

Potenciometrické stanovení disociační konstanty

TEORIE

Elektrolytická disociace kyseliny HA ve vodě vede k ustavení disociační rovnováhy: $HA + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$, kterou lze charakterizovat disociační konstantou K . Pro zředěné roztoky lze aktivity nahradit rovnovážnými koncentracemi.

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \cong \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Vztah lze dále upravit do podoby Henderson-Hasselbachovy rovnice:

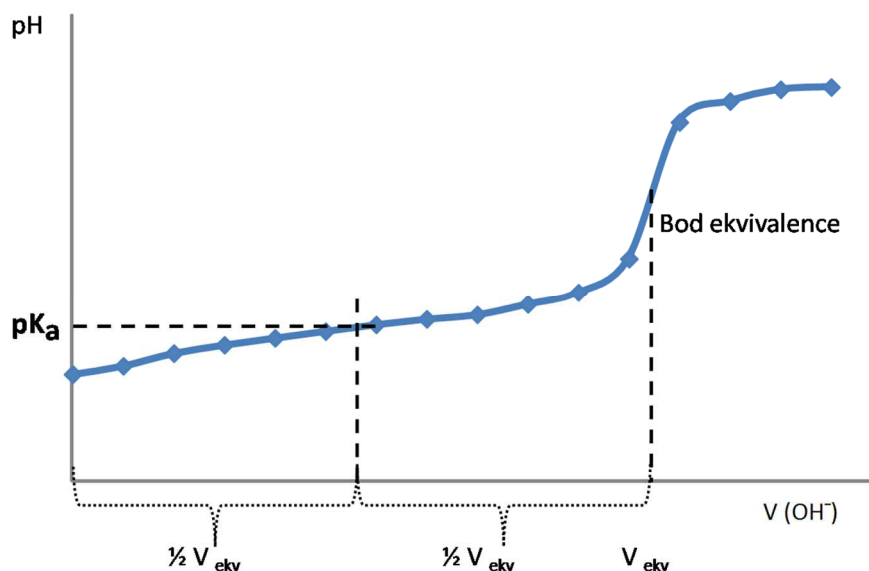
$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Pokud jsou koncentrace disociované a nedisociované formy stejné, jejich podíl se rovná jedné a logaritmus je roven 0. Toho dosáhneme v případě polovičního přídavku hydroxidu nutného k neutralizaci kyseliny, tj. polovina přídavku pro dosažení bodu ekvivalence. Disociační konstanta tedy charakterizuje sílu kyselin a zásad a vyjadřuje pH v roztoku s 50 % disociované formy.

Disociační konstanta kyseliny se často uvádí ve formě záporného dekadického logaritmu, čili pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

Titrační křivka slabé kyseliny a ukázka zjištění pK_a :



Hodnoty pH budeme měřit potenciometricky skleněnou elektrodou, která vytváří s referenční elektrodou článek, jehož napětí ΔE je definováno jako:

$$\Delta E = E_{skl}^0 + b \cdot \log a_{H^+} - E_{ref}$$

Konstanta b se mění mírně s teplotou. Hodnota E_{ref} závisí na použité elektrodě.

Ve cvičení se používá kombinovaná skleněná elektroda. Použitý pH metr převádí elektromotorické napětí přímo na hodnoty pH.

Tabulková hodnota disociační konstanty ve formě záporného dekadického logaritmu pro kyselinu octovou je $pK_a = 4,76$.

ÚKOL

- Stanovte pK_a kyseliny octové její titrací hydroxidem sodným.

POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

- Magnetická míchačka; míchadlo; pH metr; 2× kádinka; nálevka; byreta; stojan; odměrný válec; 0,01M CH_3COOH ; 0,1M $NaOH$.

POSTUP

- Do čisté kádinky nalijeme 100 ml roztoku kyseliny octové. Kádinku umístíme na míchačku, vložíme magnetické míchadlo a zapneme míchání. Vysuneme nástavec s kombinovanou skleněnou elektrodou z kádinky s destilovanou vodou a elektrodu umístěnou v nástavci opatrně vložíme do kádinky s roztokem kyseliny octové. Dbáme na to, aby nedocházelo ke kontaktu elektrody s míchadlem! Elektroda má být ponořena přibližně do půlky roztoku.
- Vyčkáme, až se ustálí hodnota pH na displeji přístroje, a zaznamenáme ji. Z byrety přidáváme po 1 ml 0,1M $NaOH$ až do objemu 15 ml. Po každém přidání hydroxidu vyčkáme, až se hodnota pH na displeji ustálí, a pak ji odečteme. Titraci provedeme 3×.
- Po skončení měření vložíme nástavec s kombinovanou skleněnou elektrodou zpět do kádinky s destilovanou vodou. Tím se elektroda omyje.

PROTOKOL

- Tabulka naměřených hodnot pH pro jednotlivé přídavky hydroxidu; vypočítané průměrné hodnoty.
- Graf závislosti průměrných hodnot pH na objemu přidaného hydroxidu. Odečtená hodnota pK_a a srovnání s tabulkovou hodnotou.

Kapacita pufru

TEORIE

Pufry jsou roztoky, které zajišťují konstantní hodnotu pH prostředí. Odolávají přídávám silné kyseliny a silné báze bez zřetelné změny pH. Chemická podstata tlumivého účinku spočívá ve schopnosti roztoku pufru vázat přidané ionty. Pufry mají významnou roli v biologických soustavách, kde pomáhají udržovat konstantní pH. Příkladem může být fosfátový pufr v lidském organismu, kde se uplatňuje zejména při udržení pH v intracelulárním prostoru a moči.

Obecně disociační konstanta v případě pufru slabé kyseliny a její soli:

$$K_a = \frac{[H^+]_r [A^-]_r}{[HA]_r}$$

Protože slabá kyselina je prakticky nedisociovaná, odpovídá její koncentrace nedisociované formě $[HA]_r \approx c_a$. Naopak sůl je prakticky disociovaná, proto odpovídá její koncentrace ionizované formě $[A^-]_r \approx c_s$. Vyjádřením $[H^+]_r$ z výše uvedeného vztahu tedy dostaneme:

$$[H^+]_r = K_a \frac{c_a}{c_s}$$

Přídavkem iontů H^+ se jejich koncentrace změní málo, protože se spojí s A^- na nedisociovanou HA tak, že poměr definovaný disociační konstantou zůstává zachován. V případě přídavku OH^- se doplní H^+ ionty disociací HA.

Zlogaritmování vztahu dostaneme Henderson-Hasselbachovu rovnici:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_a}{c_s}$$

Důležitou vlastností pufru je **tlumící schopnost**, která je vyjádřena tzv. **kapacitou pufru β** .

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta pH}$$

Ta udává, kolik je třeba přidat molů H^+ , nebo OH^- , aby se změnilo pH v 1 dm³ roztoku o jednotku.

Hodnoty pH budeme měřit potenciometricky skleněnou elektrodou, která vytváří s referenční elektrodou článek, jehož napětí ΔE je definováno jako:

$$\Delta E = E_{skl}^0 + b \cdot \log a_{H^+} - E_{ref}$$

Konstanta b se mění mírně s teplotou. Hodnota E_{ref} závisí na použité elektrodě.

Ve cvičení se používá kombinovaná skleněná elektroda. Použitý pH metr převádí elektromotorické napětí přímo na hodnoty pH.

ÚKOL

- Stanovte kapacitu fosforečnanového pufru jeho titrací kyselinou chlorovodíkovou a hydroxidem sodným.

POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

- Magnetická míchačka; míchadlo; pH metr; 2× kádinka; 2× nálevka; 2× byreta; 2× stojan; odměrný válec; fosforečnanový pufr; 0,3M HCl; 0,3M NaOH.

POSTUP

- Do čisté kádinky nalijeme 150 ml fosforečnanového pufru ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$). Kádinku umístíme na míchačku, vložíme magnetické míchadlo a zapneme míchání na 1/3 otáček. Vysuneme nástavec s kombinovanou skleněnou elektrodou a čidlem teploměru z kádinky s destilovanou vodou a elektrodu a teplotní čidlo umístěné v nástavci opatrně vložíme do kádinky s pufrům. Dbáme na to, aby nedocházelo ke kontaktu elektrody s míchadlem! Elektroda má být ponořena přibližně do půlky roztoku, tak aby skleněná frita (tečka) na skleněném těle elektrody byla pod hladinou.
- Vyčkáme, až se ustálí hodnota pH na displeji přístroje, a zaznamenáme ji. Z byrety přidáváme po 2 ml 0,3M HCl až do objemu 18 ml. Po každém přidání kyseliny vyčkáme, až se hodnota pH na displeji ustálí, a pak ji odečteme. Titraci provedeme 2×.
- Tentýž postup opakujeme pro titraci 0,3M NaOH.
- Po skončení měření vložíme nástavec s kombinovanou skleněnou elektrodou zpět do kádinky s destilovanou vodou. Tím se elektroda omyje.

PROTOKOL

- Tabulka pro jednotlivé přídavky kyseliny/hydroxidu (viz vzor).
- Graf závislosti ΔpH na c , přičemž hodnoty koncentrace patřící kyselině vynásobte konstantou -1 .
- Stanovení kapacity pufru ze směrnice lineární regrese.

vzor

V (ml)	0,3M HCl					0,3M NaOH				
	pH	pH	prům. pH	c	ΔpH	pH	pH	prům. pH	c	ΔpH
0				0	0				0	0
2										
...										

- c je koncentrace kyseliny/hydroxidu v kádince s pufrům po každém přidavku z byrety:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_p},$$

kde c_0 je koncentrace přidávané látky HCl/NaOH, V_0 je objem přidavku HCl/NaOH, V_p je počáteční objem pufru.

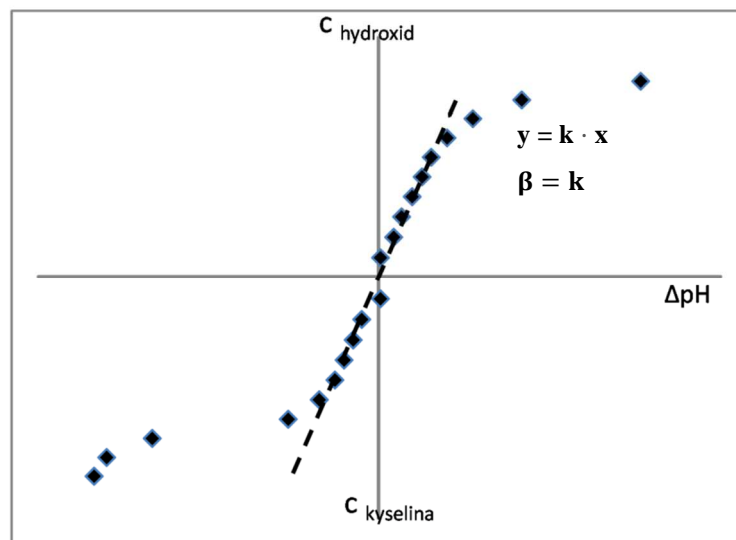
Například po přidavku 2 ml HCl je koncentrace HCl v kádince:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_p} = \frac{0,3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3} + 150 \cdot 10^{-3}} \doteq 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- ΔpH je změna pH vůči počátečnímu stavu (tedy hodnotě pH pro nulový přidavek HCl/NaOH)
- kapacitu pufru můžeme zjistit ze směrnice přímky pro závislost koncentrace na změně pH, jak lze odvodit ze vztahu:

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}} \rightarrow \Delta c = \beta \cdot \Delta \text{pH}$$

- zjištění kapacity pufru ze směrnice přímky k :



- směrnice je charakteristika lineární závislosti a její hodnota odpovídá kapacitě pufru, proto vedeme přímku pouze těmi body, které mají lineární závislost, viz obrázek.