

6.

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 elektroneutrálnosti 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 přídávku 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.