



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

„Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie“ CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Vliv polaritý rozpouštědel na chemickou rovnováhu

Úvod

Disociační rovnováha

Slabá kyselina obecného vzorce HA ve vodném roztoku částečně disociuje podle rovnice:

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Rovnováhu mezi nedisociovanou kyselinou a ionty, která se v roztoku ustaví, můžeme popsat tzv. disociační konstantou K :

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

kde výrazy v hranatých závorkách vyjadřují rovnovážné molární koncentrace jednotlivých složek. Termodynamicky exaktně bychom namísto molárních koncentrací měli používat aktivity. U zředěných roztoků, které nyní budeme uvažovat, lze však aktivity ztotožnit s koncentracemi. Vztah můžeme upravit do tvaru:

$$pK = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}, \quad (2)$$

v níž pK je záporný dekadický logaritmus disociační konstanty a pH záporný dekadický logaritmus molární koncentrace vodíkových kationtů. Veličina pH je kvantitativní mírou kyselosti roztoku a lze ji snadno měřit.

Připravíme-li řadu roztoků slabé kyseliny o stejné analytické koncentraci c_{HA} se vzrůstající analytickou koncentrací hydroxidu sodného c_{OH^-} (tak, aby c_{HA} zůstalo vždy větší než c_{OH^-}), získáme po změření pH těchto roztoků všechny veličiny potřebné pro výpočet pK z uvedeného vztahu. Grafem závislosti pH uvedených roztoků na koncentraci titračního činidla (c_{OH^-}) je tzv. neutralizační křivka a z ní je možné odečíst hodnotu pK . V roztoku zneutralizovaném z 50% platí $[HA] = [A^-]$. Poměr těchto koncentrací je proto 1 a logaritmus tohoto poměru je roven nule.

Vliv polaritý rozpouštědla na chemickou rovnováhu

Vlastnost rozpouštědla je vedle teploty a tlaku třetím faktorem, který má výrazný vliv na chemické a fyzikální procesy. Zatímco pro hodnocení vlivu teploty a tlaku byly vypracovány relativně spolehlivé metody, v oblasti hodnocení vlivu rozpouštědla však přes veškerou snahu dosud neexistuje žádná metoda, která by měla univerzální použití.

Důležitou veličinou všech rozpouštědel je relativní permitivita ϵ_r a dipólový moment D vypovídající o polaritě dané molekuly. Tyto veličiny nám pomáhají určit, jaké typy interakcí bude dané rozpouštědlo upřednostňovat v kontaktu s jinými molekulami – jak budou působit molekuly jak vzájemně mezi sebou, tak s jinými látkami. Z těchto vlastností se odvíjí celá řada dalších parametrů, které rozhodují o tom, zda je dané rozpouštědlo vhodné či méně vhodné pro účel našeho použití.

V tabulce I je uveden přehled vybraných rozpouštědel s jejich vybranými fyzikálně chemickými vlastnostmi.

Tabulka I Fyzikálně chemické vlastnosti vybraných rozpouštědel

	teplota varu (°C)	hustota (g.cm ⁻³)	viskozita (cP)	vodivost (S.cm ⁻¹)	relativní permitivita	dipólový moment (D)
voda	100	0,9 97	0,89	6×10^{-8}	78,4	1,77
methanol	64,5	0,796	0,551	$1,5 \times 10^{-9}$	32,7	1071
ethanol	78,3	0,785	1,083	$1,4 \times 10^{-9}$	24,6	1,74
aceton	56,1	0,784	0,303	5×10^{-9}	20,6	2,7
acetonitril	81,6	0,777	0,341	6×10^{-10}	35,9	3,53

Rozpouštědla můžeme dělit na základě řady vlastností. Pro účel této úlohy se zaměříme na dělení rozpouštědel podle jejich polaritu. (relativní permitivity ϵ_r)

málo polární,
 $\epsilon_r < 20$

polární
 $\epsilon_r > 20$

Rozpouštědla s vysokou polaritou (voda, dimethylsulfoxid) rozpouštějí iontové sloučeniny a poskytují roztoky, které dobře vedou elektrický proud, a jsou tak vhodná pro elektrochemické reakce. Oproti tomu rozpouštědla s nízkou polaritou (hexan, cyklohexan, tetrachloromethan) špatně rozpouštějí iontové sloučeniny, vodivost takových roztoku je velmi nízká.

Při rozpouštění látek v rozpouštědle se uplatňují mezimolekulové síly. Soudržné síly v rozpouštěné látce musí být překonány a ve struktuře rozpouštědla musí být utvořena mezera pro rozpouštěnou látku. Zároveň mezimolekulové příťažlivé síly mezi rozpouštěnou látkou a rozpouštědlem musí být silnější než mezi látkami samotnými.

V nepolárních látkách jsou především slabé vazebné mezimolekulové interakce, v látkách polárních jsou molekuly vázány vazbami s vyššími vazebnými energiemi. Při rozpouštění a následné solvataci jsou uplatňovány tyto interakce: coulombické (elektrostatické) interakce, vodíkové vazby, elektron donor-akceptorové interakce, Van der Waalsovy interakce. Při rozpouštění iontové látky v polárním rozpouštědle jako vodě dochází k orientaci dipólových momentů ve směru kompenzace náboje, a to i ve více vrstvách. Takovéto uspořádání molekul rozpouštědla kolem částice se označuje jako solvatační obal.

Obecně platí pravidlo, že “podobné rozpouští podobné“, tedy polární látky se rozpouštějí dobře v polárních rozpouštědlech.

Stupeň disociace elektrolytu roste s rostoucí permitivitou rozpouštědla, čili disociační rovnováha je posunuta ve směru disociovaných produktů.

Ke zhodnocení vlivu rozpouštědla nejen na chemickou rovnováhu byla v minulosti odvozena celá řada rovnic. Ty byly dle svého teoretického původu rozděleny do tří základních metod:

1) teoretické (cílem těchto metod je na základě kvantových výpočtů stanovit interakční energii mezi molekulami rozpouštěné látky a molekulami rozpouštědla)

2) semiempirické (tyto metody se snaží zhodnotit prostředím vyvolané změny ve studovaných vlastnostech solutu pomocí makroskopických vlastností rozpouštědla (nejčastěji se jedná o funkce relativní permitivity rozpouštědla, indexu lomu rozpouštědla)

3) empirické (tyto metody připomínají metody analytické chemie – na velikost a směr vlivu konkrétního rozpouštědla na studovanou vlastnost se usuzuje z vlivu tohoto rozpouštědla na

zvolenou srovnávací vlastnost vhodného indikátoru povahy rozpouštědla (např. parametr $E_{T(30)}$ vycházející z ovlivnění polohy nejdouhovlnnějšího maxima molekuly betainu rozpouštědlem nebo $\ln k_2$ - logaritmus rychlostní konstanty kvarternizace aminů alkylhalogenidy).

Tabulka II Vybrané funkce či parametry rozpouštědel

	$(\epsilon_r - 1) / (2\epsilon_r + 1)$	$E_{T(30)}$	$-\ln k_2$
voda	0,490	1,000	-
methanol	0,477	0,765	13,633
ethanol	0,470	0,654	13,966
aceton	0,464	0,355	11,890
acetonitril	0,479	0,472	10,404
cyklohexan	0,200	0,077	18,420

Úkol: Stanovte pK kyseliny benzoové ve vodě a vyhodnoťte vliv rozpouštědla na pK této kyseliny.

Pomůcky: pH metr, kombinovaná elektroda (skleněná / argentchloridová), byreta 10 ml, odměrná baňka 100 ml, titrační baňka, míchačka

Chemikálie: Roztok $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny benzoové ve vodě, $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH

Standardní roztok $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Pracovní postup:

Vypočítáme potřebné množství kyseliny benzoové tak, abychom si připravili 100 ml vodného roztoku kyseliny benzoové o koncentraci $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Pomocí dvou pufrů o známém pH nakalibrujeme pH – metr. pH kalibračních pufrů volíme v okolí předpokládaného pK. Při stanovení pK kyseliny benzoové použijeme pufrů o pH 7 a 4. Pufrů nevracíme zpět do zásobní láhve.

1) Stanovení přesné koncentrace roztoku NaOH

Do titrační baňky odpipetujeme 5 ml $(\text{COOH})_2$ o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, (přidáme 20 ml destilované vody), postavíme na míchačku a titrujeme roztokem NaOH o přibližné koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (přesná koncentrace byla určena předchozím měřením). Po každém přidavku (0,2 ml) po vypnutí míchačky změříme pH. Titraci ukončíme při přidavku NaOH rovném 7 ml.

Bodu ekvivalence využijeme k výpočtu přesné koncentrace odměrného roztoku NaOH.

2) Stanovení pK kyseliny benzoové

Do 100 ml titrační baňky si odpipetujeme 50 ml z připraveného roztoku kyseliny benzoové ve vodě, kádinku postavíme na míchačku a do kádinky ponoříme elektrodový systém a míchadélko. Po zapnutí míchání titrujeme titračním roztokem NaOH o koncentraci

$0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ po 0,2 ml až do 7 ml. Po 30 sekundách vypneme míchání a zapneme pH metr. Po každém přidavku se změní poměr koncentrace disociované a nedisociované formy kyseliny. Po ustavení rovnováhy (30 sec) zaznamenejme hodnotu pH.

Obě stanovení provedeme dvakrát.

Výpočet:

Z rovnic $[HA] = c_{HA} - c_{OH^-}$ a $[A^-] = c_{OH^-}$ zjistěte hodnoty $[HA]$ a $[A^-]$,

K výpočtu pK použijeme rovnice (2). Vypočítáme průměrnou hodnotu pK a odpovídající chybu měření.

Stejným způsobem z příložených souborů experimentálních dat vypočítejte pK kyseliny benzoové v ostatních rozpouštědlech

Vyhodnocení:

Všechny získané údaje uveďte do přehledných tabulek a grafů.

Vypočítejte přesnou koncentraci roztoku NaOH.

Z dalších hodnot pak i koncentraci disociované a nedisociované formy kyseliny benzoové.

Tabulka 1: Objem přidaného činidla, naměřené hodnoty pH, koncentrace disociované formy kyseliny, pK

Graf 1: Závislost pH na přídatku NaOH

Dále: Porovnáme experimentálně stanovenou hodnotu pK kyseliny benzoové ve vodě a porovnáme ji s tabelární hodnotou uvedenou v Tabulce III.

Tabulka III. Hodnoty pK kyseliny benzoové v jednotlivých rozpouštědlech při 25°C

rozpouštědlo	pK
voda	4,21
Methanol	9,41
Ethanol	10,25
Aceton	18,20
acetonitril	20,70

Následně, za použití charakteristik rozpouštědel, která jsou uvedena v Tabulce II, vyhodnoťte graficky i výpočtem závislost pK kyseliny benzoové v jednotlivých rozpouštědlech a zdůvodněte výsledné korelace (zvolte lineární regresi).