

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

**Odměrná analýza** (titrace, volumetrie) patří mezi základní metody kvantitativní analýzy. Většinou se při odměrné analýze k roztoku stanovované látky přidává po částech odměrný roztok činidla o známé koncentraci (titrant) a to až do okamžiku dosažení tzv.  **bodu ekvivalence**. V tomto bodě je látkové množství přidaného činidla chemicky ekvivalentní látkovému množství stanovované látky. Ze spotřeby a koncentrace titrantu se vypočítá obsah stanovované složky. Dosažení bodu ekvivalence se indikuje různými způsoby. Buď se provádí vizuálně, spočívající ve sledování výrazných barevných změn chemických indikátorů v blízkosti bodu ekvivalence nebo pomocí instrumentálních metod.

Odměrné roztoky se připravují ze **základních látek (standardů)**, které musí splňovat řadu podmínek: musí obsahovat více než 99,99 % účinné látky, reagují kvantitativně a ve známém stechiometrickém poměru se stanovovanou látkou, jsou odolné vůči vzdušné vlhkosti a kyslíku, jsou dobře rozpustné a pokud možno nejsou toxické. Standardní roztoky základních látek se připraví navážením vypočteného množství základní látky, rozpuštěním a doplněním na požadovaný objem v odměrné baňce. Řada odměrných roztoků se však připravuje z chemikálií, které nesplňují požadavky kladené na základní látky. Proto se u těchto roztoků nepočítá koncentrace z navážky pevné látky nebo použitého objemu kapaliny, ale správná koncentrace se většinou určuje titrací přesně známého množství vhodné základní látky nebo pomocí již standardizovaného roztoku (tzv. **standardizací, faktorizací**).

Při výpočtu obsahu stanovované látky se vychází z titrační stechiometrie (tj. kolik molů určované složky reaguje s 1 molem titrantu), která je dána chemickou reakcí.

Odměrné metody dělíme podle povahy probíhající chemické reakce při odměrném stanovení na neutralizační, komplexotvorné, oxidoredukční, srážecí.

**Neutralizační odměrná analýza (acidobazická titrace)** využívá reakce kyselin se zásadami a slouží ke stanovení obsahu vodíkových iontů ve vzorku. Probíhá-li reakce ve vodném prostředí, jedná se o reakci vodíkových iontů s hydroxidovými anionty za vzniku vody:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ . Při neutralizaci musí látkové množství  $H^+$ , které poskytuje kyselina odpovídat látkovému množství  $OH^-$ , které poskytuje zásada, tj.  $n_{H^+} = n_{OH^-}$ .

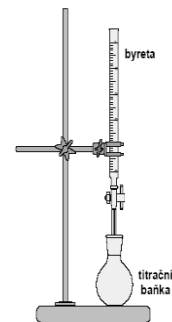
Po úpravě dostáváme vztah:

$$c_{\text{kys}} V_{\text{kys}} \text{sytnost}_{\text{kys}} = c_{\text{zás}} V_{\text{zás}} \text{sytnost}_{\text{zás}}$$

Podle povahy titrantu se neutralizační metody dále dělí na metody **alkalimetrické (alkalimetrie)**, kdy se odměrným roztokem zásady určuje koncentrace látek s kyselými vlastnostmi, a metody **acidimetrické (acidimetrie)**, kdy se odměrným roztokem kyseliny stanovuje koncentrace zásad. Změnu pH roztoku v průběhu titrace znázorňují titrační křivky. Výraznou změnu pH, ke které dochází přidáním malého množství odměrného činidla v okolí bodu ekvivalence, lze dobře zjistit nejen pH-metrem, ale i vhodným acidobazickým indikátorem, voleným podle titrační křivky charakteristické pro stanovovanou látku. K titraci silné kyseliny hydroxidem sodným/draselným lze použít všechny acidobazické indikátory s barevným přechodem mezi pH 4 až 10. Doporučován je indikátor s přechodem v kyselé oblasti, např. methyloranž. Při titraci slabé kyseliny se používá indikátor s barevným přechodem v alkalické oblasti, poněvadž sůl vzniklá neutralizací v důsledku hydrolýzy posouvá bod ekvivalence do alkalické oblasti.

## Praktické pokyny k provádění titrací

- Vzorky látek je třeba před vlastní titrací upravit vhodným způsobem, např. navážením nebo zředěním tak, aby koncentrace roztoku použitého k analýze přibližně odpovídala koncentraci odměrného roztoku.
- Titrační baňky musí být dokonale čisté, vypláchnuté destilovanou vodou.
- Objem vzorku se volí zpravidla takový, aby spotřeba odměrného činidla při titraci byla v rozmezí 10–20 ml.
- Indikátoru se přidává 1–2 kapky, pokud není doporučeno jinak.
- První titrace je zpravidla orientační, určí se přibližná spotřeba činidla. U dalších nejméně dvou titrací se určí spotřeba s přesností na desetinu ml (s odhadem setiny ml). Odečtení výchozí polohy hladiny v byretě je přesnější než pokusy o nastavení hladiny na značku celého mililitru. Pokud rozdíl mezi oběma spotřebami nepřesáhne 0,1–0,2 ml, lze vypočítat z obou spotřeb aritmetický průměr.
- Přesnost titrace závisí na přesnosti odměření jak titrovaného tak i titračního roztoku v byretě. Vzhledem k tomu, že při odečítání spotřeby v byretách dělených po 0,1 ml odečítáme s jistotou dvě číslice (celé mililitry a desetiny ml), třetí číslice (setiny ml) je nejistý údaj, i výsledek analýzy zaokrouhlíme na tři platné číslice (např. 0,0128 mol/l). Při zaokrouhlování se poslední platná číslice ponechá beze změny, pokud následuje za ní číslice menší než 5, nebo se poslední platná číslice zvýší o jednotku, pokud na dalším místě následuje číslice větší než 5. Pokud se poslední platná číslice rovná 5 a následují samé nuly, tak se poslední platná číslice sníží o jednotku, jinak pokud za číslicí 5 následuje aspoň jedna nenulová číslice, tak se poslední platná číslice zvýší o jednotku.
- Při vizuálním hodnocení bodu ekvivalence je nutné barevný přechod indikátoru pozorovat proti bílému pozadí, např. podložit titrační baňku bílým listem papíru (pokud pozorujeme zákal nebo fluorescenci tak proti černému pozadí).
- Při vlastní titraci se jednou rukou neustále krouživým pohybem míchá titrační baňkou, a druhou reguluje rychlost přidávání titračního činidla z byrety.



## Zásady při práci s kyselinami a hydroxidy

Při práci s koncentrovanými kyselinami je třeba používat ochranné pomůcky. Kyseliny se nalévají po tyčince nebo odměřují odměrným válcem příp. pipetou s pipetovacím nástavcem nebo mikropipetou. Kyseliny se ředí tak, že se přilévají do vody, nikdy ne opačně. Roztoky hydroxidů se připravují přidáváním hydroxidu do vody po malých částech a za stálého míchání. Při poleptání kyselinou je třeba postižené místo důkladně omýt proudem studené vody a neutralizovat 3% roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Při poleptání hydroxidem se postižené místo důkladně omyje proudem vody a neutralizuje např. 3% roztokem citrónové kyseliny.

## PRAKTICKÁ ČÁST

### Úkol 7.1 Alkalimetrie

Ke stanovení kyselin se obvykle používá *odměrných roztoků hydroxidu sodného* nebo draselného (většinou 0,1 mol/l). Nelze je připravit v žádané koncentraci rozpuštěním vypočítaného, přesně naváženého množství NaOH či KOH, protože tyto látky jsou na vzduchu nestálé (jsou hyroskopické a reagují se vzdušným CO<sub>2</sub>). I jejich roztoky, pokud nejsou chráněny před vzdušným CO<sub>2</sub> nebo před stykem se sklem, mění časem své složení. Připravují se proto roztoky o přibližné koncentraci a vždy před použitím se stanoví jejich přesná koncentrace pomocí **základní látky** (standardu) nebo **základního roztoku**. Obsah uhličitánů v odměrném roztoku NaOH lze eliminovat např. tím, že se připraví 50% roztok NaOH, v kterém jsou uhličitany velmi málo rozpustné a lze je snadno oddělit. Odměrný roztok se pak připraví ředěním tohoto zásobního roztoku. Jako základní látka k standardizaci roztoku hydroxidu se používá šťavelová kyselina. Bod ekvivalence se indikuje pomocí acidobazických indikátorů nebo potenciometricky pomocí skleněné elektrody. K titraci silné kyseliny hydroxidem sodným/draselným lze použít všechny acidobazické indikátory s barevným přechodem mezi pH 4 až 10. Doporučován je indikátor s přechodem v kyselé oblasti, např. methyloranž.

Šťavelová kyselina je dvojsytná kyselina, ve druhém stupni poměrně slabá ( $pK_1 = 1,3$ ;  $pK_2 = 4,3$ ). V bodě ekvivalence obsahuje reakční směs pouze šťavelan disodný, který v důsledku hydrolyzy reaguje slabě alkalicky. Lze použít pouze ty acidobazické indikátory, které mají barevný přechod v alkalické oblasti, nebo lze zesílit šťavelovou kyselinu přidávkem neutrálního roztoku vápenaté soli - šťavelová kyselina se vysráží na oxalát vápenatý a v roztoku zůstane pouze silná kyselina, kterou lze titrovat i s indikátorem s barevným přechodem v kyselé oblasti.

Rovnice neutralizační reakce je:  $(\text{COOH})_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow (\text{COONa})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Činidlem je dvojsytná kyselina, stanovovanou látkou je jednosytný hydroxid. V bodě ekvivalence je na základě reakční rovnice poměr reagujících látkových množství kyseliny a hydroxidu 1:2, tzn. že k titraci **1 molu kyseliny** jsou třeba **2 moly hydroxidu**.

**Materiál:** Základní roztok šťavelové kyseliny (0,05 mol/l), odměrný roztok NaOH (cca 0,1 mol/l, bez uhličitánů, v byretách), vzorek roztoku HCl (cca 0,1 mol/l), roztok fenolftaleinu (1 g/l v 50% ethanolu), roztok methyloranže (0,1 g/l). Byrety dělené po 0,1 ml, 2 nedělené pipety 10 ml + pipetovací nástavec, titrační baňky.

**Příprava odměrného roztoku NaOH** (cca 0,1 mol/l): Vypočtené množství hydroxidu sodného se rychle naváže na hodinovém sklíčku nebo na plastové váženice a pak se postupně rozpustí v kádince s vodou za stálého intenzivního míchání až do rozpuštění. Po vychladnutí se roztok přelije do odměrné baňky a doplní destilovanou vodou po rysku. Roztok se uchovává v plastových nádobách.

**Příprava roztoku šťavelové kyseliny** (0,05 mol/l): Standardní roztok šťavelové kyseliny se připravuje z dihydrátu šťavelové kyseliny čistoty p.a. Na analytických váhách se naváže předem vypočtené množství kyseliny. Navážená kyselina se převede kvantitativně do odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou po rysku. Obsah baňky se důkladně promíchá, aby došlo k dokonalému rozpuštění.

#### a) Stanovení koncentrace odměrného roztoku NaOH základním roztokem šťavelové kyseliny

- Do titrační baňky odpipetujte přesně 10 ml základního roztoku šťavelové kyseliny (0,05 mol/l) a přidejte 1 kapku fenolftaleinu.

- Titrujte odměrným roztokem NaOH (přibližně 0,1 mol/l) do prvního trvalého, slabě růžového zbarvení.
- Titraci proveďte nejméně třikrát dle výše uvedených pokynů.

- ✍ 1. Do protokolu uveďte počáteční a konečný stav hladiny roztoku v byretě. Z průměrné spotřeby vypočtete koncentraci roztoku NaOH.
- ✍ 2. Vysvětlete, kdy lze použít methylované kyseliny.

### b) Stanovení koncentrace kyseliny chlorovodíkové

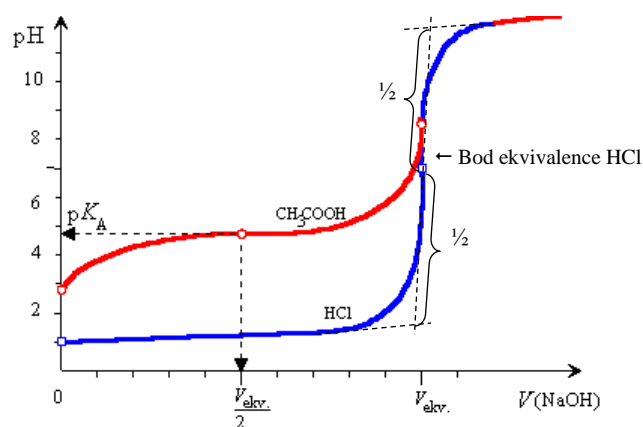
- Do titrační baňky odpipetujte přesně 10 ml připraveného roztoku kyseliny chlorovodíkové a přidejte 1–2 kapky methylované kyseliny.
- Titrujte odměrným roztokem NaOH, jehož koncentraci jste stanovili v předchozím úkolu, do prvního trvalého oranžového zbarvení.
- Titraci proveďte nejméně třikrát dle výše uvedených pokynů.

Při malém množství methylované kyseliny nemusíte oranžové zbarvení postřehnout, jediná kapka NaOH může způsobit přesmyk z červeného do čistě žlutého zbarvení.

- ✍ 3. Vypočtete látkovou a hmotnostní koncentraci HCl v analyzovaném vzorku.
- ✍ 4. Kolik hmotnostních procent HCl je přibližně obsaženo v roztoku? *Uvažujte, že hustota roztoku HCl je 1 g/cm<sup>3</sup>*

## Úkol 7.2 Sestrojení titračních neutralizačních křivek

*Titrační neutralizační křivka* vyjadřuje závislost pH titrovaného roztoku kyseliny (zásady) na množství přidané zásady (kyseliny). Obecný tvar titračních křivek silných kyselin (nebo zásad) se podstatně liší od křivek slabých kyselin (nebo zásad). Odchytky titračních křivek jednotlivých silných kyselin nebo zásad jsou závislé v podstatě jen na koncentraci a sytnosti kyseliny nebo zásady. U slabých kyselin nebo zásad jsou tvary křivek kromě toho velmi závislé na hodnotě jejich disociačních konstant.



Titrační křivky HCl a CH<sub>3</sub>COOH (0,1 mol/l) stanovené roztokem NaOH (0,1 mol/l).  
U titrační křivky HCl je naznačen způsob nalezení bodu ekvivalence.

**Materiál:** Roztok kyseliny chlorovodíkové (0,1 mol/l), roztok octové kyseliny (0,1 mol/l), odměrný roztok NaOH (0,1 mol/l), 2 kalibrační roztoky pufrů (hodnoty pH uvedeny na štítku). 2 plastové kádinky, 2 dávkovače (10 ml), byreta na odměrný roztok, pH-metr.

### Provedení:

#### a) Titrace kyseliny chlorovodíkové

- Do plastové kádinky odpipetujte 20 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové a změřte pH-metrem výchozí hodnotu pH.
- Z byrety přidávejte postupně po 0,5 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného. Po každém přidavku odměrného činidla dobře promíchejte a po ustálení odečtěte hodnotu pH.
- Naměřené hodnoty zaznamenejte do tabulky:

$V_{\text{NaOH}}$ (ml)	pH	
	HCl	CH <sub>3</sub> COOH

- Titrujte tak dlouho, až bude dosaženo alkalických hodnot pH > 11.

#### b) Titrace octové kyseliny

- Do plastové kádinky odpipetujte 20 ml roztoku octové kyseliny a změřte pH-metrem výchozí hodnotu pH.
- Z byrety přidávejte postupně po 0,5 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného. Po každém přidavku odměrného činidla dobře promíchejte a po ustálení odečtěte hodnotu pH.
- Naměřené hodnoty zaznamenejte do tabulky – viz výše.
- Titrujte tak dlouho, až bude dosaženo alkalických hodnot pH > 11.

- Vyneste titrační křivky obou kyselin do jednoho grafu na milimetrový papír.
- Vyznačte na obou titračních křivkách počáteční hodnotu pH, bod ekvivalence (bod, při němž je kyselina 100% zneutralizována) a hodnotu  $pK_A$  octové kyseliny.
- Doplňte **zásadní odchylky** v tvaru titračních křivek jednosytné silné a slabé kyseliny:

Odchylky v titračních křivkách kyselin	HCl (0,1 mol/l)	CH <sub>3</sub> COOH (0,1 mol/l)
Hodnota pH ( <i>vypočtená</i> ) na začátku titrace	...	...
Obecná rovnice popisující průběh titrační křivky od začátku titrace do bodu ekvivalence	pH = ...	pH = ...
Hodnota pH ( <i>vypočtená</i> ) při 50 % neutralizaci	...	...
Hodnota pH ( <i>teoretická</i> ) v bodě ekvivalence	...	> 7

- Vysvětlete, proč bod ekvivalence na titrační křivce octové kyseliny leží v alkalické oblasti, zatímco na titrační křivce kyseliny chlorovodíkové nikoliv.
- Uveďte, jak lze z tvaru titrační křivky rozhodnout o síle kyseliny.