

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)
