

## 6.a. Potenciometrické stanovení disociační konstanty slabé kyseliny



Pro disociační konstantu slabé kyseliny  $HA$  platí

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (1.)$$

kde  $a_{H^+}$ ,  $a_{A^-}$  a  $a_{HA}$  jsou aktivity produktů disociace a nedisociované slabé kyseliny. Matematickou úpravou vztahu (1.) získáme Hendersonovu-Hasselbalchovu rovnici:

$$-\log K_A = pK_A = pH + \log \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \quad (2.)$$

Pro zředěné roztoky do koncentrace nejvýše  $10^{-2} M$  lze aktivity nahradit molaritami  $[HA]$  a  $[A^-]$ .

K určení  $pK_A$  je velmi vhodná potenciometrická titrace umožňující sledovat změnu  $pH$  a z měření určit molaritu disociované a nedisociované formy slabé kyseliny. Titraci provádíme dvěma způsoby, dle toho leží-li hodnota  $pK_A$  v kyselé či zásadité oblasti.

### TITRACE SILNÝM HYDROXIDEM.

$pK_A$  velmi slabé kyseliny  $HA$  (např. kyseliny borité v 1. stupni) můžeme určit z výsledků její titrace silným hydroxidem draselným (je možné eventuelně používat i hydroxid sodný). Při každém přidání silného hydroxidu  $KOH$  k roztoku slabé kyseliny  $HA$  platí zachování elektroneutrálnosti roztoku a zákon zachování hmoty pro anion slabé kyseliny:

$$[A^-] + [OH^-] = [K^+] + [H^+] \quad (3.)$$

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (4.)$$

Draselný kation zůstává při titraci disociován a jeho koncentrace  $[K^+]$  je rovna celkové analytické koncentraci silného hydroxidu  $c_{KOH}$ . Tedy :

$$[A^-] = c_{KOH} + [H^+] - [OH^-] \quad (5.)$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (6.4.) a následnou úpravou dostaneme pro koncentraci nedisociované kyseliny vztah:

$$[HA] = c_{HA} - c_{KOH} - [H^+] + [OH^-] \quad (6.)$$

Takto vypočtené koncentrace  $[A^-]$  a  $[HA]$  dosazujeme Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice.

### TITRACE SOLI SLABÉ KYSELINY SILNOU KYSELINOU.

Disociační konstantu slabé kyseliny  $HA$  (například kyseliny octové) můžeme stanovit titrací její soli se silnou bází  $KA$  (octan sodný či draselný) silnou kyselinou  $HX$  (např.  $HCl$ ).

V roztoku platí bilance elektroneutrálnosti a zákon zachování hmoty pro anion slabé kyseliny:

$$[A^-] + [OH^-] + [X^-] = [K^+] + [H^+] \quad (7.)$$

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \quad (8.)$$

Sůl  $KA$  je úplně disociována, takže je koncentrace  $[K^+]$  během titrace vždy rovna celkové analytické koncentraci soli  $c_{KA}$ . Ze stejného důvodu i koncentrace aniontu silné kyseliny

$[X^-]$  je rovna celkové analytické koncentraci silné kyseliny  $c_{HX}$ . Nahradíme-li koncentrace  $[K^+]$  a  $[X^-]$  analytickými koncentracemi ve vztahu (7.) získáme :

$$[A^-] = c_{KA} + [H^+] - [OH^-] - c_{HCl} \quad (9.)$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (9.) a následnou úpravou dostaneme:

$$[HA] = c_{HCl} + [OH^-] - [H^+] \quad (10.)$$



Jsou-li ve vztazích (5.) (6.) , (9.) nebo (10.) koncentrace  $[H^+]$  nebo  $[OH^-]$  ve srovnání s analytickými koncentracemi řádově nižší je možné je při výpočtu zanedbat.



**ÚKOL:** Stanovte  $pK_a$  kyseliny octové a  $pK_a$  kyseliny borité do prvního stupně.



**POTŘEBY:**  $pH$ -metr, kombinovaná elektroda (skleněná / argentchloridová), navažovací lodička, pipeta (20ml), 2 dělené pipety (10ml, 1ml), 3 kádinky (100ml), pufrý ke kalibraci skleněné elektrody (pH 4, 7, 9), 0,1M KOH nebo NaOH, 0,1M HCl, kyselina boritá, octan sodný, 3 plastové kelímky (100ml), 1 byreta na louh (10ml), 1 byreta na kyselinu (10ml).



**POSTUP:** Seznámíme se s obsluhou  $pH$  – metru dle přiloženého návodu, zapneme jej do sítě a připravíme si k měření kombinovanou elektrodu.

- Pomocí dvou pufrů o známém  $pH$  zkalibrujeme  $pH$  – metr.  $pH$  kalibračních pufrů volíme v okolí předpokládaného  $pK_a$ . Při stanovení  $pK_a$  kyseliny borité použijeme pufrý o  $pH$  7 a 9, v případě stanovení  $pK_a$  kyseliny octové pufrý o  $pH$  7 a 4. Pufrý vracíme zpět do lahví.
- Odvážíme s maximální přesností  $5 \cdot 10^{-4}$  molu kyseliny borité (resp. octanu sodného). Navážku rozpustíme v 47,5 ml destilované vody.
- Titrujeme titračním roztokem 0,1M KOH (resp. 0,1M HCl) přesné koncentrace po 0,5ml až do 5ml. Po každém přidavku se změní poměr koncentrace disociované a nedisociované formy kyseliny. Po ustavení rovnováhy zaznamenáme hodnotu  $pH$ .



Kombinovaná elektroda je tvořena skleněnou elektrodou tj. pracujeme opatrně, abychom křehkou skleněnou membránu nerozbili.











**PROTOKOL: Tabulka 1:** obsahující objem přidaného činidla, naměřené hodnoty  $pH$ ,

koncentrace:  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , výraz  $\log \frac{[HA]}{[A^-]}$  a  $pK_{A'}$ , střední hodnota  $pK_A$

a její pravděpodobná chyba. **Dále:** porovnání vyhodnocené hodnoty  $pK_A$  s tabelovanou hodnotou.

## ORIENTAČNÍ ZNAČKY:

---

	Úvod k skupině laboratorních úloh
	Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy
	Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)
	Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy
	Důležitá informace nebo upozornění
	Pracovní postup
	Způsob vyhodnocení
	Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)

---