σ. της ογκομέτρησης, (αυτό που αντιστοιχεί στο μέγιστο της 1<sup>ης</sup> παραγώγου).

mL NaOH	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	V	$\Delta pH/\Delta V$
0					
1		Π.χ.=1-0=1		Π.χ.=(0+1)/2=0,5	
2		Π.χ.=2-1=1		Π.χ. = (1+3)/2=2	
2,5					
3					
3,5					
4					
4,5					
5					
5,5					
6,5					
7,5					
8,5					
9,5					
10					

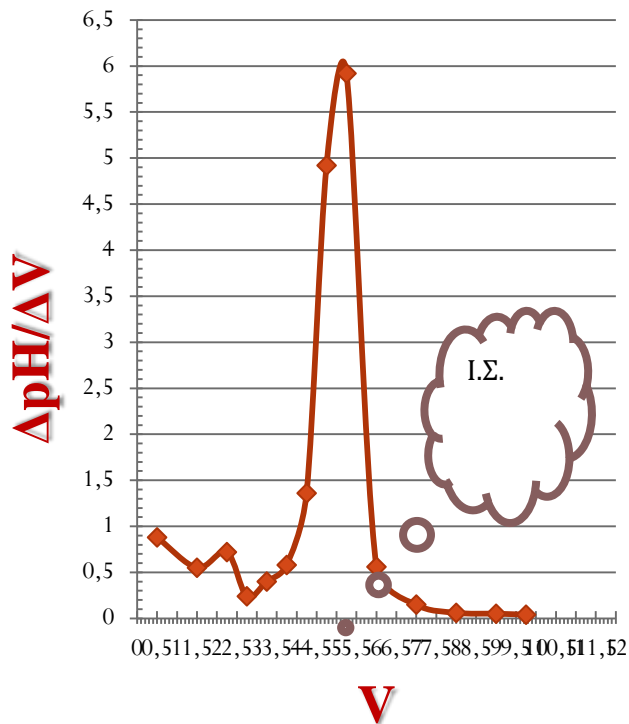
1η παράγωγος



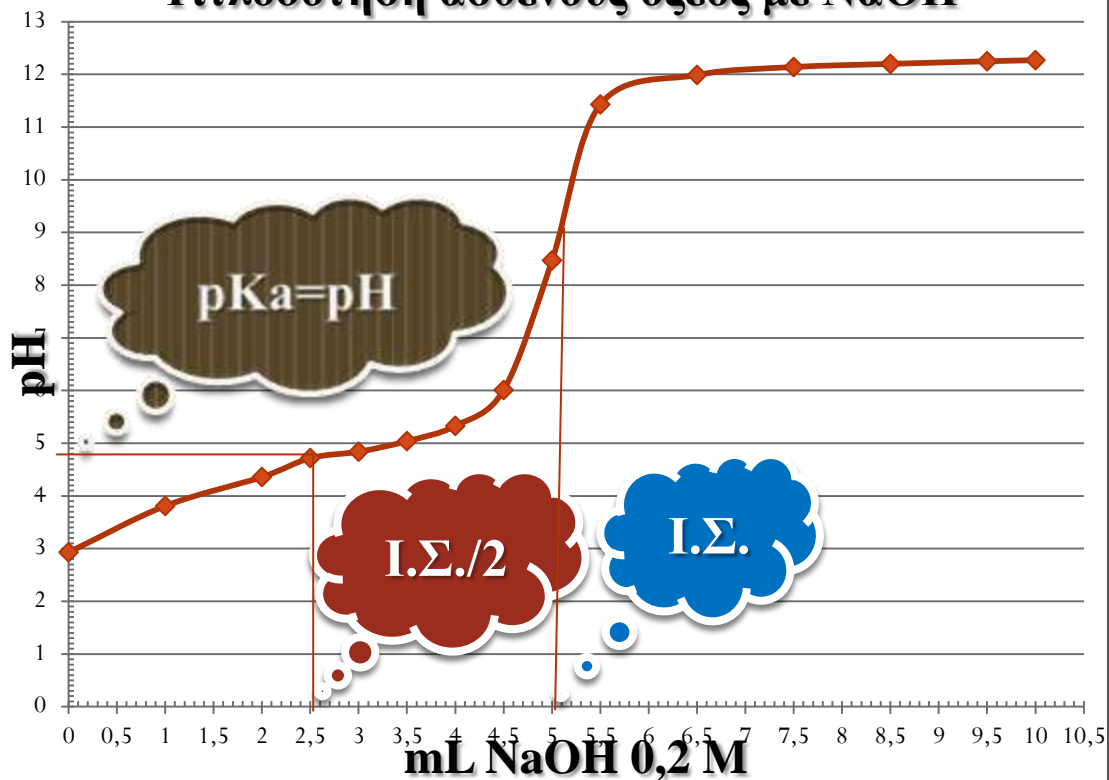
# Μετρήσεις - Αποτελέσματα

3. Εφόσον βρούμε από την 1<sup>η</sup> παράγωγο της γραφικής, το Ι.Σ. της ογκομέτρησης, βρίσκουμε από την γραφική μας το Ι.Σ./2 και το pH που αντιστοιχεί σε αυτό, άρα και το pKa.

## 1η παράγωγος



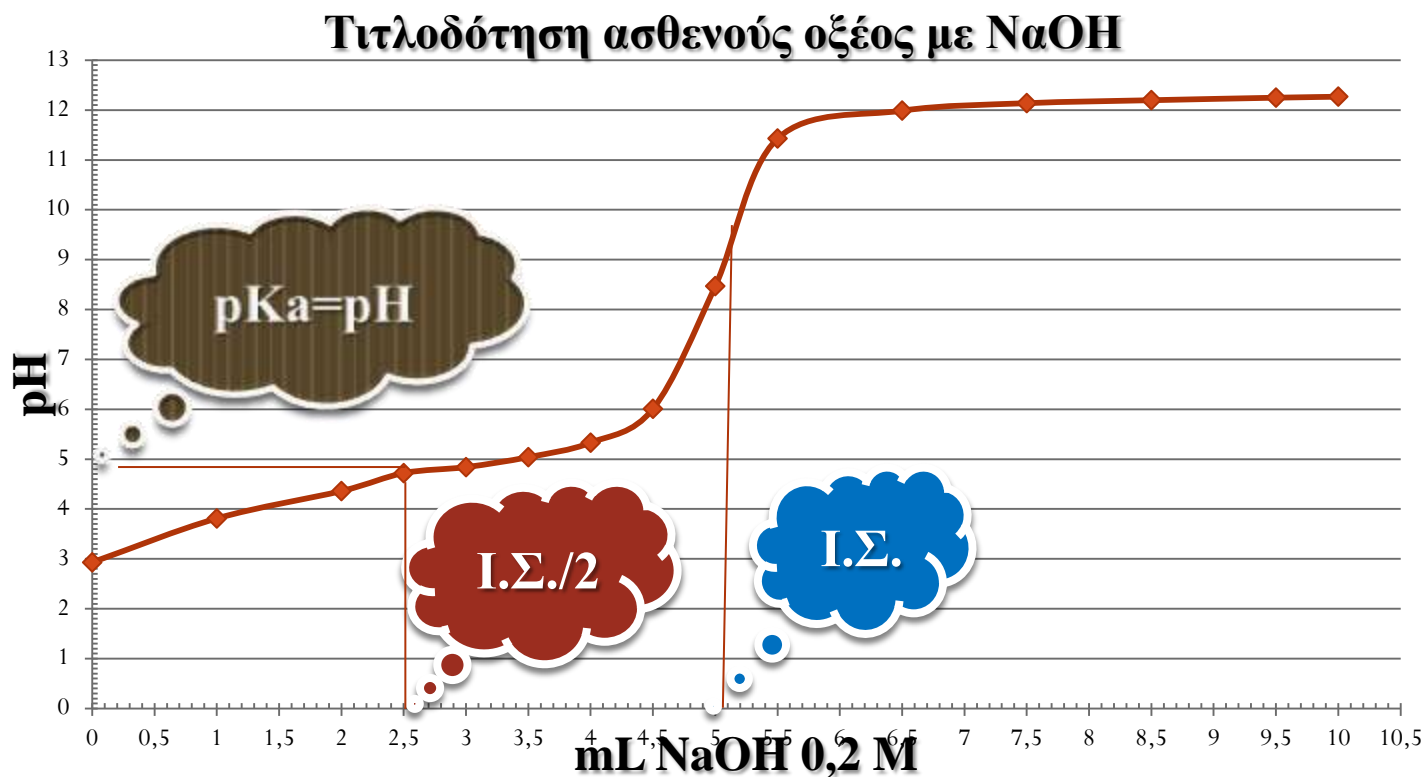
## Τιτλοδότηση ασθενούς οξέος με NaOH





# Μετρήσεις - Αποτελέσματα

4. Από τα mL NaOH, τα οποία αντιστοιχούν στο Ι.Σ., και τον τύπο  $M_r = \frac{m_{\text{οξέος}}}{V_{\text{βάσης}} M_{\text{βάσης}}}$  βρίσκουμε το  $M_r$  του άγνωστου οξέος.



# Μετρήσεις - Αποτελέσματα

5. Με βάση τις τιμές  $pK_a$  και  $M_r$ , τις οποίες βρήκαμε, καθώς και με τα δεδομένα του Πίνακα που ακολουθεί, βρίσκουμε ποιο ήταν το άγνωστο οξύ, το οποίο δόθηκε.

Οξύ	Τύπος	$M_r$	$pK_a$	
Οξικό Οξύ	$CH_3COOH$	60,05	4,74	Εύδι
Βενζοϊκό Οξύ	$C_7H_6O_2$	122,12	4,20	Συντηρητικό τροφίμων
Όξινο Φθαλικό Κάλιο	$C_8H_5O_4K$	204,22	5,4	Ρυθμιστικό αντιδραστήριο
Οξαλικό Οξύ (Διένυδρο) (Διπρωτικό)	$C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$	126,07	1,25 4,14	Έχει βρεθεί σε ραβέντι, (είδος φυτού) και σε σπανάκι
Ασκορβικό Οξύ (Διπρωτικό)	$C_6H_8O_6$	176,12	4,10 11,6	Βιταμίνη C (Αντιοξειδωτικό)
Κιτρικό Οξύ (Τριπρωτικό)	$C_6H_8O_7$	192,12	3,13 4,76 6,40	Συντηρητικό τροφίμων

# Βιβλιογραφία

- [https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University\\_of\\_California\\_Davis/UCD\\_Chem\\_002BH/Chapters/Unit\\_III%3A\\_Chemical\\_Equilibria/VI%3A\\_Acid%E2%80%93Base\\_Equilibria/15.06%3A\\_Acid-Base\\_Titration\\_Curves](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002BH/Chapters/Unit_III%3A_Chemical_Equilibria/VI%3A_Acid%E2%80%93Base_Equilibria/15.06%3A_Acid-Base_Titration_Curves)
- [http://www.webassign.net/question\\_assets/ucscgenchem1/lab\\_5/manual.pdf](http://www.webassign.net/question_assets/ucscgenchem1/lab_5/manual.pdf)
- <https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>
- <file:///C:/Users/user/Desktop/10-pka.pdf>
- <http://www.umich.edu/~chem125/W09/Lec08E4W09key.pdf>
- <http://cheo.pbworks.com/w/page/85564222/Acid%20Base%20Titration>
- <https://archive.cnx.org/contents/ad4e6317-3d04-4fd1-8434-94979749828d@1/bis2a-2-2-ph-and-pka>
- <http://mmsphyschem.com/AcBsFd.htm>
- Δεληγιαννάκης Ιωάννης, «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Φυσικοχημείας», Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων