

## 6. Chemické rovnováhy

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



Pro disociační konstantu slabé kyseliny  $HA$  platí

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (1.1.)$$

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

$$-\log K_A = pK_A = pH + \log \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \quad (1.2.)$$

Pro zředěné roztoky do koncentrace nejvýše  $10^{-2} M$  lze aktivity nahradit molaritami  $a_{HA} = [HA]$  a  $a_{A^-} = [A^-]$ . K určení  $pK_A$  je pak velmi vhodná titrace silnou kyselinou 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 SLABÉ KYSELINY 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 eventuálně používat i hydroxid sodný).

Při každém přidání silného hydroxidu  $KOH$  k roztoku slabé kyseliny  $HA$  platí zachování elektroneutality roztoku a zákon zachování hmoty pro anion slabé kyseliny:

$$[A^-] + [OH^-] = [K^+] + [H^+] \quad (1.3.)$$

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] \quad (1.4.)$$

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

$$[A^-] = c_{KOH} + [H^+] - [OH^-] \quad (1.5.)$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice (1.4.) a následnou úpravou dostaneme pro koncentraci nedisociované kyseliny vztah:

$$[HA] = c_{HA} - c_{KOH} - [H^+] + [OH^-] \quad (1.6.)$$

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 elektroneutality a zákon zachování hmoty pro anion slabé kyseliny:

$$[A^-] + [OH^-] + [X^-] = [K^+] + [H^+] \quad (1.7.)$$

$$c_{KA} = [A^-] + [HA] \quad (1.8.)$$

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 ve vztahu (1.7.) koncentrace  $[K^+]$  a  $[X^-]$  analytickými koncentracemi. získáme:

$$[A^-] = c_{KA} + [H^+] - [OH^-] - c_{HX} \quad (1.9.)$$

Dosažením tohoto vztahu do rovnice (1.8.) a následnou úpravou dostaneme:

$$[HA] = c_{HCl} + [OH^-] - [H^+] \quad (1.10.)$$

Takto vypočtené koncentrace  $[A^-]$  a  $[HA]$  opět použijeme do Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice.



Jsou-li ve vztazích (1.5.), (1.6.), (1.9.) nebo (1.10.) 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. Porovnejte výsledek s tabelovanými hodnotami.



**Potřeby:** automatický titrátor s detekcí  $pH$ , navažovací lodička, 2 odměrné baňky (50ml), 0,1M KOH nebo NaOH, 0,1M HCl, kyselina boritá, octan sodný, titrační kádinka (100ml).



**Postup:** Seznámíme se s obsluhou automatické byrety a měřením  $pH$ , zapneme přístroj a byretu připravíme k měření. Ověříme měření  $pH$  kalibračními roztoky (pufry).

- Odvážíme s maximální přesností  $5 \cdot 10^{-4}$  molu kyseliny borité (resp. octanu sodného). Navážku převedeme do 50 ml odměrné baňky a rozpustíme v destilované vodě. Slijeme do suché titrační kádinky.
- 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 ustálení zaznamenáme hodnotu  $pH$ .



**Protokol:** Pro obě měřené látky: navážka, **TABULKA 1:** v sloupcích objem přidaného činidla, celkový objem, analytická koncentrace kyseliny borité (resp. octanu sodného), naměřené hodnoty  $pH$ , koncentrace:  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , výraz  $\log \frac{[HA]}{[A^-]}$  a  $pH$  s použitím vztahu (1.2.). Spočítáme střední hodnotu  $pK_a$  a její chybu.