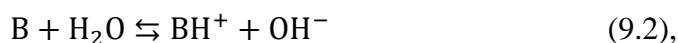
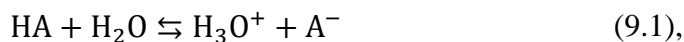


## 9. B) POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU

Disociační konstanty kyselin a zásad jsou definovány vztahy (9.3) a (9.4), popisující disociační rovnováhy v systému slabý elektrolyt rozpouštědlo



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} \quad (9.3),$$

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}} \quad (9.4).$$

U zředěných roztoků přibližně platí pro aktivitu  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  a aktivitu hydroxidových iontů  $a_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-}$ , stejně tak pro aktivity dalších iontů:  $a_{\text{A}^-} = c_{\text{A}^-}$  resp.  $a_{\text{BH}^+} = c_{\text{BH}^+}$ . Nedisociovaná forma HA resp. B nenes náboj a proto její aktivní koeficient bude stejně jako u neelektrolytů přibližně roven jedné i v koncentrovanějších roztocích. Při stanovení disociačních konstant slabých kyselin či zásad se nejčastěji vychází z Hendersonovy - Hasselbalchovy rovnice, která má pro roztok slabé kyseliny tvar:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log(c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}) \quad (9.5),$$

kde  $\text{p}K_A$  je zdánlivá (koncentrační) disociační konstanta slabé kyseliny,  $c_{\text{A}^-}$  a  $c_{\text{HA}}$  jsou rovnovážné koncentrace disociované a nedisociované formy slabé kyseliny v roztoku.

Přidáme-li k roztoku slabé kyseliny silnou zásadu, bude množství vzniklé soli v roztoku totožné s množstvím přidané zásady. Vzhledem k nízkému stupni disociace slabé kyseliny lze aproximativně předpokládat, že koncentrace disociované formy kyseliny bude prakticky rovna koncentraci soli. Rovnovážné množství nedisociované slabé kyseliny bude pak přibližně rovno počátečnímu množství slabé kyseliny v roztoku  $c_T$ , zmenšenému o množství vzniklé soli:

$$c_{\text{HA}} = c_T - c_{\text{A}^-} \quad (9.6).$$

Disociační konstantu slabé kyseliny lze pak vyjádřit ze vztahu (9.5):

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_T - c_{\text{A}^-}} \quad (9.7).$$

Změříme-li odpovídající pH, jsou známy všechny veličiny v rovnici (9.7) pro výpočet pK. Je-li kyselina ztitrována z poloviny, potom  $c_{\text{A}^-} = c_{\text{HA}} = c_T/2$  a  $\text{p}K' = \text{pH}$ . Obdobným postupem lze

získat výraz pro určení disociační konstanty slabé zásady na základě její neutralizace silnou kyselinou.

Disociační konstanta je charakteristickou veličinou slabého elektrolytu a kromě závislosti na teplotě závisí rovněž na prostředí (vlastnostech rozpouštědla). Z tohoto důvodu elektrolyty chovající se jako silné v jednom rozpouštědle, mohou se v jiném chovat jako elektrolyty slabé a naopak.

**Úkol:** Na základě metody potenciometrického měření titračních křivek určete disociační konstantu kyseliny trihydrogenfosforečné a kyseliny benzoové ve vodě.

**Experimentální vybavení:** pH-metr, skleněná a kalomelová elektroda, standardní pufrů ke kalibraci pH-metru, 0,1M-NaOH, 1M-NaOH, 0,01 M roztok kyseliny benzoové a 0,1 M roztok kyseliny trihydrogenfosforečné, elektromagnetická míchačka, byreta, kádinky, pipety.

**Pracovní postup:** Pomocí pufrů o známém pH nakalibrujeme pH-metr. Do kádinek si odpipetujeme 50 cm<sup>3</sup> kyseliny benzoové resp. trihydrogenfosforečné, postavíme na elektromagnetickou míchačku a titrujeme po 0,2 cm<sup>3</sup>, v okolí bodu ekvivalence (kdy je dosaženo bodu ekvivalence, je nutné si dopředu vypočítat) po 0,1 cm<sup>3</sup> 0,1M-NaOH resp. 1M-NaOH, po každém přidavku hydroxidu zamícháme a po vypnutí míchačky změříme pH. Pro určení horního plata křivky postačí 3 – 4 hodnoty po 0,5 cm<sup>3</sup> hydroxidu. Měření provedeme 2x.

**Vyhodnocení:** Do tabulky zapíšeme spotřeby hydroxidu, z nich vypočítané poměry koncentrací  $c_{A^-}/c_{HA}$  (korekci na rostoucí objem není třeba provádět, neboť se vykrátí) a příslušná změřená pH. Protože předpokládáme, že pH je měřeno s větší nepřesností než objem NaOH, vyčíslíme  $pK'$  ze vztahu (9.7) pro každé měření zvlášť a vypočítáme aritmetický průměr  $pK'$  a směrodatnou odchylku. Graficky znázorníme závislost pH na přidaném objemu NaOH.