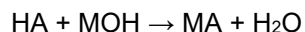


ACIDOBAZICKÉ TITRACE - ALKALIMETRIE A ACIDIMETRIE

Acidobazické (neutralizační) titrace jsou založené na protolytických rovnováhách, tedy na výměně H^+ mezi reagujícími částicemi. Odměrná analýza založená na acidobazických reakcích ve vodných roztocích využívá na stanovení kyselin a zásad neutralizační reakci:



kde HA označuje kyselinu a MOH zásadu. Rovnováha uvedené reakce je posunuta vpravo v důsledku vzniku málo disociované H_2O .

Titračním činidlem (titrantem) je odměrný roztok silné kyseliny anebo zásady o známé koncentraci. Přídavkem odměrného roztoku ke stanovované látce nastává změna pH reakční soustavy.

Metody, při kterých se měří objem odměrného roztoku kyseliny o známé koncentraci, který se přidává k titrovanému roztoku zásady tak, aby bylo dosaženo bodu ekvivalence, se nazývají **acidimetrické titrace**.

- **Acidimetrie**

odměrné roztoky: kyselina chlorovodíková, kyselina sírová;

základní látky: hydrogenuhličitan draselný, hydrogenuhličitan sodný, uhličitan sodný bezvodý, tetraboritan sodný, hydrogenftalan draselný;

stanovované látky: rozpustné uhličitany, nerozpustné uhličitany, alkalické hydroxidy vedle uhličitánů, dusík v organických látkách, dusík v dusičnanech a dusitanech.

Při stanovení kyselin se určuje objem odměrného roztoku zásady a tyto metody se nazývají **alkalimetrické**.

- **Alkalimetrie**

odměrné roztoky: hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid barnatý;

základní látky: štavelová kyselina, benzoová kyselina;

stanovované látky: anorganické a organické kyseliny, acidita vody.

Určení bodu ekvivalence při acidobazických titracích

Na určení bodu ekvivalence v alkalimetrii a acidimetrii se používají acidobazické indikátory, jejichž zabarvení (související se změnou jejich struktury) se mění v závislosti na pH roztoku. Jsou to slabé organické kyseliny nebo zásady, které mají jinou barvu v nedisociované formě a jinou barvu ve formě disociované. Zabarvení sloučeniny vzniká tak, že sloučenina absorbuje některou část viditelného záření (modrou, zelenou, žlutou), což je podmíněno její strukturou. Když se struktura látky změní, změní se i absorpce viditelného záření a tím i zabarvení sloučeniny. Např. zásaditá forma bromthymolové modři je modrá a kyselá forma je žlutá. Některé vybrané acidobazické indikátory jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Indikátory acidobazických titrací

Indikátor	Barva formy (kyselá/zásaditá)	Funkční oblast při 20 °C, [pH]	Barevný přechod
Methyloranž	červená/žlutooranžová	3,1 – 4,4	dvoubarevný
Methylčerveně	červená/žlutá	4,4 – 6,2	dvoubarevný
Bromthymolová modř	žlutá/modrá	6,2 – 7,6	dvoubarevný
Fenolftalein	bezbarvá/červenofialová	8,2 – 10,0	jednobarevný
Thymolftalein	bezbarvá/modrá	9,3 – 10,3	jednobarevný
Tashiro	červenofialová/zelená	5,4 pT	stíněný

Když je indikátorem slabá kyselina, její disociaci můžeme vyjádřit:



Tuto rovnováhu charakterizuje disociační konstanta (**indikátorová konstanta** K_{HInd})

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

kde $[\text{HInd}]$ je rovnovážná koncentrace nedisociované formy a $[\text{Ind}^-]$ je rovnovážná koncentrace disociované formy indikátoru.

Z konstanty indikátoru vyjádříme koncentraci $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = [K_{\text{HInd}}] \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Úpravou předcházejícího vztahu dostaneme pro hodnotu pH následující rovnici:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

To znamená, že změnou pH se mění poměr koncentrace kyselé $[\text{HInd}]$ a zásadité $[\text{Ind}^-]$ formy indikátoru, a tím se mění jeho zbarvení.

Záporný dekadický logaritmus indikátorové konstanty ($\text{p}K_{\text{HInd}}$) se nazývá **indikátorový exponent**. Tato hodnota je důležitá pro volbu správného indikátoru k příslušné titraci. Indikátorový exponent se musí přibližně shodovat s tzv. **titračním exponentem pT**, tj. hodnotou pH v bodě ekvivalence. Rozsah mezi dvěma hodnotami pH, kde se barevně mění indikátor, se nazývá **funkční oblast acidobazického indikátoru**. Přibližnou šířku funkční oblasti můžeme odhadnout následující úvahou. Lidské oko je schopné postřehnout barevnou změnu v momentě, když už je aspoň 10 % jedné formy indikátoru přeměněné na druhou formu a přestane vnímat změnu zbarvení, když bude asi 90 % jedné formy přeměněné na druhou. Funkční oblast indikátoru tedy teoreticky leží v intervalu **pH = pK_{HInd} ± 1**.

Funkční oblast indikátoru ovlivňují i různé další faktory jako např. teplota roztoku, přítomnost velkého množství soli nebo jiných rozpouštědel, např. vody apod.

ÚKOL: ACIDOBAZICKÉ TITRACE

A. Standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného

Postup 1: Příprava roztoku 0,1M-NaOH

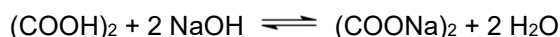
Na předvážkách navážíme do kádinky předem vypočtené množství pevného hydroxidu sodného. Pevný NaOH rozpustíme v destilované vodě a poté opatrně převedeme do odměrné baňky na 500 ml. Odměrnou baňku doplníme destilovanou vodou po rysku. Před každým použitím roztok důkladně protřepeme.

Postup 2: Příprava roztoku šťavelové kyseliny

Standardní roztok šťavelové kyseliny připravíme z dihydrátu šťavelové kyseliny čistoty p.a. Na analytických váhách navážíme předem vypočtené množství dihydrátu šťavelové kyseliny. Naváženou kyselinu kvantitativně převedeme do odměrné baňky na 100 ml, rozpustíme v destilované vodě a roztok doplníme destilovanou vodou po rysku. Obsah baňky důkladně promícháme.

Postup 3: Standardizace odměrného roztoku NaOH

Šťavelová kyselina reaguje s hydroxidem sodným podle rovnice:



Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml standardního roztoku šťavelové kyseliny, tento roztok zředíme asi 60 ml destilované vody, přidáme tři kapky indikátoru methyloranže a titrujeme roztokem hydroxidu sodného. Hydroxid sodný přidáváme až do okamžiku, kdy se změní barva titrovaného roztoku z červené na oranžovožlutou. Nyní k titrovanému roztoku přidáme 10 ml 20% roztoku CaCl_2 , jehož účinkem roztok znovu zčervená a následně hydroxidem sodným dotitrujeme znovu do oranžovožlutého zbarvení. Standardizaci provádíme nejméně 3x.

Do protokolu je nutné zdůvodnit přidání roztoku CaCl_2 .

Výpočet:

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07 \text{ g mol}^{-1}$$

B. Stanovení octové kyseliny v octu

Princip:

Karboxylové kyseliny se ve vodném roztoku chovají jako slabé kyseliny. Titrační exponenty pT titrace slabé kyseliny silnou zásadou jsou větší než 7. Na titraci se tudíž využívají indikátory s barevným přechodem v oblasti $\text{pH} > 7$ (fenolová červeň, fenolftalein).

Kyselina octová reaguje s hydroxidem sodným:



Postup:

Do titrační baňky odpipetujeme 2 ml octa. Přidáme 60 ml destilované vody a 3 kapky fenolftaleinu a poté titrujeme roztokem 0,1M-NaOH až bezbarvý roztok zrudne.

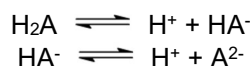
Výpočet:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$$

C. Stanovení vícesytných kyselin

Princip:

V roztoku např. dvojsytné kyseliny H_2A se ustavují dvě rovnováhy:



s příslušnými hodnotami disociačních konstant K_1 a K_2 :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]} \quad \text{a} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^{2-}]}{[\text{HB}^-]}$$

Je-li rozdíl mezi hodnotami disociačních konstant dostatečně velký ($\text{p}K_2 - \text{p}K_1 \geq 4$), je možno přesně titrovat vícesytnou kyselinu do jednotlivých stupňů. Titrační exponenty jsou dány vztahy:

$$\begin{aligned} \text{p}T_1 &= \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \\ \text{p}T_2 &= \frac{1}{2} (\text{p}K_2 + \text{p}K_3) \end{aligned}$$

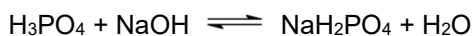
Např. pro kyselinu fosforečnou je $\text{p}K_1 = 2,23$, $\text{p}K_2 = 7,21$ a $\text{p}K_3 = 12,3$.

Při menším rozdílu v disociačních konstantách je změna pH v okolí bodu ekvivalence pozvolná a stanovení není přesné.

Postup 1: Stanovení H₃PO₄ s vizuální indikací bodu ekvivalence

Vzorek v odměrné baňce doplníme po rysku a důkladně promícháme.

a/ Titrace do prvního stupně:



$$\text{pT}_1 = \frac{1}{2} (2,23 + 7,21) = 4,72$$

K titraci odpipetujeme 5 ml vzorku do titrační baňky. Přidáme 1 kapku methyloranže a titrujeme 0,1M-NaOH do změny zbarvení z červeného na oranžovožluté. Titrace je na hranici rozmezí pH indikátoru, nutno tedy titrovat až do žlutého zbarvení.

b/ Titrace do druhého stupně:



$$\text{pT}_2 = \frac{1}{2} (7,21 + 12,3) = 9,76$$

K titraci odpipetujeme 5 ml vzorku do titrační baňky, přidáme 1 kapku fenolftaleinu a titrujeme 0,1M-NaOH až bezbarvý roztok zružoví. Indikátorem je fenolftalein (funkční oblast 8,2 až 10,0).

Výpočet:

Vypočítejte procentuální obsah a látkovou koncentraci (mol l⁻¹) H₃PO₄ ve vzorku a porovnejte výsledky obou titrací.

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Postup 2: Stanovení H₃PO₄ s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence

Roztok se vzorkem v odměrné baňce doplníme po rysku a důkladně promícháme. Alikvotní podíl 5 ml vzorku odpipetujeme do čisté kádinky vhodné velikosti. Roztok zředíme asi 30 ml destilované vody tak, aby bylo možné ponořit pH-elektrodu. Do kádinky přidáme 2-3 kapky methyloranže a 2-3 kapky fenolftaleinu a pak do ní vložíme míchadlo. Kádinku umístíme na elektromagnetickou míchačku. Kombinovanou skleněnou elektrodu vyjmeme z roztoku chloridu draselného, opatrně ji opláchneme destilovanou vodou a vložíme do roztoku. Potom pustíme míchání a zapneme přístroj. Do tabulky zaznamenáme počáteční hodnotu pH a následně další hodnoty pH při postupné titraci. Nejprve přidáváme 0,1M-NaOH po 0,5 ml, v okolí bodu ekvivalence pak po 0,1 ml. Po ukončení titrace elektrodu opláchneme destilovanou vodou a vložíme zpět do roztoku chloridu draselného.

Vyhodnocení:

1. Pomocí programu MS Excel zaznamenejte titrační křivku kyseliny fosforečné.
2. Vypočítejte spotřebu titračního činidla v jednotlivých bodech ekvivalence.
 - a. Naměřené dvojice hodnot objemu V (ml) a pH se zapíší do tabulky a vypočtou se příslušné diference $\Delta^1 V$, $\Delta^1 \text{pH}$, $\Delta^2 \text{pH}$ dvou po sobě následujících hodnot.

$$\Delta^1 \text{pH}_n = \text{pH}_{n+1} - \text{pH}_n$$
$$\Delta^2 \text{pH}_n = \Delta^1 \text{pH}_n - \Delta^1 \text{pH}_{n-1}$$

Hlavička tabulky:

n	V [ml]	$\Delta^1 V$ [ml]	$\Delta^1 \text{pH}$	$\Delta^2 \text{pH}$

- b. Výpočet spotřeby titračního činidla se provede podle vzorce:

$$V_x = V_n + \Delta^1 V_n \frac{\Delta^2 \text{pH}_n}{\Delta^2 \text{pH}_n - \Delta^2 \text{pH}_{n+1}}$$

V_x ... hledaný objem titračního činidla odpovídající bodu ekvivalence

V_n ... objem činidla pro poslední hodnotu druhé diference před změnou znaménka

Δ^1V ... konstantní přídavek titračního činidla v okolí bodu ekvivalence

Δ^2pH_n ... poslední kladná hodnota druhé diference

Δ^2pH_{n+1} ... první záporná hodnota druhé diference

3. Vypočítejte látkovou koncentraci a hmotnostní obsah kyseliny fosforečné ve vzorku.
4. Vypočítejte hodnotu pH roztoku na začátku titrace a porovnejte ji s naměřenou hodnotou.

OTÁZKY:

1. Vysvětlete princip acidobazických titrací (alkalimetrie a acidimetrie).
2. Jaké odměrné roztoky a základní látky se používají v acidimetrii a alkalimetrii?
3. Proč nenavažujeme hydroxid sodný na analytických vahách?
4. Podle čeho volíme vhodný indikátor?
5. Definujte funkční oblast acidobazického indikátoru.
6. Co je to zpětná titrace?
7. Znázorněte titrační křivky a vyznačte na nich body ekvivalence pro:
 - a. titraci 0,1M-HCl roztokem 0,1M-NaOH;
 - b. titraci 0,1M-CH₃COOH roztokem 0,1M-NaOH;
 - c. titraci 0,1M-H₃PO₄ roztokem 0,1M-NaOH.
8. Vysvětlete, proč je možné provádět stanovení kyseliny fosforečné do prvního a druhé stupně a proč není možné provádět stanovení kyseliny fosforečné do třetího stupně.
9. Vysvětlete princip potenciometrických titrací.
10. Jakým způsobem se vyhodnocují potenciometrické titrační křivky?

PŘÍKLADY:

1. Jaký objem 0,1 molárního roztoku NaOH je možné připravit z 10 ml roztoku s hmotnostním obsahem 40 % NaOH ($\rho = 1,43 \text{ g cm}^{-3}$)?
2. Jaká je látková koncentrace roztoku kyseliny sírové s hmotnostním obsahem 48 % H₂SO₄ ($\rho = 1,2975 \text{ g cm}^{-3}$)?
3. Je třeba připravit 500 ml 1M-KOH z roztoku s hmotnostním obsahem 50 % KOH ($\rho = 1,5106 \text{ g cm}^{-3}$). Jaký objem tohoto roztoku je třeba odměřit?
4. Jaká je látková koncentrace roztoku NaOH, jestliže na neutralizaci 0,03926 g dihydrátu šťavelové kyseliny bylo spotřebováno 3,11 ml roztoku hydroxidu?
5. Jaký je hmotnostní obsah CaCO₃ ve vápenci, jestliže bylo rozpuštěno 0,5000 g vzorku vápence v 50 ml 0,5M-HCl a po vyvaření CO₂ bylo k titraci nadbytečné kyseliny spotřebováno 30,5 ml 0,4965M-NaOH?
6. Jaký je hmotnostní obsah octové kyseliny v prodejním octu, jestliže na neutralizaci 1,00 ml vzorku ($\rho = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$) se spotřebovalo 4,93 ml odměrného roztoku NaOH? Jeho koncentrace byla stanovena na hydrogenftalan draselný: na 0,0789 g KHC₈H₄O₄ činila spotřeba 2,71 ml NaOH. Hustota octové kyseliny $\rho_{100} = 1,0498 \text{ g cm}^{-3}$; $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204,23 \text{ g mol}^{-1}$
7. K alkalimetrickému stanovení octové kyseliny bylo naváženo 1,2437 g vzorku a po zředění byl roztok doplněn v odměrné baňce na objem 100 ml. Do titrační baňky byl odpipetován alikvotní

podíl 20 ml tohoto roztoku a při titraci se spotřebovalo 23,05 ml 0,0955M-NaOH. Vypočítejte hmotnostní obsah octové kyseliny ve vzorku.

8. Vypočítejte procentový obsah Na_2CO_3 ve vzorku, jestliže na navážku 0,5 g bylo při titraci na indikátor fenolftalein spotřebováno 10,8 ml odměrného roztoku kyseliny sírové o koncentraci $0,05 \text{ mol l}^{-1}$.
9. Vypočítejte koncentraci roztoku HCl, jestliže 10 ml 30% (m/m) HCl ($\rho = 1,1493 \text{ g cm}^{-3}$) bylo doplněno vodou na objem 250 ml.
10. Vypočítejte procentový obsah H_2SO_4 ve vzorku, jestliže na navážku 2,0540 g vzorku bylo při titraci na indikátor methylovou oranž spotřebováno 34,65 ml 0,5520M-NaOH.

LITERATURA

A. Hercegová a kol.: Praktikum z analytické chemie. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2011.

A. Berka a kol.: Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie. Skripta Univerzity Karlovy, Praha 1982.

J. Fogl a kol.: Návod pro laboratorní cvičení z analytické chemie. Skripta VŠCHT, Praha 2000 (ISBN 80-7080-291-X, 1. vydání).

Z. Stránský a kol.: Návod pro cvičení z analytické chemie pro studující biologické směry. Skripta Univerzity Palackého, Olomouc 1992.

K. Volka a kol.: Příklady z analytické chemie. Skripta VŠCHT, Praha 1999 (ISBN 80-7080-357-6, 2. vydání).