

# MOCNE I SŁABE KWASY

Ocet jest znany i stosowany przez ludzkość od tysięcy lat. Obecność śladowych ilości tego związku stwierdzono na terenach dzisiejszego Egiptu w urnach pochodzących z około 3000 roku p.n.e. Stężone kwasy – octowy i solny zostały otrzymane przez perskiego alchemika Gebera (Dżabir Ibn Hajjana) w VIII wieku. W wyniku destylacji octu Geber otrzymał kwas octowy, a przez destylację mieszaniny kwasu siarkowego i zwykłej soli uzyskał kwas solny (kwas z soli). Obydwa kwasy zachowują się w roztworach wodnych zupełnie różnie, na przykład: do otrzymania roztworu HCl, o takiej samej kwasowości jak ocet, potrzeba bardzo małej ilości chlorowodoru HCl w porównaniu do ilości kwasu octowego zawartego w occie.



# PORADNIK NAUCZYCIELSKI

## I. Wstęp

### 1. Krótkie wprowadzenie do modułu

Treści związane z reakcjami kwasowo – zasadowymi są stałym elementem wielu programów nauczania chemii. Ich realizacja wymaga zintegrowanego zrozumienia elementów chemii podstawowej. Wielu uczniów ma duże trudności w zrozumieniu pojęć i procesów związanych z tymi zagadnieniami. (uczniowie mają często trudności ze zrozumieniem skali pH).

W omawianym module zaproponowano ćwiczenia, w których analizowane są różnice w zachowaniu mocnych i słabych kwasów podczas reakcji kwasowo – zasadowych. Są to:

#### 1. Pomiary wspomagane komputerowo – doświadczenia:

- Pomiary pH podczas miareczkowania słabego i mocnego kwasu za pomocą mocnej zasady,
- Wyznaczanie stężenia kwasu w roztworze (o nieznanym stężeniu).

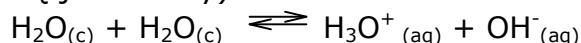
#### 2. Modelowanie: symulacje na bazie modeli matematycznych, które opisują stężenie jonów $[H_3O^+]$ i zmiany pH podczas miareczkowania. Symulacje pomagają uzyskać odpowiedź na pytania postawione w ćwiczeniach eksperymentalnych.

Wszystkie ćwiczenia uczniowskie zostały przygotowane w programie Coach 6, w projekcie *Strong and Weak Acids (Mocne i słabe kwasy)*.

## 2. Podstawy teoretyczne

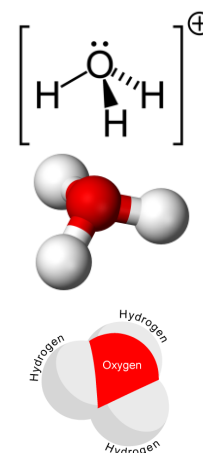
### AUTODYSOCJACJA WODY

Woda jest związkiem o budowie polarnej: ulega autodysocjacji w niewielkim, ale zauważalnym stopniu. Cząsteczki wody reagują ze sobą: jedne z cząsteczek oddają protony  $H^+$  (zachowują się jak kwasy), inne łączą się z tymi protonami (zachowując się jak zasady).



W czystej wodzie w temperaturze 25°C (298°K), stężenie jonów  $H_3O^+$  jest równe stężeniu jonów  $OH^-$  (ok.  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ ). Wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji jest następujące:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$



Jon hydroniowy  
(<http://en.wikipedia.org>)

K- stała równowagi

$[H_3O^+]$  – stężenie równowagowe jonów  $H_3O^+$

$[OH^-]$  – stężenie równowagowe jonów  $OH^-$

Ponieważ stężenie wody jest stałe (woda jest w nadmiarze), można podzielić obie strony równania przez  $[H_2O]$ , otrzymując nową stałą zwaną iloczynem jonowym wody i oznaczoną symbolem  $K_w$ :

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \text{ równą } K_w = 10^{-14} \text{ w } 25^\circ\text{C}.$$

$K_w$  przyjmuje wartość stałą dla wszystkich rozcieńczonych roztworów. Choć stężenie jonów  $H_3O^+$  może zmieniać się podczas dodawania różnych substancji do wody, iloczyn stężeń  $[H_3O^+]$  i  $[OH^-]$  pozostaje zawsze stały. Oznacza to, że jeśli stężenie jonów  $[H_3O^+]$  wynosi  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , to stężenie jonów  $[OH^-]$  jest równe  $10^{-13} \text{ mol/dm}^3$ .

### SKALA PH

Skala pH została po raz pierwszy użyta przez duńskiego biochemika Sören Sörensen w 1909 roku. Sörensen chciał uzyskać bardziej efektywną notację dla ogromnych zmian stężeń jonów  $H_3O^+$ , które obserwował w swoich eksperymentach. Zdefiniował pH jako ujemny logarytm (o podstawie 10) stężenia jonów wodorowych i w ten sposób uprościł niewygodną postać stężenia np.  $3,8 \cdot 10^{-5}$  do postaci 4,42.

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (\text{zamiast } \log_{10} \text{ piszemy } \log)$$

Stężenie  $[H_3O^+]$  można wyrazić w postaci potęgi liczby 10:  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$

Źródło: [http://pl.wikipedia.org/wiki/Skala\\_pH](http://pl.wikipedia.org/wiki/Skala_pH)

Przykładowe wartości pH	
Substancja	pH
1 M kwas solny	0
Kwas akumulatorowy	< 1,0
Kwas żołądkowy	1,5 – 2
Sok cytrynowy	2,4
Coca-cola	2,5
Ocet	2,9
Sok pomarańczowy	3,5
Piwo	4,5
Kawa	5,0
Herbata	5,5
Kwaśny deszcz	< 5,6
Mleko	6,5
Czysta woda	7
Ślina człowieka	6,5 – 7,4
Krew	7,1 – 7,4
Woda morska	8,0
Mydło	9,0 – 10,0
Wodorotlenek amonu	11,5
Wodorotlenek wapnia	12,5
1 M roztwór NaOH	14

W roztworze obojętnym (czysta woda w 25°C):  
 $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  pH = pOH = 7

W roztworze kwaśnym:  
 $[H_3O^+] > [OH^-]$  pH < 7

W roztworze zasadowym:  
 $[H_3O^+] < [OH^-]$  pH > 7

W podobny sposób została zdefiniowana skala pOH, gdzie:  
 $pOH = -\log[OH^-]$

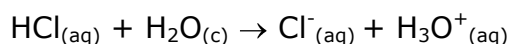
W temperaturze 25°C  $K_w = 10^{-14}$

$$pK_w = pH + pOH$$

## MOCNE I SŁABE KWASY

Kwasy można podzielić na mocne i słabe w zależności od stopnia ich dysocjacji na jony w wodzie.

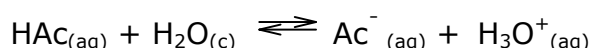
**Mocny kwas**, taki jak kwas chlorowodorowy HCl, dysocjują całkowicie w roztworach wodnych (nie ma cząsteczek HCl w kwasie):



W 0,1 – molowym kwasie solnym stężenie jonów  $H_3O^+_{(aq)}$  jest takie samo jak liczba moli HCl użyta do przygotowania 1 dm<sup>3</sup> roztworu -  $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

pH roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> wynosi  
 $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,1) = 1$ . Rozumowanie to jest słuszne jedynie w przypadku niezbyt rozcieńczonych roztworów. Na przykład, roztwór o stężeniu  $10^{-8} \text{ mol/dm}^3$  nie może mieć pH = 8: pH musi być mniejsze niż 7, ponieważ jest to nadal roztwór kwasu.

**Słaby kwas**, jak np. kwas octowy CH<sub>3</sub>COOH (dla uproszczenia oznaczany jako HAc) dysocjuje w niewielkim stopniu w roztworze wodnym. Ustala się następująca równowaga:



W stanie równowagi obecne są w roztworze zarówno cząsteczki HAc jak i jony Ac<sup>-</sup> i oraz jony H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Wyrażenie na stałą równowagi jest następujące:



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Dla kwasu octowego w temperaturze 25°C jest w przybliżeniu równe  $1,76 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Aby obliczyć pH, należy najpierw znaleźć stężenie jonów hydroniowych (wodorowych).

Można założyć, że stężenie jonów hydroniowych jest równe stężeniu oddysocjowanych anionów np.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$ , oraz że stężenie HAc jest równe stężeniu początkowemu minus stężenie jonów hydroniowych, np.  $[\text{HAc}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Pomijając autodysocjację wody, otrzymujemy:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Stężenie  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  możemy obliczyć rozwiązując następujące równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot c = 0.$$

Dodatni pierwiastek tego równania jest równy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c}}{2}$$

Dla słabych kwasów można założyć, że  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c$ . Otrzymujemy wówczas następującą zależność:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

oraz

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}.$$

Ten sposób obliczania stężenia jonów  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  jest stosowany w praktyce. Prześledźmy na przykładzie, jak funkcjonuje przedstawione przybliżenie. Np. dla 0,1 – molowego HAc otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-6}} \approx 1,327 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(1,327 \times 10^{-3}) \approx 2,877.$$

Z rozwiązania nieuproszczonego równania kwadratowego otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 1,335 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log(1,335 \times 10^{-3}) \approx 2,874.$$

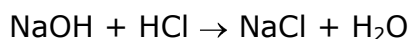
Różnica wartości pH jest praktycznie bez znaczenia, czyli warunek  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c$  może być stosowany.

Jak zobaczymy w punkcie 1.5, dokładne wyrażenie na stężenie jonów hydroniowych w kwasie mocnym lub słabym, silnie rozcieńczonym bądź nie, buforowanym przez dodatek mocnej zasady bądź nie, może być również wprowadzone. Będzie ono wykorzystywane w komputerowym modelu krzywej

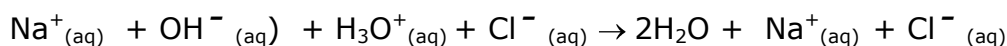
miareczkowania. Przybliżenie będzie jedynie utrzymane w centralnym obszarze krzywej miareczkowania.

### REAKCJA MOCNEGO KWASU Z MOCNĄ ZASADĄ

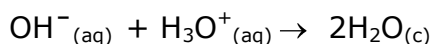
Podczas dodawania mocnej zasady do mocnego kwasu zachodzi reakcja zobojętnienia. Kwas reaguje z zasadą z wytworzeniem soli i wody. Weźmy dla przykładu dodawanie roztworu wodorotlenku sodu do roztworu kwasu solnego (HCl):



NaOH, HCl i NaCl są mocnymi elektrolitami, całkowicie zdysocjowanymi w wodzie na jony:



Jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  występują w roztworze i nie biorą udziału w reakcji. Jony te można wyeliminować z równania reakcji upraszczając je do postaci:



W istocie ta reakcja chemiczna jest reakcją zobojętnienia.

Podczas dodawania roztworu mocnej zasady do roztworu mocnego kwasu (czynność taką nazywamy miareczkowaniem) stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  maleje wraz z dodawaniem kolejnych porcji  $\text{OH}^-$ . Rozważmy kolejne etapy:

#### 0. Roztwór zasady NaOH nie został jeszcze dodany.

W przypadku, gdy roztwór kwasu nie jest za bardzo rozcieńczony (co jest prawdą w normalnych okolicznościach), pH roztworu kwasu może być obliczone na podstawie początkowego stężenia kwasu:

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{HCl}})$$

Najłatwiejszym sposobem upewnienia się, że pH jest mniejsze niż 7, nawet w silnie rozcieńczonym roztworze, jest modyfikacja wzoru do postaci:

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{HCl}} + \sqrt{K_w})$$

Dla dużych stężeń kwasu solnego, wyrażenie  $\sqrt{K_w}$  można pominąć w wyniku czego otrzymamy poprzedni wzór. Dla małych stężeń, wzór można przybliżyć do postaci

$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_w - \frac{c_{\text{HCl}}}{\sqrt{K_w}}$ . Aczkolwiek dokładny wzór nie jest wiele trudniejszy:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}\right)$$

Należy zauważyć, że efekt autodysocjacji można zignorować, np. wówczas, gdy  $K_w$  przybliżymy do 0, wtedy wzór upraszcza się do postaci:

$$\text{pH} = -\log(c_{\text{HCl}})$$

Dokładny wzór można wyprowadzić na podstawie trzech warunków:

- *Bilans ładunku:*  $[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$
  - *Bilans masy:*  $[Cl^-] = c_{HCl}$  (co oznacza całkowitą dysocjację HCl).
  - *Równowaga w roztworze:*  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$
- Podstawiając drugie i trzecie równanie do pierwszego otrzymujemy:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + c_{HCl}$$

Równanie to można przekształcić do postaci:

$$[H_3O^+]^2 - c_{HCl} \cdot [H_3O^+] - K_w = 0,$$

którego dodatni pierwiastek jest równy:

$$[H_3O^+] = \frac{c_{HCl} + \sqrt{c_{HCl}^2 + 4K_w}}{2}$$

### 1. Mniej dodanego NaOH niż początkowa ilość HCl, czyli $[H_3O^+] > [OH^-]$ .

Roztwór ma odczyn kwaśny i  $pH < 7$ . Początkowa ilość kwasu HCl i dodana ilość NaOH (w molach) jest dana przez:

$$n_{HCl} = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \quad \text{i} \quad n_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH},$$

gdzie  $n$  = liczba moli kwasu lub zasady,  $c$  = początkowe stężenie kwasu lub zasady,  $V$  = objętość kwasu lub zasady.

Stężenie jonów  $H_3O^+$  w każdym punkcie tego zakresu jest w przybliżeniu równe (przy założeniu, że roztwór nie jest zanadto rozcieńczony)

$$[H_3O^+] = \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

Jak w poprzednim punkcie, dokładne wyrażenie można otrzymać na podstawie trzech równań:

$$\text{Bilans ładunku: } [H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Bilans masy:

$$[Cl^-] = c_{HCl} \cdot \frac{V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \quad (\text{całkowita dysocjacja HCl})$$

$$[Na^+] = c_{NaOH} \cdot \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

Równowaga w roztworze:

$$\frac{[\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCl}]} = K_a$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w.$$

Podstawiając drugie i trzecie równanie do pierwszego, tak żeby otrzymać stężenie anionów, otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

Równanie to może być przekształcone w równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \left( \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \right) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

którego dodatnie rozwiązanie jest równe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c'_{\text{HCl}} + \sqrt{c'^2_{\text{HCl}} + 4K_w}}{2}$$

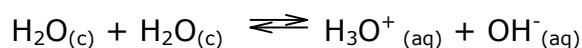
gdzie

$$c'_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

Należy zauważyć, że otrzymaliśmy taki sam wzór jak w etapie 0, jeśli założymy, że rozpatrywane  $c'_{\text{HCl}}$  jest równe aktualnemu stężeniu kwasu solnego po reakcji z mocną zasadą i uwzględnieniu aktualnej objętości roztworu.

## 2. Ilość dodanego NaOH jest równa ilości początkowej HCl, czyli $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ .

W takim roztworze wszystkie jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  pochodzące z kwasu są zobojętnione przez jony  $\text{OH}^-$  pochodzące z zasady, czyli cały kwas solny jest zobojętniony przez dokładnie taką samą ilość zasady. W tym punkcie, zwanym punktem równoważnikowym, wytworzony został chlorek sodu. Jony  $\text{Na}^+$  i jony  $\text{Cl}^-$  nie mają charakteru kwasowego lub zasadowego, dlatego w punkcie tym na wartość pH ma wpływ równowaga autodysocjacji wody:



W punkcie równoważnikowym:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ oraz } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3, \text{ zatem } \text{pH} = 7.$$

## 3. Ilość dodanej zasady jest większa niż ilość kwasu obecnego początkowo w roztworze, czyli $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ .

Poza punktem równoważnikowym, stężenie jonów  $\text{OH}^-$  można obliczyć biorąc pod uwagę ilość zasady dodanej w nadmiarze.



$$[\text{OH}^-] = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

Wartość pH obliczamy korzystając z równania  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w \cdot (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}$$

Odczyn roztworu jest zasadowy, a jego  $\text{pH} > 7$ . W powyższym rozumowaniu założyliśmy, że roztwór nie jest za bardzo rozcieńczony. W przeciwnym przypadku powinniśmy korzystać z następującej zależności:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c'_{\text{NaOH}} + \sqrt{c'^2_{\text{NaOH}} + 4K_w}}{2},$$

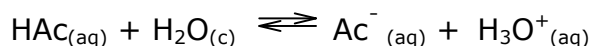
gdzie

$$c'_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}$$

### REAKCJA SŁABEGO KWASU Z MOCNĄ ZASADĄ

Podczas dodawania mocnej zasady do słabego kwasu, zasada będzie reagować ze słabym kwasem. W roztworze będzie obecny słaby kwas i sprzężona z nim zasada, aż do chwili gdy nie zostanie „usunięty” cały kwas. Różnica w stosunku do przypadku „mocny kwas – mocna zasada” polega na pojawieniu się nowej równowagi.

Typowym przykładem jest reakcja zasady sodowej (NaOH) z kwasem octowym ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dla uproszczenia oznaczanym HAc):



Rozważając ten przypadek zastosujemy systematyczne podejście i pokażemy jak wyglądają przybliżone zależności matematyczne.

Dokładny wzór pozwalający obliczyć stężenie jonów hydroniowych  $\text{H}_3\text{O}^+$  podczas miareczkowania można wyprowadzić z następujących trzech zależności:

- *Bilans ładunku:*  $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-]$

- *Bilans masy:*

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = c_{\text{HAc}} \cdot \frac{V_{\text{HAc}}}{V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{częściowa dysocjacja słabego kwasu}).$$

$$[\text{Na}^+] = c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}}} \quad (\text{całkowita dysocjacja mocnej zasady}).$$

- *Równowagi w roztworze:*

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

Aby uzyskać lepszą czytelność otrzymanych wzorów wygodnie jest wprowadzić wielkość zwaną **aktywnością** lub „stężeniem pozornym” kwasu i zasady:

$$a_{\text{HAc}} = c_{\text{HAc}} \cdot \frac{V_{\text{HAc}}}{V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}}}$$

oraz

$$a_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}}}$$

W pierwszej kolejności wyrazimy stężenie anionów  $[\text{Ac}^-]$  w zależności od stałej równowagi  $K_a$  i stężenia jonów hydroniowych poprzez eliminację  $[\text{HAc}]$  z pierwszego równania bilansu masy i pierwszego równania równowag w roztworze. Uzyskujemy następujące zależności:

$$[\text{Ac}^-] = \alpha_{\text{Ac}^-} \cdot a_{\text{HAc}}$$

gdzie  $\alpha_{\text{Ac}^-}$  oznacza:

$$\alpha_{\text{Ac}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

Podstawiając wzór na  $[\text{Ac}^-]$ ,  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^]}$ , oraz  $[\text{Na}^+] = a_{\text{NaOH}}$  do równania na bilans ładunku otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + a_{\text{NaOH}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^]} + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \cdot a_{\text{HAc}}$$

Równanie to może być przekształcone w równanie trzeciego stopnia:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + a_{\text{NaOH}} + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} \cdot K_a + K_w \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a \cdot K_w = 0$$

Zakładamy, że autojonizacja wody może być zaniedbana, aż do punktu równoważnikowego miareczkowania, czyli przyjmujemy  $K_w = 0$ , co sprawia, że powyższy wzór przekształca się w równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + a_{\text{NaOH}} + K_a \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} \cdot K_a = 0.$$

Dodatni pierwiastek tego równania jest następujący:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-a_{\text{NaOH}} + K_a + \sqrt{a_{\text{NaOH}} + K_a^2 + 4K_a \cdot a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}}}}{2}$$

Jeśli założymy, że mocny kwas jest specjalnym przypadkiem słabego kwasu, dla którego stała dysocjacji  $K_a$  przyjmuje bardzo dużą wartość, równanie sześciennego redukuje się do postaci:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

z dodatnim rozwiązaniem:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} + \sqrt{a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}}^2 + 4K_w}}{2}$$

Jest to wzór, który wyprowadziliśmy w poprzednim opisie, dotyczącym reakcji mocnych kwasów – mocnych zasad.

Przystąpimy teraz do kontynuacji obliczania teoretycznej krzywej miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą. Możemy wyróżnić następujące etapy:

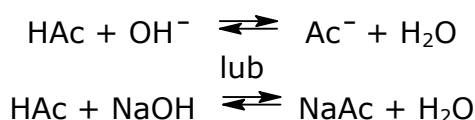
### 0. Roztwór zasady nie został jeszcze dodany

Możemy skorzystać z powyższych wzorów. Zakładając, że  $a_{\text{NaOH}} = 0$  i  $a_{\text{HAc}} = c_{\text{HAc}}$  uzyskujemy wzór na pH słabego kwasu, który już wyprowadziliśmy w Podstawach teoretycznych:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c_{\text{HAc}}}}{2}$$

### 1. Przed punktem równoważnikowym

Równowaga jest ciągle zaburzana przez dodatek jonów  $\text{OH}^-$ , które reagują z jonami  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Równowaga jest przywracana przez dysocjację odpowiedniej ilości kwasu HAc. Po dodaniu jonów  $\text{OH}^-$ , stężenie kwasu octowego  $[\text{HAc}]$  prawie liniowo maleje. Stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  zmienia się nieznacznie (jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  ciągle są uzupełniane przez dysocjację kwasu HAc).

W tym samym czasie powstaje zasada  $\text{Ac}^-$  sprzężona z kwasem HAc (teoria Brønsteda – Lowryego). Stężenie jonów hydroniowych może być obliczone ze wzoru:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-a_{\text{NaOH}} + K_a + \sqrt{a_{\text{NaOH}} + K_a^2 + 4K_a \cdot a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}}}}{2}$$

Jeśli  $K_a \cdot a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} \ll a_{\text{NaOH}} + K_a^2$ , wzór ten może być uproszczony do:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}} \cdot K_a}{a_{\text{NaOH}} + K_a}$$

Innymi słowy, kiedy  $K_a$  jest małe w porównaniu ilością dodawanej zasady:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a - \log\left(\frac{a_{\text{HAc}} - a_{\text{NaOH}}}{a_{\text{NaOH}}}\right)$$

Równanie to nazywane jest równaniem Hendersona – Hasselbalcha i zwykle zapisywane w postaci:

$$pH \approx pK_a - \log \frac{[kwas]}{[zasada]},$$

w którym składnik logarytmiczny zawiera iloraz stężeń kwasu i zasady.

Gdy kwas zostanie zobojętniony w połowie, stężenia zasady i kwasu są takie same i pH jest równe  $pK_a$ .

Jak wspomniano wcześniej, pH roztworu słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady zmienia się tylko nieznacznie po wprowadzeniu innych jonów (wówczas stężenie kwasu i zasady zmienia się, ale ich iloraz zmienia się tylko nieznacznie). Taki roztwór nazywamy **roztworem buforowym**. Roztwór buforowy charakteryzuje się tym, że może zaabsorbować umiarkowane ilości kwasu lub zasady bez zauważalnej zmiany pH. Roztwór buforowy jest zwykle roztworem słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady lub roztworem słabej zasady i sprzężonego z nią kwasu.

Działanie buforów ma wiele ważnych zastosowań w chemii i fizjologii. Krew ludzka jest naturalnym buforem, a także wiele innych płynów w organizmach zwierzęcych i roślinnych stanowi mieszaniny słabych kwasów i sprzężonych z nimi zasad.

## 2. W punkcie równoważnikowym

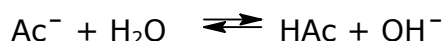
Punkt równoważnikowy zwany jest także punktem stechiometrycznym, ponieważ w tym punkcie ilość dodanej zasady jest równa początkowej ilości kwasu.

$$c_{\text{HAc}} \cdot V_{\text{HAc}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Z zależności tej wynika, że

$$[\text{Na}^+] = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaOH}} + c_{\text{HAc}}}.$$

W punkcie tym w roztworze obecny jest octan sodu. Jony  $\text{Na}^+$  nie wpływają na pH roztworu, ale jony  $\text{Ac}^-$  tak. Stanowią one słabą zasadę  $\text{Ac}^-$ . Aby obliczyć pH, po pierwsze należy obliczyć stężenie jonów  $\text{OH}^-$ , które powstają w reakcji jonów  $\text{Ac}^-$  z wodą.



Stała równowagi tej reakcji jest następująca:

$$K_b = \frac{[\text{HAc}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}, \text{ zatem dla kwasu octowego otrzymujemy } K_b = \frac{10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} \approx 5.68 \times 10^{-8}.$$

Stosując podobne rozumowanie jak dla roztworów słabych kwasów otrzymujemy:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]},$$

gdzie  $c$  jest początkowym stężeniem zasady w roztworze. W przypadku naszej krzywej miareczkowania stężenie „ $c$ ” jest równe stężeniu jonów  $[\text{Na}^+]$ .

Zatem:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot c}}{2}$$

gdzie

$$[\text{Na}^+] = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaOH}} + c_{\text{HAc}}}.$$

Stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  wynosi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot c}}$$

Zakładając, że dla słabej zasady  $[\text{OH}^-] \ll c$  otrzymujemy  $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b \cdot c}$

Zatem przybliżone wzory pozwalające obliczyć pOH i pH w punkcie równoważnikowym są następujące:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c \quad \text{oraz} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c$$

Wartość pH zależy od początkowego stężenia kwasu i stężenia dodanej zasady. Na przykład, gdy 10 ml roztworu NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  dodamy do 10 ml roztworu HAc o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot c}} = \frac{2 \times 10^{-14}}{-5.68 \times 10^{-10} + \sqrt{5.68^2 \times 10^{-10} + 4 \times 5.68 \times 10^{-10} \cdot 0.05}} \approx 1.88 \times 10^{-9}$$

Zatem  $\text{pH} = 8.73$

Poniższe obliczenia pokazują, że wzór przybliżony „działa” również całkiem dobrze:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} \times 14 + \frac{1}{2} \times 4.75 + \frac{1}{2} \log 0.05 \approx 8.72$$

Wartość pH roztworu jest większa niż 7, roztwór zawiera nadmiar jonów  $\text{OH}^-$  i jest zasadowy.

Reakcja jonów z wodą jest określana mianem hydrolizy. Woda zawsze reaguje z jonami, które dają w wyniku tej reakcji słabe elektrolity. Sole powstałe ze słabych kwasów i mocnych zasad hydrolizują w wodzie nadając jej odczyn zasadowy, natomiast sole powstałe z mocnych kwasów i słabych zasad np.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hydrolizują w wodzie z wytworzeniem odczynu kwaśnego.

### 3. Po punkcie równoważnikowym

Po punkcie równoważnikowym pH roztworu jest rezultatem dodania nadmiaru zasady NaOH. W roztworze jest ciągle obecna zasada  $\text{Ac}^-$ , której stała dysocjacji jest dużo mniejsza niż stała dysocjacji obecnej w roztworze mocnej zasady, a więc jej wpływ na wartość pH może być pominięty.

Stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  może być obliczone w sposób podobny do omówionego w przypadku miareczkowania mocnych kwasów mocną zasadą.

$$[\text{OH}^-] = \frac{c'_{\text{NaOH}} + \sqrt{c'_{\text{NaOH}}{}^2 + 4K_w}}{2},$$

gdzie

$$c'_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}}.$$

## MIARECZKOWANIE

Miareczkowanie jest techniką analityczną, w której roztwór standardowy o znanym stężeniu jest użyty do wyznaczenia stężenia innego roztworu.

Podczas miareczkowania roztwór standardowy (zwany titrantem) jest powoli dodawany do roztworu o nieznanym stężeniu za pomocą urządzenia zwanego biuretą. Punkt końcowy reakcji może być obserwowany poprzez zmianę koloru, w przypadku gdy stosujemy wskaźnik (np. fenoloftaleinę) lub wyznaczony za pomocą pomiarów pH. W punkcie końcowym związek chemiczny obecny w roztworze standardowym całkowicie przereagował ze związkiem obecnym w roztworze miareczkowanym. Liczba moli związku w roztworze standardowym może być obliczona jako iloczyn objętości i stężenia molowego.



$$n_{\text{roztwór standardowy}} = V_{\text{roztwór standardowy}} \times C_{\text{roztwór standardowy}}$$

Liczbę moli związku, którego stężenie wyznaczamy możemy obliczyć biorąc pod uwagę współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji chemicznej. Następnie dzielimy tę liczbę moli przez objętość miareczkowanego roztworu i otrzymujemy w ten sposób stężenie roztworu miareczkowanego (co było naszym celem):

$$C_{\text{roztwór miareczkowany}} = n_{\text{roztwór miareczkowany}} / V_{\text{roztwór miareczkowany}}$$

### 3. Wymagana wiedza wstępna

- Obliczenia chemiczne z zastosowaniem pojęcia mola
- Równowaga chemiczna
- Teoria kwasów i zasad Brønsteda – Lowryego
- Równowaga kwas – zasada (stałe równowag  $K_a$ ,  $K_b$  i  $K_w$ )
- Definicja pH i skali pH

### 4. Wprowadzane lub rozwijane pojęcia

- pH i stężenie jonów  $H_3O^+$  będące rezultatem dysocjacji mocnych i słabych kwasów w wodzie
- Reakcje kwasowo – zasadowe
- Zobojętnianie roztworów kwaśnych
- Równowaga chemiczna
- Roztwory buforowe

## 5. Inne użyteczne informacje

1. Pomoc w rozumieniu chemii  
<http://www.chemguide.co.uk>
2. Drechsler M. and Schmidt H.J., (2005), Textbooks' and teachers' understanding of acid-base models used in chemistry teaching., Chemistry Education Research and Practice, 6 (1), 19-35.
3. Furió-Mas C., Calatayud M.L., Guisasola J. and Furió-Gómez C., (2005), How are the Concepts and Theories of Acid-Base Reactions Presented? Chemistry in Textbooks and as Presented by Teachers., International Journal of Science Education, 27 (11), 1337-1358
4. Mary B. Nakhleh, Joseph S. Krajcik, (1994). Influence of levels of information as presented by different technologies on students' understanding of acid, base, and ph concepts, Journal of Research in Science Teaching, 31 (10), 1077-1096.
5. Juan Quílez-Pardo and Joan Josep Solaz-Portolés, (1995). Students' and teachers' misapplication of le chatelier's principle: Implications for the teaching of chemical equilibrium, Journal of Research in Science Teaching, 32 (9), 939-957.

## II. Podejście dydaktyczne

### 1. Kontekst pedagogiczny

Proponowany moduł może być zastosowany jako moduł utrwalający wiedzę. Pojęcia występujące w module zostały już wprowadzone wcześniej, a teraz uczniowie stosują je w nowej sytuacji (w technice miareczkowania). Celem proponowanego podejścia jest skłonienie uczniów do uogólnienia poznanych pojęć i włączenie w strukturę posiadanej wiedzy. Zastosowanie podstawowych pojęć w praktyce prowadzi do rozumienia teorii i modeli w dalszej nauce.

### 2. Trudności ucznia

Uczniowie mają trudności w:

- zrozumieniu różnic w definiowaniu kwasów i zasad w teoriach Arrheniusa i Brønsteda – Lowryego [1]
- klasyfikowaniu wody jako kwasu lub zasady [1]
- jakościowym rozumieniu pojęcia pH (problemy ze zrozumieniem odwrotnej i logarytmicznej natury skali pH) [4]
- rozumieniu różnicy między „mocą” a „stężeniem” [5]

- rozumieniu tego co się dzieje z wartością pH podczas miareczkowania [4]
- rozumieniu pojęcia zobojętnianie; zobojętnianie nie oznacza, że roztwór jest obojętny i ma  $\text{pH} = 7$ ; [2][3]

### 3. Ewaluacja wykorzystania TI

Korzyści z zastosowania technologii informacyjnej (TI) w nauczaniu.

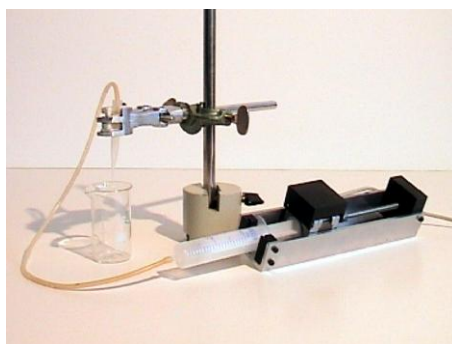
#### POMIARY WSPOMAGANE KOMPUTEROWO

W ćwiczeniach dotyczących miareczkowania mocnych i słabych kwasów pomiar wartości pH prowadzony jest w czasie rzeczywistym z zastosowaniem czujnika pH. Dodawanie titranta odbywa się za pomocą szklanej biurety (wówczas otrzymujemy krzywą pH w funkcji czasu) lub za pomocą automatycznej biurety krokowej CMA (otrzymujemy krzywą miareczkowania w funkcji objętości). Zastosowanie techniki pomiarów komputerowych umożliwia natychmiastowe otrzymanie krzywej obrazującej zmiany pH w funkcji objętości. Krzywa ta może być analizowana od razu po zakończonej reakcji. Wykonanie różniczkowania krzywej ułatwia znalezienie punktu równoważnikowego miareczkowania.

Eksperymenty mogą być powtarzane wielokrotnie, zarówno z zastosowaniem mocnych i słabych kwasów jak i mocnych i słabych zasad. Otrzymane krzywe charakteryzują się specyficznym kształtem, który można analizować i porównywać dla różnych przypadków.

#### **Ćwiczenie 0. Kalibracja biurety CMA sterowanej krokowo**

Biureta sterowana krokowo jest tanim, dokładnym urządzeniem dozującym roztwór titranta w eksperymentach wykorzystujących technikę miareczkowania. Biureta jest wyposażona w 4 czteromilimetrowe wtyczki, które dołącza się do gniazd sterowania interfejsu CoachLab II.



Zanim biureta zostanie użyta do miareczkowania należy ją skalibrować poprzez wyznaczenie tzw. współczynnika kalibracji. Współczynnik ten jest równy liczbie obrotów silnika przypadających na 1 ml dodanego roztworu. Współczynnik kalibracji jest używany w programie kontrolnym do obliczania objętości roztworu dozowanego przez biuretę.

Ćwiczenie to uświadamia uczniom, że dobrze skalibrowana aparatura jest niezbędna do uzyskania rzetelnych wyników. Zastosowanie komputera nie stanowi wyjątku.

Ćwiczenie to jest również użyteczne dla zrozumienia funkcjonowania biurety krokowej i sprawdzenia jej działania.

#### **Ćwiczenie 1A. Zobojętnianie mocnych i słabych kwasów**

#### **Ćwiczenie 1B. Zobojętnianie mocnych i słabych kwasów (z zastosowaniem biurety krokowej)**



W trakcie wykonywania tych ćwiczeń uczniowie rejestrują wyniki miareczkowań. Analizują zmiany pH, obliczają i wykonują wykres zmian stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Obserwują i interpretują kształt krzywych miareczkowania podczas reakcji mocnego i słabego kwasu z mocną zasadą.

W ćwiczeniu 1A roztwór kwasu (titrant) kapie z biurety do roztworu zasady ze stałą szybkością. Na podstawie szybkości kapania roztworu można obliczyć objętość dodawanego kwasu (objętość (ml) = czas (s) \* szybkość kapania (ml/s)) i wykonać wykres zmian pH w funkcji objętości.

W ćwiczeniu 1B titrant dodawany jest automatycznie za pomocą biurety krokowej. Program kontrolny Coach kontroluje ruch silnika krokowego biurety. Można od razu rozróżnić prawidłowo wykonane miareczkowanie od wykonanego błędnie, np. efekt mieszania jest widoczny natychmiast.

Ważne jest również dobre skalibrowanie każdego zestawu użytego do pomiaru pH (wzmacniacz pH i elektroda pH). Dwa punkty kalibracji są wystarczające. Mogłoby być wartościowe przedyskutowanie z uczniami efektu czasu reakcji elektrody pH (czasu potrzebnego do uzyskania stabilnej wartości pH). W pobliżu punktu równoważnikowego, krzywa miareczkowania może nie być tak stroma jak uzyskana podczas prawdziwego (nie obciążonego błędami) miareczkowania. Może być to rezultatem czasu reakcji oka na zmianę barwy wskaźnika.

## **Ćwiczenie 2. Miareczkowanie kwasowo – zasadowe**

W ćwiczeniu tym uczniowie wyznaczają nieznaną stężenie roztworu kwasu.

### **MODELOWANIE**

W ćwiczeniach dotyczących modelowania uczniowie mają możliwość budowania modeli numerycznych ciągle zmieniających się systemów. W modelach tych dynamiczne zmiany systemu są realizowane krok po kroku.

Modelowanie pozwala stworzyć model skomplikowanych zjawisk i rozwiązać rzeczywiste problemy, które trudno jest rozwiązać analitycznie na szkolnym poziomie. Zbudowanie takich numerycznych modeli jest niezbyt skomplikowane pojęciowo i łatwe do zrozumienia. Modele mogą być użyte jako symulacje, w których model jest widoczny i może być zmieniany.

Przez zmianę parametrów modelu można badać różne sytuacje. Rezultaty działania modelu mogą być porównane z danymi eksperymentalnymi (z pomiarów komputerowych lub pomiarów video). Model można łatwo modyfikować lub zmieniać jego parametry. W ten sposób uczniowie mogą badać swoje hipotezy i budować powiązania między rzeczywistym eksperymentem a modelem teoretycznym.

### **Ćwiczenie 3A. Krzywa miareczkowania mocnych kwasów**

### **Ćwiczenie 3B. Krzywa miareczkowania słabych kwasów**

Celem modelowania graficznego jest obliczenie stężenia jonów  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  oraz zmian pH podczas miareczkowania. Gotowe modele są dostępne w ćwiczeniach i mogą być użyte jako symulacje przez uczniów. Poprzez użycie opcji „Symulacja” dostępnej w menu *Narzędzia* w oknie *Modelu* uczniowie mają możliwość eksperymentowania: zmiany różnych parametrów i badania różnych warunków.

### **Modelowanie komputerowe miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą.**

Model opisuje proces dodawania roztworu NaOH (mocnej zasady) do roztworu HCl (mocnego kwasu). Kwas solny dysocjuje całkowicie, co oznacza, że nie ma cząsteczek HCl w roztworze; liczba moli jonów H<sup>+</sup> jest równa liczbie moli HCl wprowadzonej na początku do roztworu.

Początkowa objętość w zlewce jest równa początkowej objętości roztworu HCl, a wzrost objętości podczas miareczkowania jest równy wzrastającej objętości NaOH ( $V_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ dm}^3$ , co jest objętością dodawaną na jednostkę czasu).

$$\text{Volume}(t) = \text{Volume}(t-\text{dt}) + (\text{increase\_volume})*\text{dt}$$
$$\text{increase\_volume} = V_{\text{NaOH}}$$

(increase\_volume – wzrost objętości)

Początkowa ilość kwasu jest  $c_{\text{HCl}}*V_{\text{HCl}}$  moli i ta ilość maleje, ponieważ kwas reaguje natychmiast i całkowicie z dodawaną zasadą z utworzeniem soli NaCl:

$$n_{\text{HCl}}(t) = n_{\text{HCl}}(t-\text{dt}) + (-\text{removal\_speed\_HCL})*\text{dt}$$
$$\text{removal\_speed\_HCL} = \text{removal\_speed\_NaOH}$$

(removal\_speed – szybkość usuwania)

Początkowa ilość NaOH wynosi 0 moli. Całkowita ilość NaOH jest równa różnicy liczby moli dodanego NaOH i liczby moli, które przereagowały z kwasem.

$$n_{\text{NaOH}}(t) = n_{\text{NaOH}}(t-\text{dt}) + (\text{addition\_speed\_NaOH}-\text{removal\_speed\_NaOH})*\text{dt}$$
$$\text{addition\_speed\_NaOH} = c_{\text{NaOH}}*V_{\text{NaOH}}$$

(addition\_speed\_NaOH – szybkość dodawania NaOH)

Liczba moli NaOH, która przereagowała jest równa liczbie dodanej zasady tak długo, jak długo liczba moli kwasu HCl obecna w roztworze jest większa niż liczba moli dodanej zasady NaOH. Odkąd ilość kwasu HCl jest mniejsza niż ilość dodanej zasady, roztwór pozostaje zasadowy a szybkość zanikania zasady (removal\_speed\_NaOH) staje się 0 w każdym dalszym kroku czasowym.

$$\text{If } n_{\text{HCl}} \geq \text{addition\_speed\_NaOH}*\text{dt}$$
$$\text{Then removal\_speed\_NaOH} = \text{addition\_speed\_NaOH}$$
$$\text{Else removal\_speed\_NaOH} = n_{\text{HCl}}/\text{dt}$$
$$\text{EndIf}$$

Stężenie jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jest obliczane z następującego wzoru:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (n_{\text{HCl}}/\text{Volume} + \sqrt{(n_{\text{HCl}}/\text{Volume})^2 + 4*10^{(-\text{pKw})}})/2$$

Stężenie jonów OH<sup>-</sup> jest obliczane z zależności:

$$[\text{OH}^-] = (n_{\text{NaOH}}/\text{Volume} + \sqrt{(n_{\text{NaOH}}/\text{Volume})^2 + 4*10^{(-\text{pKw})}})/2$$

Wartość pH jest obliczana w następujący sposób:

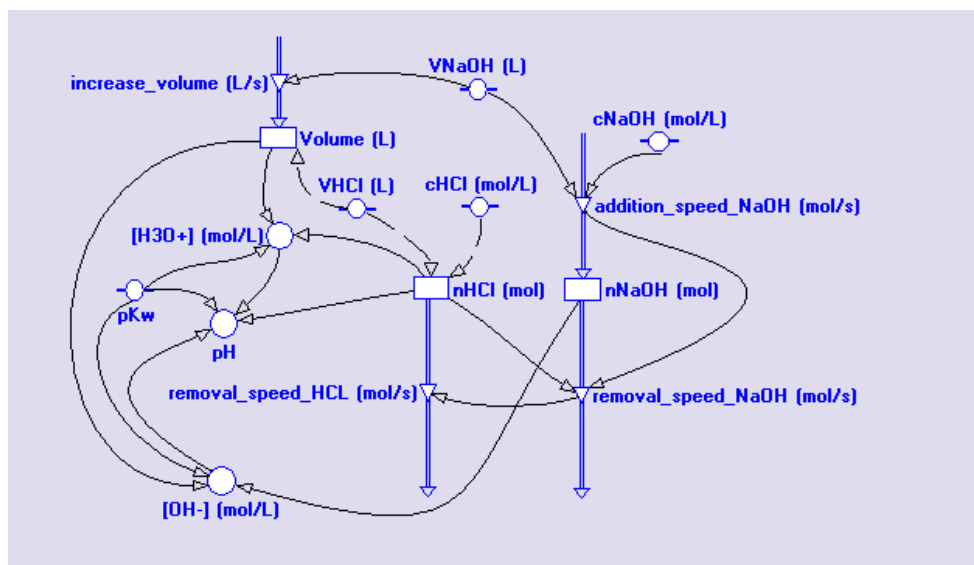
$$\text{If } n_{\text{HCl}} > 0$$

```

Then pH = -Log([H3O+])
Else pH = 14+log([OH-])
EndIf

```

Jako teoretyczną podbudowę powyższych wzorów polecamy rozważania zawarte w Podstawach teoretycznych.



Rysunek 1. Komputerowy model miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą

### **Model komputerowy miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą**

Model opisuje proces dodawania roztworu NaOH (mocnej zasady) do roztworu HAc (słabego kwasu). Reakcja kwasu octowego (HAc) z wodą nie jest całkowita: kwas octowy jest obecny w znacznym stężeniu, równocześnie z jonami  $\text{Ac}^-$  i jonami  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Jest to spowodowane jego niecałkowitą dysocjacją.

Początkowa objętość roztworu w zlewce jest równa początkowej objętości roztworu kwasu octowego, a wzrost objętości podczas miareczkowania jest równy wzrastającej objętości NaOH ( $V_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ dm}^3$ , co jest objętością dodawaną na jednostkę czasu).

$$\text{Volume}(t) = \text{Volume}(t-\text{dt}) + (\text{increase\_volume}) \cdot \text{dt}$$

$$\text{increase\_volume} = V_{\text{NaOH}}$$

W modelu komputerowym, stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  w stanie równowagi jest w każdym kroku symulacji obliczane na podstawie aktywności („stężenia pozornych”) kwasu i zasady: dwóch substancji, które reagują ze sobą, co prowadzi do ustalenia się nowego stanu równowagi.

Założono, że reakcja zobojętnienia wytwarza jeden jon  $\text{Ac}^-$  na każdy jeden dodany jon  $\text{OH}^-$ . Innymi słowy, zmienna **nAcmin** w modelu komputerowym może być użyta w dowolnym momencie do wyznaczenia początkowej aktywności (stężenia pozornego) zasady. To tłumaczy jej użycie w obliczeniach, których wynikiem jest stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Pozorna początkowa ilość roztworu kwasu (nHAc) jest równa cHAc\*VHAc moli i ilość ta maleje z powodu reakcji z zasadą:

$$nHAc(t) = nHAc(t-dt) + (-removal\_speed\_HAc)*dt$$
$$removal\_speed\_HAc = removal\_speed\_NaOH$$

Początkowa ilość zasady NaOH jest równa 0 moli. Wypadkowa ilość NaOH wynika z liczby moli dodanej NaOH minus liczba moli zasady, która przereagowała.

$$nNaOH(t) = nNaOH(t-dt) + (addition\_speed\_NaOH-removal\_speed\_NaOH)*dt$$
$$addition\_speed\_NaOH = cNaOH*VNaOH$$

Początkowa liczba moli jonów Ac<sup>-</sup> wynosi 0 i liczba ta wzrasta na skutek reakcji zobojętnienia kwasu zasadą.

$$nAcmin(t) = nAcmin(t-dt) + (removal\_speed\_HAc)*dt$$

Liczba moli NaOH, które przereagowały jest równa liczbie moli NaOH, które zostały dodane tak długo jak długo jest więcej kwasu HAc obecnego w roztworze niż dodanej do roztworu zasady. Odkąd początkowa aktywność HAc jest mniejsza niż ilość dodanego NaOH, roztwór nabiera odczynu zasadowego i szybkość zanikania NaOH staje się zero w każdym następnym kroku symulacji.

$$\text{If } nHAc \geq addition\_speed\_NaOH*dt$$
$$\text{Then } removal\_speed\_NaOH = addition\_speed\_NaOH$$
$$\text{Else } removal\_speed\_NaOH = nHAc/dt$$
$$\text{EndIf}$$

Stężenie jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jest obliczane z:

$$\text{If } nHAc > 10^{(-12)}$$
$$\text{Then } [H3O+] = \frac{- (Ka + nAcmin/Volume) + \sqrt{(Ka + nAcmin/Volume)^2 + 4 * Ka * nHAc/Volume}}{2}$$
$$\text{Else } [H3O+] = \frac{2 * Kw}{(-Kb + \sqrt{Kb^2 + 4 * Kb * nAcmin/Volume})}$$
$$\text{EndIf}$$

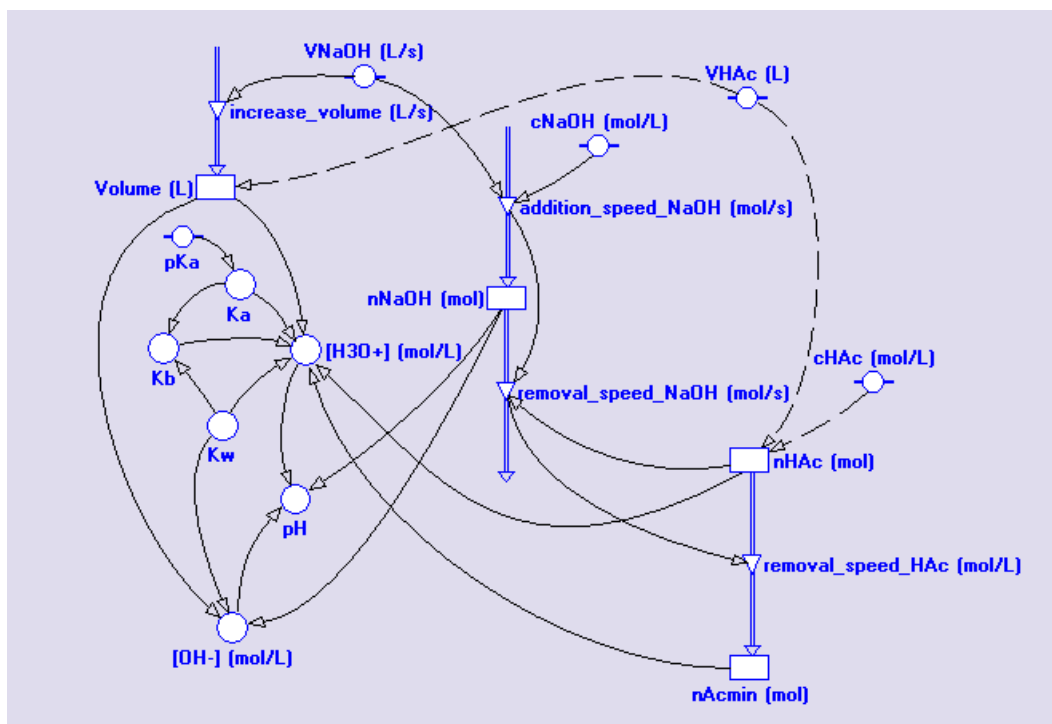
Stężenie jonów OH<sup>-</sup> jest obliczane na podstawie następującej zależności:

$$[OH^-] = (nNaOH/Volume + \sqrt{(nNaOH/Volume)^2 + 4 * Kw})/2 \text{ (mol/L)}$$

pH jest obliczane w następujący sposób:

$$\text{If } nNaOH = 0$$
$$\text{Then } pH = -\text{Log}([H3O^+])$$
$$\text{Else } pH = 14 + \text{log}([OH^-])$$
$$\text{EndIf}$$

Jako teoretyczną podbudowę powyższych wzorów polecamy rozważania zawarte w Podstawach teoretycznych.



Komputerowy model miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą

## 4. Podejście dydaktyczne

Wyżej opisane cztery ćwiczenia są charakterystyczne dla przedstawionego tematu i wzajemnie się uzupełniają. Pierwsze ćwiczenia (1A oraz 1B) koncentrują się na wykonaniu i obserwowaniu miareczkowań, rejestrowaniu krzywych pH i interpretowaniu zmian pH (lub stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) podczas reakcji. Drugie ćwiczenie polega na zastosowaniu metody miareczkowania, w sposób podobny do stosowanego w laboratoriach chemicznych, do wyznaczenia nieznanego stężenia roztworu kwasu. Dalsze ćwiczenia zawierają modele opisywanych procesów miareczkowań. Proponujemy wykorzystanie tych modeli jako symulacji.

Z punktu widzenia efektywności nauczania, wygodnie jest rozważać dwa typy umiejętności:

- **Umiejętności informatyczne**, które dotyczą posługiwania się zestawem komputerowym (hardwarem) i znajomości charakterystycznych cech danego oprogramowania.
- **Umiejętności metodyczne**, które koncentrują się na sposobach zastosowania oprogramowania w kontekście lekcji w celu osiągnięcia korzyści w nauczaniu. Najważniejszym aspektem tych umiejętności jest ich stosowanie w podejściu problemowym do analizy i interpretacji danych, w celu tworzenia powiązań z już posiadaną wiedzą (strukturalizacja wiedzy).

Umiejętności te są ważne w odpowiednim przygotowaniu uczniów do wykonywania ćwiczeń.

Dla nauczycieli istotne są również *umiejętności pedagogiczne*, które zwiększają efektywność przedstawionych ćwiczeń:

1. Jasne przedstawienie celów każdego ćwiczenia.
2. Rozumienie specjalnej wartości metod z zastosowaniem TI i wykorzystanie w sensowny sposób ich potencjału.
3. Przeprowadzanie ćwiczeń w sposób promujący właściwe wykorzystanie TI (kosztem bezkrytycznego).
4. Integrowanie wiedzy uzyskanej we wszystkich ćwiczeniach w celu lepszego zrozumienia tematu przez uczniów.

Kształtowanie ostatniej z przedstawionych umiejętności jest szczególnym celem Projektu IT for US, a ćwiczenia zostały tak dobrane, aby zilustrować sposób osiągania wspomnianej integracji. Porównywanie obserwacji i wyników każdego ćwiczenia odgrywa centralną rolę w procesie integracji wiedzy.

Na przykład:

- Zastosowanie wyników uzyskanych podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą i modelu (ćwiczenie 3 A) do wywołania dyskusji o reakcjach mocnych kwasów z mocnymi zasadami.
- Zastosowanie wyników uzyskanych podczas miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą i modelu (ćwiczenie 3 B) do wywołania dyskusji o reakcjach słabych kwasów z mocnymi zasadami.

W wymienionych ćwiczeniach głównym narzędziem, ułatwiającym porównanie i interpretację wyników jest wykres, a umiejętności ogólne dotyczące wykresów stanowią wspólny wątek w ćwiczeniach wykorzystywanych w Projekcie IT for US.

Odpowiednie wyposażenie pracowni ma ważny wpływ na pomyślną integrację ćwiczeń. W przypadku ograniczonego dostępu do sprzętu komputerowego nauczyciele prawdopodobnie wykonają doświadczenia w formie pokazu. W tym podejściu nauczyciel może dostarczyć uczniom wielu odpowiedzi dotyczących porównania ćwiczeń. Alternatywą jest wykonanie ćwiczeń w małych 3 – 4 osobowych grupach, co pozwala wykorzystać różne formy aktywności. Każda grupa może przygotować prezentację swoich rezultatów dla całej klasy. W ten sposób w ramach każdej grupy dochodzi do integracji zdobytej wiedzy.

Prezentacje te mogą posłużyć nauczycielowi do wywołania dyskusji na temat ważnych wniosków przedstawionych przez każdą z grup.

Warto podkreślić, że zaprezentowane ćwiczenia mogą zostać użyte w różnych kontekstach nauczania. Chociaż zostały one zaprojektowane, tak aby się wzajemnie uzupełniały, nie jest istotne, aby wykonać wszystkie. W szczególnym przypadku można wykonać dwa lub trzy zgodnie z potrzebami nauczycieli i uczniów. W związku z różnicami w realizacji programu nauczania między szkołami oraz różnicami w obrębie danej szkoły, możliwość zastosowania ćwiczeń jest różnorodna. Na przykład, interfejsy pomiarowe mogą nie być dostępne w odpowiednim czasie, niektórzy uczniowie będą wymagać indywidualnego

powtórzenia lub rozszerzenia wiadomości, więc wzbogacenie ćwiczeń może być wymagane w czasie wolnym. Istnieje również możliwość skrócenia ćwiczenia w przypadku braku wystarczającej ilości czasu. Wspólne cechy ćwiczeń, takie jak np. graficzny sposób prezentacji wyników, sprawiają, że mogą być do pewnego stopnia zastąpione jedne drugimi, ale już ich cechy wyróżniające pozwalają użyć ich jako wzajemne uzupełnienie.

Tabela poniżej podsumowuje korzyści płynące z zastosowania poszczególnych form ćwiczeń i jest użyteczną pomocą, pozwalającą określić wartość dodaną użycia TI.

Ćwiczenia	Korzyści płynące ze stosowania TI
Pomiary wspomagane komputerowo	Wykres zmian pH w funkcji objętości jest tworzony podczas wykonywania eksperymentu. Narzędzia do analizy wykresu ułatwiają szczegółowe badanie danych. Narzędzia do przetwarzania danych pozwalają obliczyć stężenie jonów $H_3O^+$ .
Modelowanie	W modelach obliczane są stężenia: $[H_3O^+]$ , $[OH^-]$ i zmiany pH. Modele są stosowane jako symulacje. Dane uzyskane w modelach mogą być porównane z danymi eksperymentalnymi.

#### LITERATURA:

1. Drechsler M. and Schmidt H.J., (2005), Textbooks' and teachers' understanding of acid-base models used in chemistry teaching., *Chemistry Education Research and Practice*, **6** (1), 19-35.
2. Kousathana M., Demerouti M. and Tsaparlis G., (2005), Instructional Misconceptions in Acid-Base Equilibria: An analysis from a history and philosophy of Science perspective, *Science and Education*, **14**, 173-193
3. Schmidt H.J., (2000), Should Chemistry lessons be more intellectually challenging?, *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, **1** (1), 17-26
4. Sheppard K., High school students' understanding of titrations and related acid-base phenomena, *Chemistry Education Research and Practice*, 2006, **7** (1), 32-45
5. Vanessa Kind, Beyond Appearances: Students' misconceptions about basic chemical ideas available via <http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/miscon.htm>
6. <http://www.daisley.net/hellevator/misconceptions/misconceptions.pdf>

## 5. Zestaw środków dydaktycznych do ćwiczeń uczniowskich

### OPROGRAMOWANIE - COACH 6

Rodzaj ćwiczenia	Nazwa programu	Dostępne pliki
0. Kontrolne (opcjonalnie)	Coach 6	1. Kalibracja biurety CMA sterowanej krokowo (plik ćwiczeniowy)  <i>0. Calibration of CMA step-motorburette.cma</i>
1. Pomiary wspomagane komputerowo	Coach 6	1A. Zobojętnianie mocnych i słabych kwasów (plik ćwiczeniowy) 1B. Zobojętnianie mocnych i słabych kwasów z zastosowaniem biurety krokowej (plik ćwiczeniowy)  <i>1A. Neutralization of strong and weak acids.cma</i> <i>1B. Neutralization of strong and weak acids with the step-motor burette.cma</i>
2. Pomiary wspomagane komputerowo	Coach 6	2A. Miareczkowanie kwasowo – zasadowe (plik ćwiczeniowy) 2B. Miareczkowanie kwasowo – zasadowe z zastosowaniem biurety krokowej (plik ćwiczeniowy)  <i>2A. Acid-base titration.cma</i> <i>2B. Acid-base titration with the step-motor burette.cma</i>
3. Modelowanie	Coach 6	3A. Krzywa miareczkowania mocnych kwasów 3B. Krzywa miareczkowania słabych kwasów  <i>3A. Titration curve of a strong acid.cma</i> <i>3B. Titration curve of a weak acid.cma</i>



### **WYPOSAŻENIE I MATERIAŁY DO ĆWICZENIA 1 (POMIARY WSPOMAGANE KOMPUTEROWO):**

- Komputer i oprogramowanie – patrz tabela powyżej
- Interfejsy (CoachLab II/II+)
- Czujnik pH
- Biureta o pojemności 25 cm<sup>3</sup> (metoda A) lub biureta krokowa CMA (metoda B)
- Kilka zlewek o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, mieszadło magnetyczne, woda destylowana

### **DO ĆWICZENIA 1**

- Roztwór wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (mocna zasada)
- Roztwór kwasu solnego HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (mocny kwas)
- Roztwór kwasu octowego CH<sub>3</sub>COOH (w skrócie HAc) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (słaby kwas)

### **DO ĆWICZENIA 2**

- Kwas solny o nieznanym stężeniu

# III. ĆWICZENIA UCZNIOWSKIE

## ĆWICZENIE 0. KALIBRACJA BIURETY Z SILNIKIEM KROKOWYM

### Cele nauczania:

- Wykorzystanie prostego układu mechanicznego jako urządzenia pomiarowego podłączonego do komputera
- Kalibracja biurety z silnikiem krokowym

### Umiejętności w zakresie posługiwania się TI:

- Przyłączanie interfejsu i aktuatorów
- Uruchomienie i zatrzymanie programu sterującego
- Kalibracja biurety z silnikiem krokowym

### Umiejętności związane ze stosowaniem programu:

- Aktywna obserwacja podczas doświadczenia
- Analiza danych przy użyciu tabeli
- Odczytanie wartości

### Materiały:

- Interfejs CoachLab II/II+
- Biureta CMA z silnikiem krokowym (art. nr 061) zawierająca strzykawkę, plastikową rurkę i mikropipetę
- 100-ml zlewka i woda

Zastosowana TI:  
pomiary wspomagane komputerowo  
Poziom nauczania:  
17 lat  
Zalecany sposób prowadzenia ćwiczeń:  
ćwiczenia uczniowskie lub pokaz przeprowadzony przez nauczyciela

## Przebieg ćwiczenia:

1. Podłącz biuretę krokową do wyjść A1, A2, B1, B2 CoachLaba II/II+. Poprawne podłączenie biurety jest opisane na spodzie biurety.
2. Przetestuj podłączenie silnika przez uruchomienie zielonego przycisku *Start*. Biureta powinna przesunąć się do przodu i popychać strzykawkę. W przypadku niepoprawnego podłączenia zmień kolejność przewodów.
3. Ustaw silnik w odpowiedniej pozycji początkowej poprzez ręczne obrócenie śruby.
4. Napełnij strzykawkę wodą. Usuń pęcherzyki powietrza.
5. Umieść strzykawkę napełnioną wodą i obróć śrubę tak, by „klocek” dotykał tłoka strzykawki.
6. Zważ pustą zlewkę (100-ml) i umieść w niej pipetę.
7. Uruchom biuretę z silnikiem krokowym przez naciśnięcie przycisku *Start*. Silnik biurety będzie uruchomiony aż do naciśnięcia przycisku *<Esc>*.
8. Zatrzymaj biuretę po wykonaniu 6500 kroków.
9. Wyznacz masę wody w naczyniu, a następnie określ objętość wody (V).
10. Odczytaj dokładną liczbę kroków (S) z tabeli.
11. Wyznacz współczynnik kalibracji S/V (kroki/ml). Oblicz i zapisz tę wartość.
12. Powtórz kalibrację kilka razy i wyznacz średni współczynnik kalibracji. Typowa wartość dla dołączonej strzykawki wynosi 660 [ $\pm 2$ ] kroków/ml.



## Ćwiczenie Coach 6:

0. Calibration of CMA step-motor burette

## Ćwiczenie Coach 5 PL:

00. Kalibracja biurety

# ĆWICZENIE 1. REAKCJA ZOBOJĘTNIENIA MOCNYCH I SŁABYCH KWASÓW

## Cele nauczania:

- Interpretacja krzywych pH i procesów, które wpływają na jej kształt
- Interpretacja kształtu krzywej miareczkowania dla mocnych i słabych kwasów
- Zrozumienie reakcji zubożnienia

## Umiejętności w zakresie posługiwania się TI:

- Przyłączanie interfejsu i aktuatorów
- Wyczyszczenie i przygotowanie zestawu do miareczkowania
- Uruchomienie i zatrzymanie pomiaru
- Posługiwanie się wzorami

## Umiejętności związane ze stosowaniem programu:

- Aktywna obserwacja w czasie doświadczenia
- Ewaluacja jakości pomiarów
- Analiza danych przy użyciu wykresów
- Przetwarzanie danych

## Materiały:

- Interfejs CoachLab II/II+
- Czujnik pH (domyślnie wybrano czujnik pH CMA 030i)
- 25-ml biureta (sposób A) lub biureta CMA z silnikiem krokowym (art. nr 061) (sposób B)
- Roztwór 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (M) zasady sodowej NaOH (mocna zasada)
- Roztwór 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (M) kwasu solnego HCl (mocny kwas)
- Roztwór 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (M) kwasu octowego HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (nazywanego też HAc) (słaby kwas)
- Kilka 100-ml zlewki
- Mieszadło magnetyczne + dipol (magnes zatopiony w teflonie)
- Woda destylowana

Zastosowana TI:  
pomiaru wspomaganie komputerowo  
Poziom nauczania:  
17 lat  
Zalecany sposób prowadzenia ćwiczeń:  
ćwiczenia uczniowskie lub pokaz przeprowadzony przez nauczyciela

## Przebieg ćwiczenia:

### A. Przebieg ćwiczenia – bez biurety z silnikiem krokowym

#### 1. Przygotowanie doświadczenia.

**UWAGA: Unikać kontaktu substancji chemicznych z oczami i skórą.**

- Wypłucz właściwe części zestawu doświadczalnego odpowiednim roztworem.
  - Napełnij biuretę roztworem zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i umieść biuretę nad zlewką reakcyjną.
  - Dodaj porcjami do zlewki kwas solny HCl o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
  - Ustaw zlewkę na mieszadle magnetycznym i włóż do niej dipol. Jeśli nie masz takiego mieszadła możesz użyć zwykłego mieszadła (lub bagietki).
  - Podłącz czujnik pH do wejścia 1 interfejsu CoachLab II/II<sup>+</sup>.
  - Umocuj czujnik pH i umieść jego elektrodę w zlewce tak, by nie miała kontaktu z dipolem mieszadła. Roztwór musi być mieszany podczas miareczkowania. W czasie miareczkowania mostek solny czujnika pH musi być zanurzony w roztworze.
2. Rozpocznij pomiar przez naciśnięcie zielonego przycisku Start. Zaczynj ostrożnie mieszać z otwartym zaworem biurety aby zapewnić ściekanie w tempie 1 kropli na sekundę. Taki pomiar umożliwi obliczenie objętości dodanego kwasu w każdym momencie miareczkowania.
3. Powtórz doświadczenie używając ponownie roztworu zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jako titrant i roztworu kwasu octowego  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (słaby kwas). Pamiętaj o umyciu wodą destylowaną zlewki reakcyjnej i elektrody pH przed powtórzeniem doświadczenia.

### B. Przebieg ćwiczenia – z biuretą z silnikiem krokowym

1. Przed rozpoczęciem miareczkowania z biuretą krokową CMA musisz określić współczynnik miareczkowania w ćwiczeniu kontrolnym. Współczynnik kalibracji jest liczbą kroków (obrotów) silniczka biurety, które musi wykonać aby dodać 1 ml titranta. Współczynnik kalibracji został określony w Ćwiczeniu 0. Kalibracja biurety z silnikiem krokowym.
2. Kliknij przycisk *Okno Programu* aby otworzyć Okno programu. W tym oknie przygotowany jest przykładowy program do sterowania.
- Wpisz do programu współczynnik kalibracji uzyskany w czasie Ćwiczenia 0. Wypróbuj program przez naciśnięcie zielonego przycisku *Start*.
  - Jeśli niezbędne jest wyczyszczenie programu i stworzenie nowego, wybierz odpowiednie polecenie z listy poleceń. Dostępne są poniższe polecenia:

[steps/mL] = współczynnik kalibracji

Titrate(a;b) gdzie a = ilość ml i b = szybkość (duża, średnia, wolna, bardzo wolna)

MotorBack(a)      gdzie a = liczba ml

#### Uwaga:

W związku z większą prędkością miareczkowania (szybkość = duża) silnik dostarcza mniejszą siłę. Wtedy kroki mogą być opuszczone.

Używaj tej prędkości tylko wtedy, gdy silnik nie musi jednocześnie popychać strzykawki. Prędkość całkowita (ml/s) zależy od typu komputera.

3. Przygotowanie doświadczenia.

**UWAGA: Unikać kontaktu substancji chemicznych z oczami i skórą.**

- Wypłucz właściwe części zestawu doświadczalnego odpowiednim roztworem.
  - Napełnij strzykawkę roztworem zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i umieść ją w biurecie.
  - Dodaj porcjami do zlewki kwas solny HCl o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
  - Ustaw zlewkę na mieszadle magnetycznym i włóż do niej dipol. Jeśli nie masz takiego mieszadła możesz użyć zwykłego mieszadła (lub bagietki).
  - Podłącz czujnik pH do wejścia 1 interfejsu CoachLab II/II+.
  - Podłącz biuretę krokową do wyjść A1, A2, B1, B2 CoachLaba II/II+. Poprawne podłączenie biurety jest opisane na spodzie biurety.
  - Umocuj czujnik pH i umieść jego elektrodę w zlewce tak, by nie miała kontaktu z dipolem mieszadła. Roztwór musi być mieszany podczas miareczkowania. W czasie miareczkowania mostek solny czujnika pH musi być zanurzony w roztworze.
4. Rozpocznij pomiar przez naciśnięcie zielonego przycisku Start. Zaczynj mieszać, a następnie rozpocznij dodawanie roztworu NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
5. Powtórz doświadczenie używając ponownie roztworu zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jako titranta i roztworu kwasu octowego  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (słaby kwas). Pamiętaj o umyciu wodą destylowaną zlewki reakcyjnej i elektrody pH przed powtórzeniem doświadczenia.

**Problemy i pytania dotyczące miareczkowania HCl (mocny kwas) z NaOH (mocna zasada):**

1. Wyznacz początkową wartość pH. roztworu kwasu solnego.
2. Wyznacz zmianę pH po dodaniu 5,0 ml roztworu NaOH.
3. Podczas ostrego skoku krzywej miareczkowania kwas zostaje zobojętniony. Wyjaśnij, co to znaczy „zobojętnić roztwór kwasu”.
4. Wyjaśnij nagły skok krzywej miareczkowania.
5. Naszkicuj wykres zmian stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  podczas miareczkowania (pomiń zmiany objętości roztworu podczas miareczkowania). Naszkicuj zmiany stężenia jonów  $\text{OH}^-$  na tym samym wykresie.
6. Dlaczego wzrost pH nagle się zmniejsza po przekroczeniu punktu równoważnikowego?
7. Naszkicuj wykres zmian stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  podczas miareczkowania (pomiń zmiany objętości roztworu podczas miareczkowania). Aby sprawdzić swoje przewidywania dodaj wykres  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  do wyników pomiaru:
  - Naciśnij strzałką żółty przycisk Wykres i wybierz Dodaj nowy.
  - Nazwij nowy wykres  $\text{H}_3\text{O}^+$  podczas miareczkowania.
  - Dla kolumny C1 wybierz zmienną Objętość. Zaznacz Oś: poziomą, wpisz właściwą jednostkę i zakres zmian objętości.

- Dla kolumny C2 wybierz Analogowe We 1: Czujnik pH. Zaznacz Oś: niewidoczna.
  - Dla kolumny C3 wybierz Wzór. Wpisz wzór na obliczanie  $\text{H}_3\text{O}^+$  lub utwórz go używając Kreatora Wzoru. Wpisz właściwą jednostkę i zakres.
  - Naciśnij OK i umieść wykres w oknie poniżej krzywej miareczkowania.
8. Powtórz polecenia z punktu 7, aby utworzyć wykres zmian stężenia jonów  $\text{OH}^-$ .
  9. W punkcie równoważnikowym dodano dokładnie taką ilość zasady do kwasu, aby otrzymać roztwór soli. Jakie jony są obecne w przewodzie w roztworze w punkcie równoważnikowym?
  10. Opisz metodę otrzymywania takie samego roztworu, jak w punkcie równoważnikowym zakładając, że masz do dyspozycji sól w postaci stałej i wodę.
  11. Czy jony obecne w soli wpływają na wartość pH otrzymanego roztworu? Odpowiedź uzasadnij.
  12. Roztwór w punkcie równoważnikowym ma ściśle określoną wartość pH. To oznacza obecność jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i jonów  $\text{OH}^-$ . Wyjaśnij obecność tych jonów korzystając z pojęcia równowagi chemicznej.
  13. Czy stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  obecnych w punkcie równoważnikowym jest źródłem poważnego błędu w wyznaczeniu stężenia kwasu metodą miareczkowania? Wyjaśnij swoją odpowiedź.

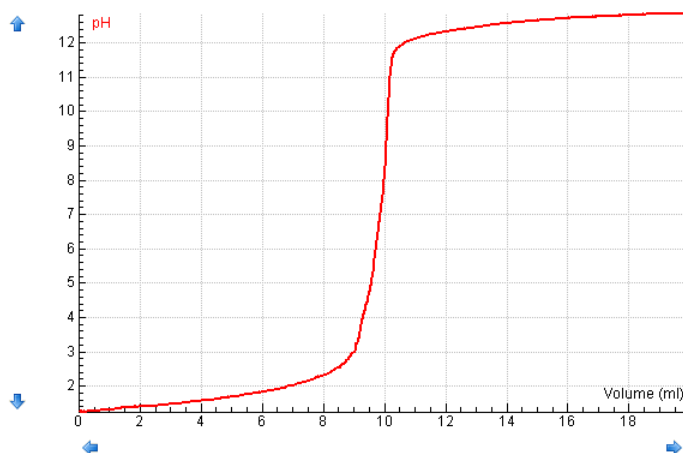
### Problemy i pytania dotyczące miareczkowania HAc (słaby kwas) z NaOH (mocna zasada):

1. Wyznacz wartość początkową pH roztworu kwasu octowego.
2. Objętość kropli 0,10 M NaOH wynosi ok. 0,05 ml. Wykaż wykonując obliczenia, że jedna kropla takiego roztworu jest w stanie usunąć wszystkie jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  z 10 ml roztworu kwasu octowego, przy założeniu, że równowaga nie ustaliła się ponownie.
3. Napisz równanie reakcji, której równowaga determinuje stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Podaj warunek równowagi i znajdź wartość  $K_a$ .
4. Oblicz stopień dysocjacji kwasu octowego w punkcie początkowym.
5. Podczas całego miareczkowania dodatek każdej kropli roztworu NaOH powinien mieć o wiele większy efekt niż obserwowany w doświadczeniu.
  - Wyjaśnij jak to się ma do stężenia jonów octanowych.
  - Oblicz stężenie jonów octanowych po dodaniu 6,00 ml roztworu NaOH.
  - Oblicz objętość roztworu NaOH potrzebną do osiągnięcia  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .
6. W punkcie równoważnikowym dodano wystarczająco dużo roztworu NaOH do zobojętnienia kwasu. Ponownie stworzyłeś roztwór soli. Jakie jony są obecne w przewodzie w roztworze?
7. Pewne jony obecne w roztworze w punkcie równoważnikowym decydują o wartości  $\text{pH} > 7$ . Podaj równanie reakcji, której równowaga odpowiada za wartość  $\text{pH} > 7$  w punkcie równoważnikowym.
8. W roztworach wodnych zawsze jest obecna jeszcze jedna równowaga kwasowo-zasadowa. Wyjaśnij dlaczego jej obecność może być pominięta.

9. Wyjaśnij, dlaczego miareczkowanie mogłoby być zastosowane do wyznaczenia stężenia kwasu octowego.
10. Opisz różnice między wykresem miareczkowania uzyskanego dla mocnego kwasu a wykresem miareczkowania uzyskanego dla słabego kwasu. Wyjaśnij te różnice powołując się na odpowiednie równowagi chemiczne.
11. W drugim miareczkowaniu wykres [HAC] „opada” niemal liniowo podczas miareczkowania. Wytlumacz dlaczego.

### Analiza wyników:

Uczniowie analizują krzywe miareczkowania i zmiany pH podczas dodawania roztworu zasady do roztworów kwasu. Określają korelację między stężeniem jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i pH. Wyznaczają punkt równoważnikowy w najbardziej stromym i najbardziej płaskim fragmencie wykresu stosując *opcję Różniczkowanie*.



Przykładowe dane: zobojętnianie mocnego kwasu mocną zasadą

### Ćwiczenie Coach 6:

- 1A. Neutralization of strong and weak acids
- 1B. Neutralization of strong and weak acids with the step-motor burette

### Ćwiczenie Coach 5PL:

01. Zobojętnianie kwasu solnego
02. Zobojętnianie kwasu octowego



## ĆWICZENIE 2. MIARECZKOWANIE KWAS - ZASADA

### Cele nauczania:

- Wyznaczenie nieznanego stężenia roztworu kwasu przy użyciu metody miareczkowania
- Zrozumienie metody miareczkowania

### Umiejętności w zakresie posługiwania się TI:

- Przyłączanie interfejsu i aktuatorów
- Wyczyszczenie i przygotowanie zestawu do miareczkowania
- Uruchomienie i zatrzymanie pomiaru
- Posługiwanie się wzorami

### Umiejętności związane ze stosowaniem programu:

- Aktywna obserwacja w czasie doświadczenia
- Ewaluacja jakości pomiarów
- Analiza danych przy użyciu wykresów
- Przetwarzanie danych

### Materiały:

- Interfejs CoachLab II/II+
- Czujnik pH (domyślnie wybrano czujnik pH CMA 030i)
- Biureta CMA z silnikiem krokowym (art. nr 061) używana w metodzie B
- Roztwór  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (M) zasady sodowej NaOH (silna zasada)
- Kwas solny HCl o nieznanym stężeniu
- Kilka 100-ml zlewek
- Mieszadło magnetyczne + dipol (magnes zatopiony w teflonie)
- Woda destylowana

Zastosowana TI:  
pomiary wspomagane komputerowo  
Poziom nauczania:  
17 lat  
Zalecany sposób prowadzenia ćwiczeń:  
ćwiczenia uczniowskie lub pokaz przeprowadzony przez nauczyciela

## Przebieg ćwiczenia:

1. Przed rozpoczęciem miareczkowania z biuretą krokową CMA należy określić współczynnik kalibracji w ćwiczeniu kontrolnym. Współczynnik kalibracji jest liczbą kroków silniczka biurety, które musi wykonać aby dodać 1 ml titranta. Współczynnik kalibracji został określony w Ćwiczeniu 0. Kalibracja biurety z silnikiem krokowym.
2. Przygotowanie doświadczenia.  
**UWAGA: Unikać kontaktu substancji chemicznych z oczami i skórą.**
  - Wypłucz właściwe części zestawu doświadczalnego odpowiednim roztworem.
  - Metoda A:  
Napełnij biuretę roztworem zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i umieść biuretę nad zlewką reakcyjną.  
Metoda B:  
Napełnij strzykawkę roztworem zasady sodowej NaOH o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  i umieść w biurecie CMA.
  - Za pomocą pipety odmierz ściśle określoną objętość kwasu o nieznanym stężeniu do zlewki.
  - Ustaw zlewkę na mieszadle magnetycznym i włóż do niej dipol. Jeśli nie masz takiego mieszadła możesz użyć zwykłego mieszadła (lub bagietki).
  - Podłącz czujnik pH do wejścia 1 interfejsu CoachLab II/II+.
  - Podłączyć biuretę krokową do wyjść A1, A2, B1, B2 CoachLaba II/II+.  
Poprawne podłączenie biurety jest opisane na spodzie biurety.
  - Umocuj czujnik pH i umieść jego elektrodę w zlewce tak, by nie miała kontaktu z dipolem mieszadła. Roztwór musi być mieszany podczas miareczkowania. W czasie miareczkowania mostek solny czujnika pH musi być zanurzony w roztworze.
3. Rozpocznij pomiar przez naciśnięcie zielonego przycisku Start. Zaczynij mieszać, a następnie rozpocznij dodawanie roztworu NaOH.

## Problemy i pytania:

- Określ objętość roztworu NaOH dodanego w punkcie równoważnikowym.
- Oblicz ilość moli użytej zasady sodowej NaOH.
- Zapisz równanie reakcji zobojętniania i określ liczbę moli użytego kwasu.
- Znając początkową objętość roztworu kwasu w zlewce oblicz stężenie kwasu.

## Analiza wyników:

Przykładowe obliczenia:

Stężenie NaOH ( $c_{\text{NaOH}}$ ) =  $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Objętość NaOH dodana przed największym wzrostem pH = 10,10 ml

Objętość NaOH dodana po największym wzroście pH = 10,15 ml

Objętość NaOH dodana w punkcie równoważnikowym ( $V_{\text{NaOH}}$ ) = 10,125 ml  
(Ta objętość może być również odczytana bezpośrednio z wykresu miareczkowania przy użyciu *Derivative option* – opcji *Różniczkowanie*)

Liczba moli NaOH =  $c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,01125 = 0,0010125$  mola  
Liczba moli HCl = 1 mol HCl/1 mol NaOH \* 0.0010125 mola

Stężenie HCl ( $c_{\text{HCl}}$ ) = liczba moli HCl/ $V_{\text{HCl}} = 0,0010125 \text{ mol}/0,01 \text{ dm}^3 = 0,10125 \text{ mol}/\text{dm}^3$

### Ćwiczenie Coach 6:

- 2A. Acid-base titration
- 2B. Acid-base titration with the step-motor burette

### Ćwiczenie Coach SPL:

- 01. Zobojętnianie kwasu solnego

## ĆWICZENIE 3. KRZYWA MIARECZKOWANIA MOCNEGO I SŁABEGO KWASU

### Cele nauczania:

- Wyjaśnienie zmian stężenia kilku rodzajów indywidualnych chemicznych w czasie miareczkowania
- Interpretacja wykresów
- Ewaluacja kilku odpowiedzi na pytania postawione w ćwiczeniu 1

### Umiejętności w zakresie posługiwania się TI:

- Operowanie zmiennymi w modelu
- Używanie opcji *Symulacja*
- Zmiana parametrów modelu

### Umiejętności związane ze stosowaniem programu:

- Aktywna obserwacja w czasie wykonywania symulacji
- Analiza danych przy użyciu wykresów

Zastosowana TI:  
pomiary wspomagane komputerowo  
Poziom nauczania:  
17 lat  
Zalecany sposób prowadzenia ćwiczeń:  
ćwiczenia uczniowskie lub pokaz przeprowadzony przez nauczyciela

- Odczytywanie wartości/nachylenia
- Ewaluacja modelu

### Przebieg ćwiczenia:

Symulacja pokazuje w sposób graficzny zmiany stężeń odpowiednich indywidualów chemicznych podczas miareczkowania. Wykresy te posiadają kilka szczególnych cech, które mogą dostarczyć informacji na temat równowag reakcji zachodzących podczas miareczkowania.

### Problemy i pytania dotyczące miareczkowania HCl (mocny kwas) z NaOH (mocna zasada):

- Wykonaj symulacje krzywej używając ustawień początkowych. Wyjaśnij przebieg krzywych  $n\text{HCl}$  i  $n\text{NaOH}$ .
- Krzywa stężenia  $n\text{HCl}$  w czasie jest liniowa zanim osiągnie punkt równoważnikowy. Wyjaśnij dlaczego? Wykres stężenia  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  w funkcji objętości nie jest liniowy przed osiągnięciem punktu równoważnikowego. Jaka jest tego przyczyna?
- Prześledź krzywą pH. Wstaw krzyżyk na wartości  $\text{pH} = 7$ . Opisz równowagę, która jest przyczyną obecności jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Wyjaśnij, dlaczego wygląda to tak jakby nie było w ogóle jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  biorąc pod uwagę krzywą  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .
- Zmień skalę wykresu  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  tak, żeby pokazać, że nawet 0,01 ml przed punktem równoważnikowym, równowaga, o której mowa w pytaniu 3, jeszcze nie została osiągnięta. Co to oznacza dla krzywej pH?
- Zbliżając się do punktu równoważnikowego pH zmienia się gwałtownie. Wyjaśnij, jakie ma to konsekwencje dla przebiegu miareczkowania.
- Wyjaśnij nagłe pojawienie się  $\text{OH}^-$  na wykresie dla stężenia  $[\text{OH}^-]$ .
- Naszkicuj na kartce, jak będą wyglądały krzywe  $n\text{HCl}$ ,  $n\text{NaOH}$ , pH, jeśli zastosujemy bardziej stężony roztwór NaOH np.  $[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ mol/l}$ . Sprawdź swoje przewidywania przez symulację wykresu zmieniając odpowiednio wartość startową.

### Problemy i pytania dotyczące miareczkowania HAc (słaby kwas) i NaOH (mocna zasada):

- Wykonaj symulacje krzywej używając ustawień początkowych. Wyjaśnij przebieg wykresów stężeń  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  i  $[\text{OH}^-]$  w funkcji objętości.
- Porównaj krzywą pH z wykresem miareczkowania mocnego kwasu i mocnej zasady.

- Wyznacz wartość pH w punkcie zobojętnienia kwasu octowego.
- Wyznacz pH w punkcie, w którym została dodana połowa ilości zasady niezbędnej do zobojętnienia kwasu.
- Podaj kilka cech charakterystycznych punktu, o którym jest mowa w pytaniu 4.
- Nachylenie krzywej pH wyrażane jest w jednostkach pH/ml. To mówi, jak bardzo zmienia się pH po dodaniu porcji zasady. Postaraj się przewidzieć punkt na krzywej pH, dla którego zmiana pH po dodaniu zasady jest najmniejsza. Wyznacz ten punkt stosując odpowiednie narzędzia przetwarzania danych.
- Jeśli zostanie dodana połowa ilości zasady niezbędnej do zobojętnienia kwasu, utrzymuje się zależność  $\text{pH} = \text{pKa}$ . Użyj równania Hendersona-Hasselbalcha do wyjaśnienia tego faktu.
- Zmień wartość pKa na -3 i wykonaj symulację. Porównaj krzywe pH i  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  z jedną z krzywych miareczkowania kwasu octowego otrzymanych wcześniej.
- Porównaj również krzywe otrzymane w punkcie 8 z jedną z krzywych przedstawiających miareczkowanie roztworu HCl za pomocą NaOH.

### Analiza wyników:

- Zmiana skali wykresu w celu wykazania, że równowaga wody jest jedynie dostrzegalna bardzo blisko ostrego wzrostu pH.
- Powiększanie i odczytywanie wartości w celu znalezienia związków między kilkoma wykresami.
- Odczyt wartości i porównanie kilku wykresów pokazuje uczniom osobliwe właściwości buforu. Zastosowanie różniczkowania i powiększenia umożliwia odczyt minimalnego nachylenia w obszarze roztworu buforowego na wykresie pH.

### Ćwiczenie Coach 6:

- 3A. Titration curve of a strong acid
- 3B. Titration curve of a weak acid

### Ćwiczenie Coach 5PL:

03. HCl i NaOH (symulacja)
04. kwas octowy i NaOH (symulacja)