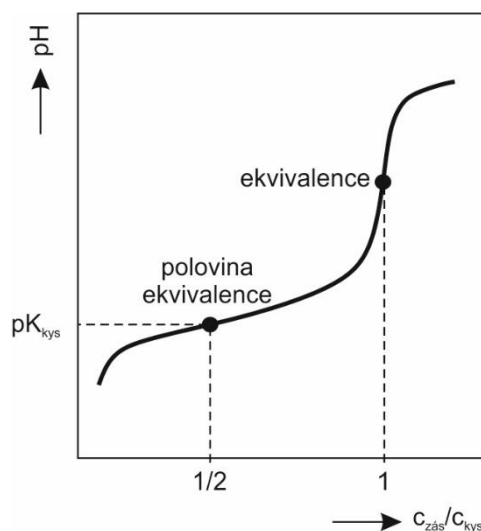


9. A) PUFRAČNÍ KAPACITA

Volbou koncentračního poměru slabé kyseliny a její soli, resp. slabé zásady a její soli, lze připravit roztok o definovaném pH, které lze v určitém rozmezí měnit. Kromě toho mají tyto roztoky ještě tu vlastnost, že tlumí výkyvy pH způsobené přidáním malých množství silných kyselin nebo zásad. Tyto roztoky se nazývají pufrý (nebo též ústoje, tlumivé roztoky). Pufrý mají široké pole použití a jsou nepostradatelné všude tam, kde chceme udržet určitou stálou hodnotu pH během reakcí, při nichž se uvolňují nebo spotřebovávají hydroxoniové či hydroxidové ionty. Výraz pro disociační konstantu slabé kyseliny můžeme psát ve tvaru, nazývaném Hendersonova-Hasselbalchova rovnice:

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \right) \quad (9.1)$$



Obr. 9-1 Závislost pH pufru na jeho složení (titrační křivka).

Místo toho, abychom žádanou hodnotu poměru c_{A^-}/c_{HA} nastavili smícháním kyseliny a soli, můžeme vyjít ze slabé kyseliny o celkové koncentraci $c_T = c_{HA} + c_{A^-}$, k níž přidáme silnou zásadu tak, aby její koncentrace a zároveň prakticky koncentrace vzniklé soli byla c_{A^-} takže $c_{HA} = c_T - c_{A^-}$ a rovnice (9.1) přejde na tvar

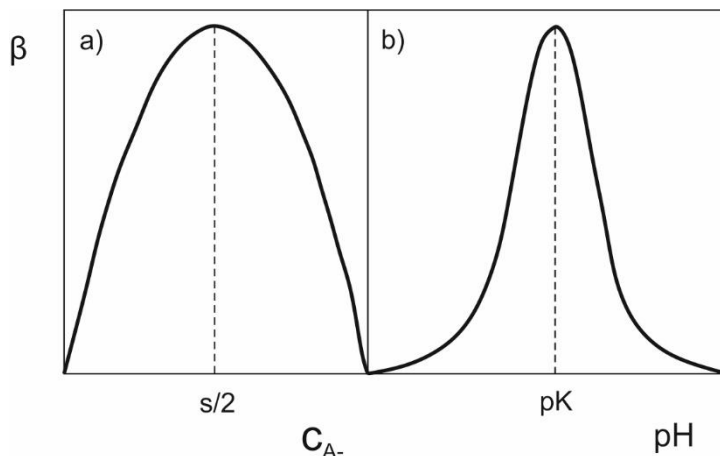
$$\text{pK}'_A = \text{pH} - \log \frac{c_{A^-}}{c_T - c_{A^-}} \quad (9.2).$$

Závislost pH pufru na jeho složení je znázorněna na Obr. 9-1. Z tohoto obrázku je patrné, že v okolí $\text{pH} = \text{pK}_A$ odpovídá velké změně c_{A^-} malá změna pH. V okolí tohoto bodu je schopnost pufru udržovat konstantní hodnotu pH největší. Účinnost pufru vyjadřujeme směrnicí tečny ke

křivce $c_{A^-} = f(\text{pH})$ v bodě, odpovídajícím danému složení. Tuto veličinu nazýváme puфраční kapacita a označujeme ji β . Puфраční kapacita tedy je $\beta = dc_{A^-}/d\text{pH}$. Derivací rovnice (9.2) určíme, že

$$\beta = \ln(10)c_{A^-}(1 - c_{A^-}/c_T) \quad (9.3).$$

Závislost β na c_{A^-} a na pH je pro puфr obsahující slabou kyselinu zobrazen na Obr. 9-2.



Obr. 9-2 Závislost puфраční kapacity na a) koncentraci soli c_{A^-} . b) pH pufru

Z podmínky maxima $d\beta/db = \ln(10)(1 - 2c_{A^-}/c_T) = 0$ plyne, že při dosažení maximální puфраční kapacity β_{max} je $c_{A^-} = c_T/2$, což odpovídá $\text{pH}(\beta_{\text{max}}) = \text{p}K_A$. Maxima kapacity pufru je tedy dosaženo, jestliže výchozí slabá kyselina je z jedné poloviny ztitrována silnou zásadou a pH v maximu je rovno $\text{p}K_A$. Z tohoto rovněž plyne, proč se pro výpočet $\text{p}K_A$ slabé kyseliny z potenciometrických dat volí hodnoty z oblasti okolo polovičního bodu ekvivalence, tedy tam, kde má roztok největší puфраční kapacitu, a ne ze strmých částí titrační křivky, kde puфраční kapacita rychle klesá. Jakmile je poměr c_{A^-}/c_{HA} příliš blízký 0 nebo ∞ , ztrácí puфr svou puфраční schopnost a hodnoty $\text{p}K'$ počítané z této oblasti křivky již neodpovídají skutečné hodnotě $\text{p}K_A$.

Úkol: Určete puфраční kapacitu acetátového pufru.

Experimentální vybavení: pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní puфry, byreta, elektromagnetická míchačka, kádinky, 1M-NaOH, 0,1M-CH₃COOH, pipety.

Pracovní postup: Nejdříve si pomocí standardních pufru nakalibrujeme pH-metr. Do kádinky si odpipetujeme 100 cm³ 0,1M-CH₃COOH a po 1 cm³ titrujeme roztokem NaOH. Po každém přidavku roztokem zapnutím elektromagnetické míchačky zamícháme a po jejím vypnutí změříme pH roztoku.

Vyhodnocení: Do tabulky Tabulka 9-1 zapíšeme spotřebu NaOH, jí odpovídající skutečnou koncentraci c_{A^-} (viz dále), změřené pH a pufrční kapacitu β , vypočítanou podle vztahu (9.3) Do vztahu (9.3) je nutno dosazovat první hodnotu c_{A^-} skutečnou, tj. korigovanou na zvětšující se objem roztoku, protože se přidával roztok NaOH: $c_{A^-} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / (V_{o,HA} + V_{NaOH})$. Ve vztahu (9.2). a ve zlomku rovnice (9.3) je pak třeba obdobně korigovat i c_T (!). Protože se ale korekce vykrátí, je možné ji neprovádět a c_{A^-} počítat (vlastně nesprávně) ze vztahu $c_{A^-} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} / V_{o,HA}$, aby odečtení od c_T bylo korektní. Závislosti $\beta = f(c_{A^-})$ a $\beta = f(pH)$ znázorníme rovněž graficky.

Tabulka 9-1 Hodnoty pH při titraci kyseliny pro stanovení pufrční kapacity pufru

V_{NaOH}/ml	pH	$c_{A^-}/mol.dm^{-3}$	$\beta/mol.dm^{-3}$
.....			
.....			