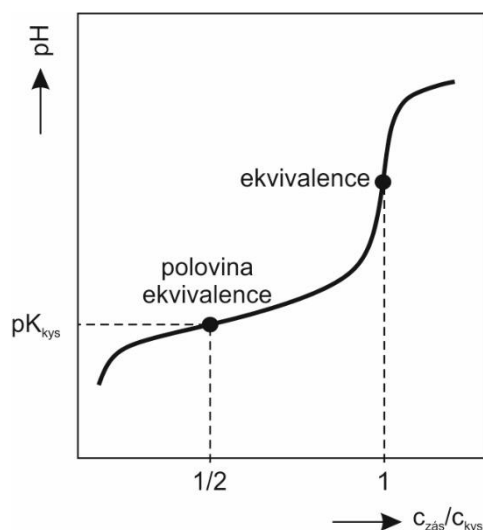


9 a) PUFRAČNÍ KAPACITA

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:

$$pH = pK_A + \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (\text{IX-1})$$



Obr. IX-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

$$c_T = c_{HA} + c_{A^-} \quad (\text{IX-1a})$$

k níž přidáme silnou zásadu tak, aby její koncentrace a zároveň prakticky koncentrace vzniklé soli byla c_{A^-} takže

$$c_{HA} = c_T - c_{A^-} \quad (\text{IX-1b})$$

a rovnice (IX-1) přejde na tvar

$$pK_A = pH - \log \frac{c_{A^-}}{c_T - c_{A^-}} \quad (\text{IX-2}).$$

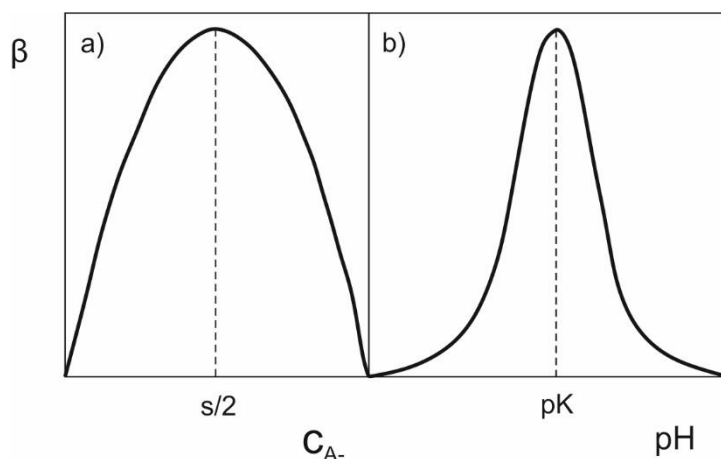
Závislost pH pufru na jeho složení je znázorněna na Obr. IX-1. Z tohoto obrázku je patrné, že v okolí $pH = pK_A$ odpovídá velké změně c_{A^-} malá změna pH. V okolí tohoto bodu je schopnost pufru udržovat konstantní hodnotu pH největší. Účinnost pufru vyjadřujeme směrnici tečny ke křivce $c_{A^-} = f(pH)$ v bodě, odpovídajícím danému složení. Tuto veličinu nazýváme *pufrační kapacita* a označujeme ji β . Pufrační kapacita tedy je

$$\beta = \frac{dc_A}{d pH} \quad (\text{IX-3a})$$

Derivací rovnice (IX-2) určíme, že

$$\beta = \ln(10) \cdot c_{A^-} \cdot \left(1 - \frac{c_{A^-}}{c_T}\right) \quad (\text{IX-3b})$$

Závislost β na c_{A^-} a na pH je pro pufr obsahující slabou kyselinu zobrazena na Obr. IX-2.



Obr. IX-2: Závislost pufrační kapacity na a) koncentraci soli c_{A^-} b) pH pufru

Z podmínky maxima

$$\frac{d\beta}{db} = \ln(10) \cdot \left(1 - \frac{2c_{A^-}}{c_T}\right) = 0 \quad (\text{IX-4})$$

plyne, že při dosažení maximální pufrační kapacity β_{max} je

$$c_{A^-} = \frac{c_T}{2} \quad (\text{IX-4a})$$

což odpovídá $pH(\beta_{max}) = pK_A$. Maxima kapacity pufru je tedy dosaženo, jestliže výchozí slabá kyselina je z jedné poloviny ztitrována silnou zásadou a pH v maximu je rovno pK_A . Z tohoto rovněž plyne, proč se pro výpočet pK_A slabé kyseliny z potenciometrických dat volí hodnoty z oblasti okolo polovičního bodu ekvivalence, tedy tam, kde má roztok největší pufrací kapacitu, a ne ze strmých částí titrační křivky, kde pufrací kapacita rychle klesá. Jakmile je poměr $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$ příliš blízký 0 nebo ∞ , ztrácí pufr svou pufrací schopnost a hodnoty pK počítané z této oblasti křivky již neodpovídají skutečné hodnotě pK_A .

Úkol: Určete pufrací kapacitu acetátového pufru

Experimentální vybavení:

- roztok CH_3COOH ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- roztok $NaOH$ ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- pufr pH 4
- pufr pH 7
- pH-metr s ISE elektrodou
- 4 kádinky o objemu 50, 100, 150 cm^3
- pipeta 100 cm^3 a pipetovací balonek
- elektromagnetická míchačka s
míchadlem
- byreta s nálevkou

Pracovní postup: Nejdříve si pomocí standardních pufrů nakalibrujeme pH-metr (bývá už zkontrolováno paní laborantkou). Do kádinky (vysoká; o objemu 150 cm^3) si napipetujeme 100 cm^3 0,1M- CH_3COOH , byretu naplníme roztokem 1M- $NaOH$ a dolní meniskus hladiny nastavíme na „0“. Kádinku postavíme na elektromagnetickou míchačku pod byretu, vložíme míchadlo a opatrně ponoříme elektrodu pH-metru do roztoku tak, aby zůstal dostatek volného prostoru ($\approx 2 \text{ cm}$ ode dna kádinky), aby při míchání míchadlo nenaráželo do elektrody. Po zanoření elektrody do roztoku pustíme míchačku, promícháme roztok, vypneme míchačku a změříme hodnotu pH. Potom opět zapneme míchačku, přidáme 1 cm^3 roztoku 1M- $NaOH$ z byrety. Po každém přidavku titračního činidla zamícháme roztokem a změříme pH roztoku. Hodnoty pH si pečlivě zapisujeme do předem nachystané tabulky.

Tabulka IX-1: Stanovení pufrční kapacity acetátového pufru

V_{NaOH} [cm ⁻³]	pH	c_{A^-} [mol · dm ⁻³]	$\frac{c_{A^-}}{c_T}$	β
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				

Vyhodnocení:

- Do tabulky (Tabulka IX-1) zapíšeme spotřeby 1M-NaOH a změřené hodnoty pH
- Vypočítáme koncentraci vzniklé soli c_{A^-} (kolik přidáme hydroxidu ke kyselině, tolik vznikne soli)
 - Např. přidavek **2 ml 1 M-NaOH** ke **100 ml 0,1 M-CH₃COOH**, celkový objem v kádince pod byretou je tedy **100 + 2 = 102 ml** (pamatujme na to, že objem v kádince se zvětšuje)

$$c_{A^-} = \frac{n_{A^-}}{V_{celk.}}$$

$$c_{A^-} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{CH_3COOH} + V_{NaOH}}$$

$$c_{A^-} = \frac{1 \cdot 0,002}{0,1 + 0,002} = 0,0196 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

- Vypočítáme poměr $\frac{c_{A^-}}{c_T}$ (např. opět pro přidavek **2 ml 1M-NaOH**)

$$\frac{c_{A^-}}{c_T} = \frac{n_{A^-}/V_{celk.}}{n_T/V_{celk.}}$$

Celkový objem se nám ve zlomku vykrátí a dostaneme

$$\frac{c_{A^-}}{c_T} \approx \frac{n_{A^-}}{n_T}$$

$$\frac{c_{A^-}}{c_T} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{c_{CH_3COOH} \cdot V_{CH_3COOH}}$$

$$\frac{c_{A^-}}{c_T} = \frac{1 \cdot 0,002}{0,1 \cdot 0,1} = \frac{0,002}{0,01}$$

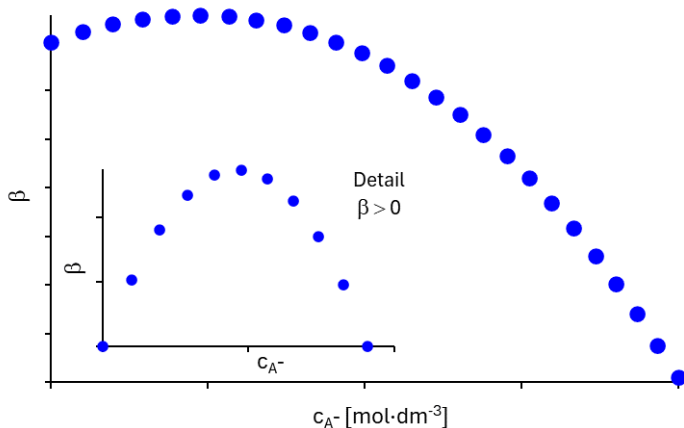
- Nakonec vypočítáme pufrační kapacitu pomocí rovnice (IX-3b)

$$\beta = \ln(10) \cdot c_{A^-} \cdot \left(1 - \frac{c_{A^-}}{c_T}\right) \quad (\text{IX-3b})$$

$$\beta = 2,303 \cdot 0,0196 \cdot \left(1 - \frac{0,002}{0,01}\right)$$

$$\beta = 2,303 \cdot 0,0196 \cdot (1 - 0,2) = 0,036$$

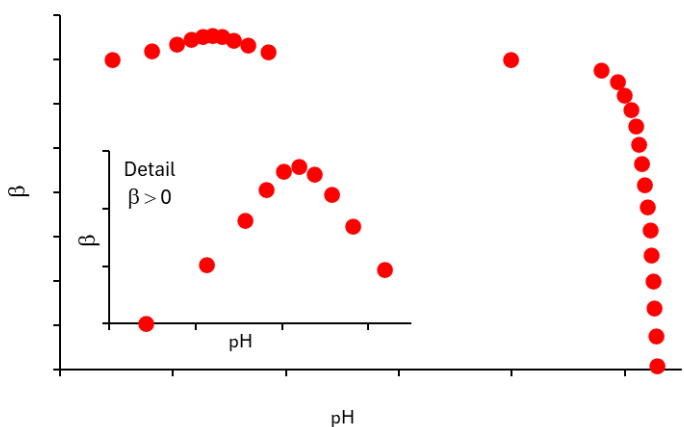
- Sestrojíme graf závislosti $\beta = f(c_{A^-})$



- β (závisle proměnná) → osa y
- c_{A^-} [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

Graf IX-1: Závislost $\beta = f(c_{A^-})$ acetátového pufru

- Sestrojíme graf závislosti $\beta = f(\text{pH})$



- β (závisle proměnná) → osa y
- **pH** (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

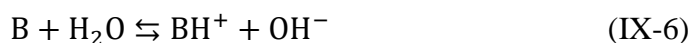
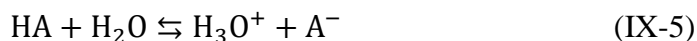
Graf IX-2: Závislost $\beta = f(\text{pH})$ acetátového pufru

• Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:

- co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
- kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a grafické závislosti (např. Graf 1 atd.)
- uveďte, při jakém přidavku titračního činidla a při jakém pH je pufrací kapacita maximální a jaká je maximální hodnota β
- pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti

9 b) POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU

Disociační konstanty kyselin a zásad jsou definovány vztahy **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, popisující disociační rovnováhy v systému slabý elektrolyt rozpouštědlo



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}} \quad (\text{IX-7})$$

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{BH}^+}}{a_{\text{B}}} \quad (\text{IX-8})$$

U zředěných roztoků přibližně platí pro aktivitu H_3O^+ 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 Henderson - Hasselbalchovy rovnice, která má pro roztok slabé kyseliny tvar:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}\right) \quad (\text{IX-9})$$

kde $\text{p}K_A$ je zdánlivá (koncentrační) disociační konstanta slabé kyseliny, c_{A^-} a c_{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:

$$c_{\text{HA}} = c_T - c_{\text{A}^-} \quad (\text{IX-10})$$

Disociační konstantu slabé kyseliny lze pak vyjádřit ze vztahu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**:

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log\frac{c_{\text{A}^-}}{c_T - c_{\text{A}^-}} \quad (\text{IX-11})$$

Změříme-li odpovídající pH, jsou známy všechny veličiny v rovnici (IX-11) pro výpočet pK. Je-li kyselina ztitrována z poloviny, potom $c_{A^-} = c_{HA} = c_T/2$ a $pK = pH$. 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:

- roztok C_6H_5COOH ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- roztok H_3PO_4 ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- roztoky $NaOH$ ($c = 0,1$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- pufr pH 4
- pufr pH 7
- pH-metr s ISE elektrodou
- 4 kádinky o objemu 50, 100, 150 cm^3
- pipeta 50 cm^3 a pipetovací balonek
- elektromagnetická míchačka s míchadlem
- byreta s nálevkou

Pracovní postup: Pomocí pufrů o známém pH nakalibrujeme pH-metr (bývá už zkontrolováno paní laborantkou). Do kádinky (vysoká; o objemu 100 cm^3) si napipetujeme 50 cm^3 kyseliny benzoové ($c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), byretu naplníme roztokem 0,1M- $NaOH$ a dolní meniskus hladiny nastavíme na „0“. Kádinku postavíme na elektromagnetickou míchačku pod byretu, vložíme míchadlo a opatrně ponoříme elektrodu pH-metru do roztoku tak, aby zůstal dostatek volného prostoru ($\approx 2 \text{ cm}$ ode dna kádinky), aby při míchání míchadlo nenaráželo do elektrody. Po zanoření elektrody do roztoku pustíme míchačku, promícháme roztok, vypneme míchačku a změříme hodnotu pH. Potom titrujeme po 0,2 cm^3 , v okolí bodu ekvivalence (kdy je dosaženo bodu ekvivalence, je nutné si dopředu vypočítat) po 0,1 cm^3 0,1M- $NaOH$. Po každém přidávku hydroxidu zamícháme a po vypnutí míchačky změříme pH. Pro určení horního plata křivky postačí 3 – 4 hodnoty po 0,5 cm^3 hydroxidu. Měření provedeme 2x.

Když máme 2x ztitrovanou kyselinu benzoovou, tak vypustíme byretu a propláchneme trochou 1M- $NaOH$. Byretu naplníme roztokem 1M- $NaOH$ a dolní meniskus hladiny nastavíme na „0“.

Do kádinky (vysoká; o objemu 100 cm³) si napipetujeme 50 cm³ 0,1M-H₃PO₄ (c = 0,01 mol·dm⁻³) a celý postup opakujeme stejně. Musíme mít však na paměti, že kyselina fosforečná je trojsytná kyselina, tak bude mít pK₁, pK₂ a pK₃ (opět si musíme dopředu spočítat, kdy je dosaženo bodu ekvivalence při znalosti objemu a koncentrace kyseliny a koncentrace titračního činidla)

Tabulka IX-2a: Titrace kyseliny benzoové – stanovení pK

Tabulka IX-2b: Titrace kyseliny trihydrogenfosforečné – stanovení pK

V _{NaOH} [cm ⁻³]	pH	$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$	pK
0			
0,5			
1			
.			
.			
.			
.			
.			
.			

Vyhodnocení:

- Do tabulky (Tabulka IX-2a,b) zapíšeme spotřeby titračního činidla, poměr koncentrací a změřené hodnoty pH
- Vypočítáme poměr koncentrací $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$
 - Např. přidavek **2 ml 0,1 M-NaOH** k **50 ml 0,01 M-C₆H₅COOH**, **pH 4,07**, celkový objem v kádince pod byretou se sice zvětšuje, ale ve zlomku se vykrátí

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{n_{A^-}/V_{celk.}}{n_{HA}/V_{celk.}}$$

- Celkový objem se nám ve zlomku vykrátí a dostaneme

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \approx \frac{n_{A^-}}{n_{HA}}$$

- mějme na paměti platnost rovnice (IX-10)

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{c_{C_6H_5COOH} \cdot V_{C_6H_5COOH} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}$$

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{0,1 \cdot 0,002}{0,01 \cdot 0,05 - 0,1 \cdot 0,002} = \frac{0,0002}{0,0005 - 0,0002} = \frac{0,0002}{0,0003}$$

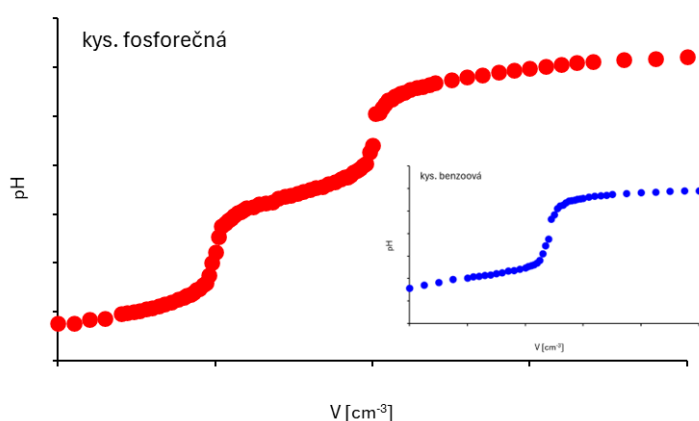
- Potom se znalostí rovnic (IX-10) a (IX-11) vypočítáme pK

$$pK_A = 4,07 - \log \frac{0,0002}{0,0003}$$

$$pK_A = 4,07 - (-0,1761) = 4,07 + 0,1761$$

$$pK_A = 4,246$$

- Sestrojíme graf závislosti pH = f (V) pro každou kyselinu zvlášť



- pH (závisle proměnná) → osa y
- V [cm³] (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

Graf IX-3 a), b): Titrační křivka H₃PO₄, resp. C₆H₅COOH

- Do závěru protokolu nezapomeňte uvést:
 - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
 - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a grafické závislosti (např. Graf 1 atd.)
 - pro každou kyselinu uveďte průměrnou hodnotu disociační konstanty se směrodatnou odchylkou (pK = pK_{prům.} ± směr. odch.); pro H₃PO₄ uveďte pK₁, pK₂, pK₃
 - porovnejte vámi stanovené hodnoty disociačních konstant s tabelovanými hodnotami (tyto uveďte i do závěru) a vyjádřete relativní chybu v %

- pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti