

Přednáška #05

Neutralizační titrace, titrační křivky, vyhodnocování titračních křivek

Acidimetrie

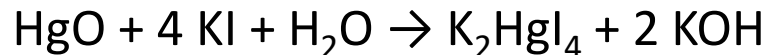
Metoda odměrné analýzy, při které se používá odměrný roztok silné kyseliny - HCl, H₂SO₄

Analyty

- silné zásady, slabé zásady, soli slabých kyselin
- málo rozpustné zásady – rozpuštění v nadbytku kyseliny a zpětná titrace hydroxidem

Primární standardy

KHCO₃, NaHCO₃, Na₂CO₃ (sušení při 300 °C), Na₂C₂O₄ (žihání), Na₂B₄O₇·10 H₂O, Tl₂CO₃ (468,8 g/mol), HgO (216,6 g/mol)



Proč je KHCO₃ lepší než NaHCO₃?

Proč je NaHCO₃ lepší než Na₂CO₃?

Alkalimetrie

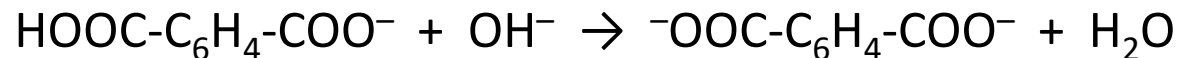
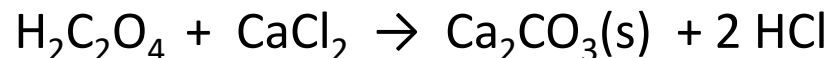
Metoda odměrné analýzy, při které se používá odměrný roztok silné zásady - NaOH, KOH, Ba(OH)₂

Analyty

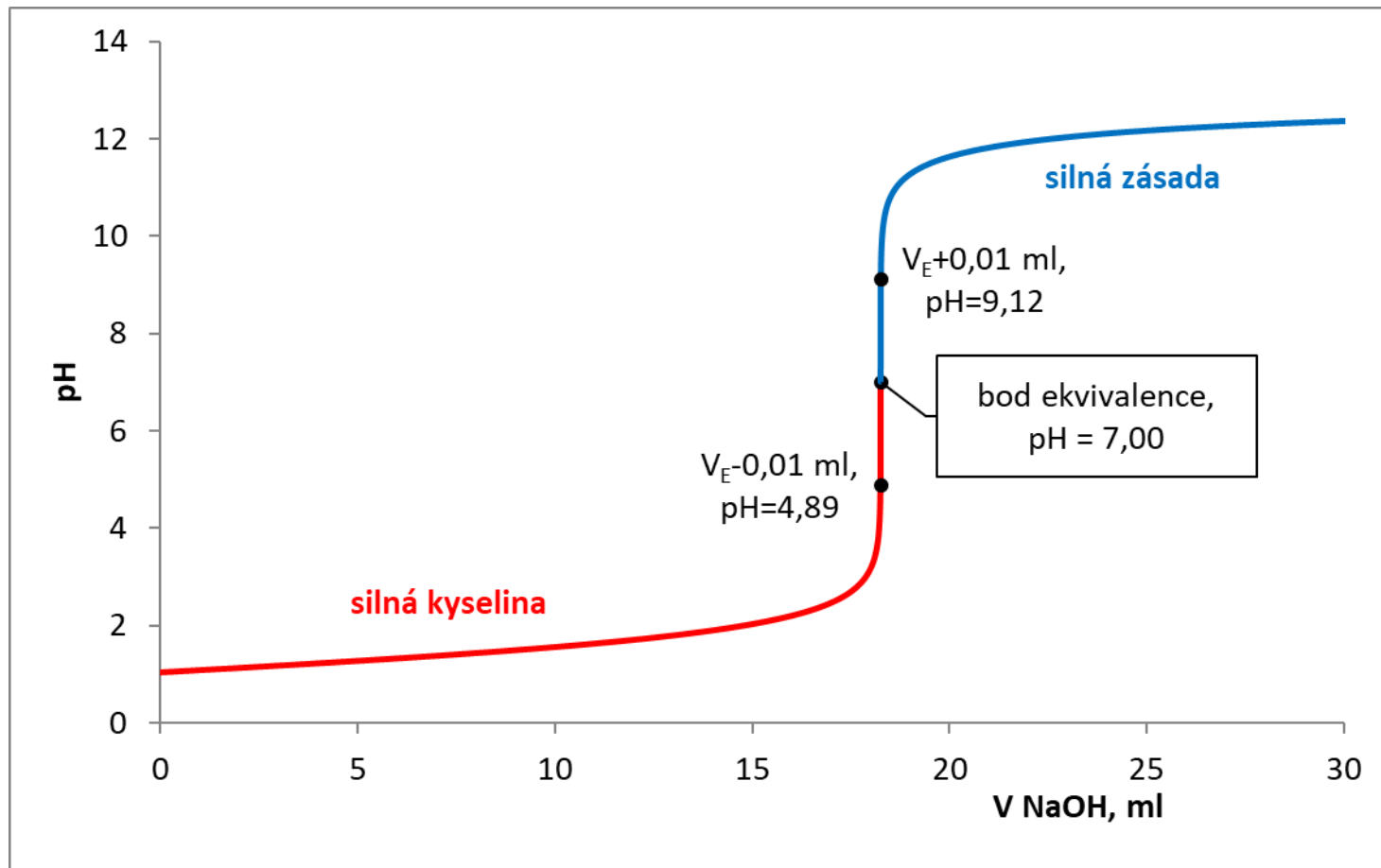
- silné kyseliny, slabé kyseliny, vícesytné kyseliny
- soli slabých zásad (NH₄⁺)

Primární standardy

H₂C₂O₄·2H₂O, hydrogenftalan draselný,
kyselina benzoová, kyselina salicylová, kyselina jantarová

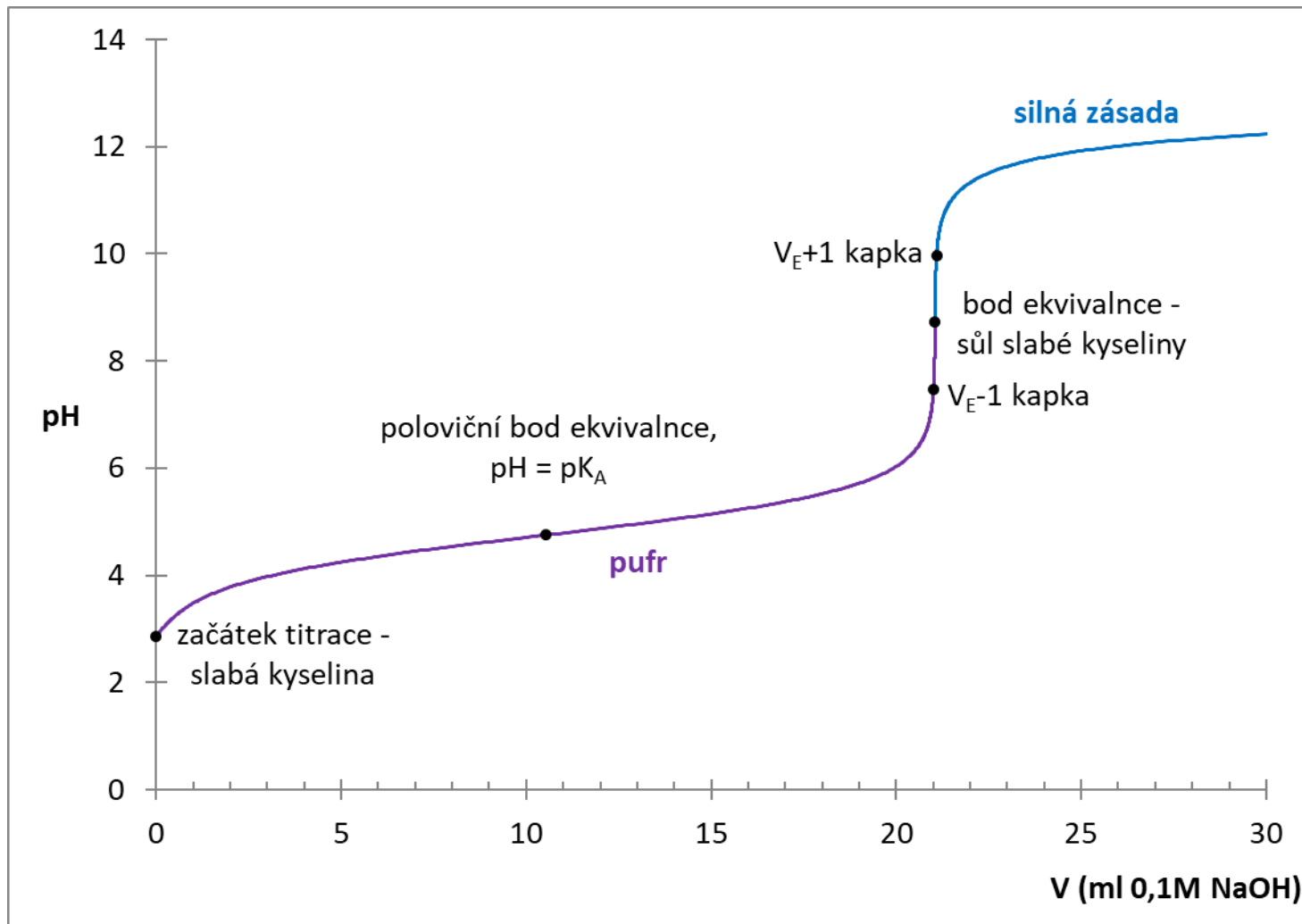


Titrace silné kyseliny silnou zásadou



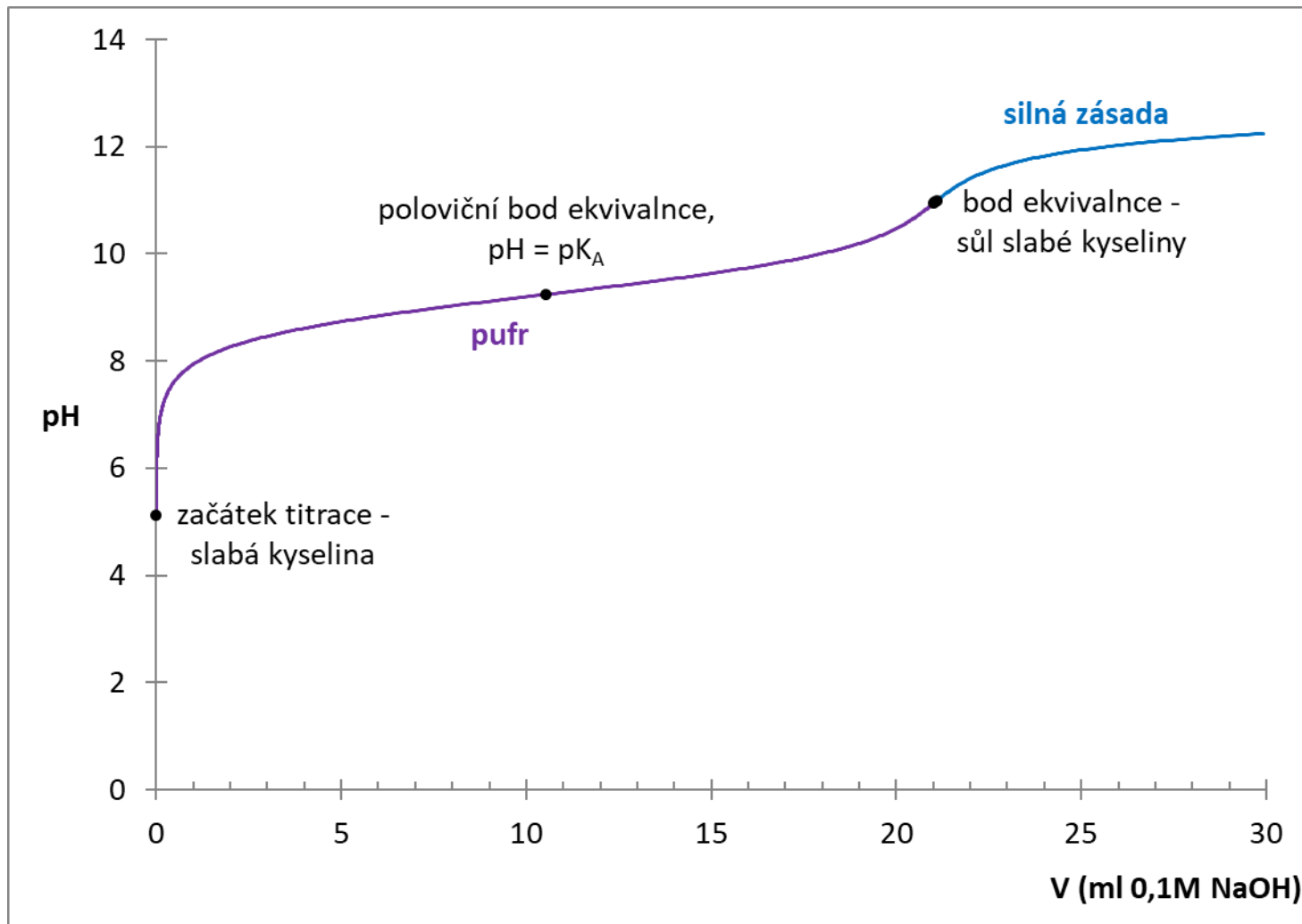
Vhodné indikátory: bromkresolový purpur, bromthymolová modř, fenolová červeň, neutrální červeň... ale i jiné, např. fenolftalein

Titrace slabé jednosytné kyseliny (k. octová) silnou zásadou



Vhodné indikátory: thymolová modř, fenolftalein
Odměrný roztok NaOH musí být bezuhlíčanový

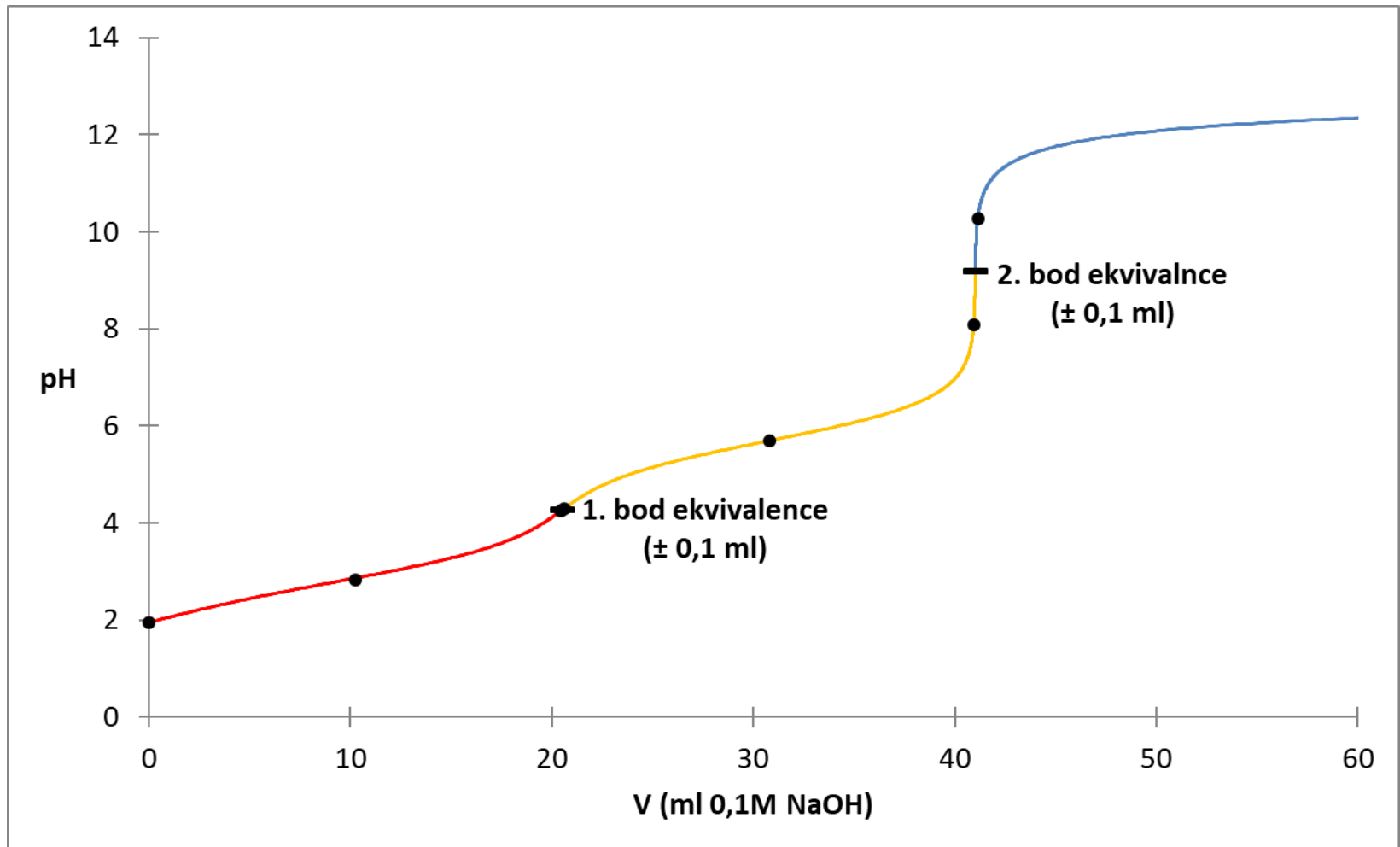
Titrace velmi slabé jednosytné kyseliny (k. boritá) silnou zásadou



Vhodné indikátory: žádný

Ve vodném roztoku se nedá titrovat přímo

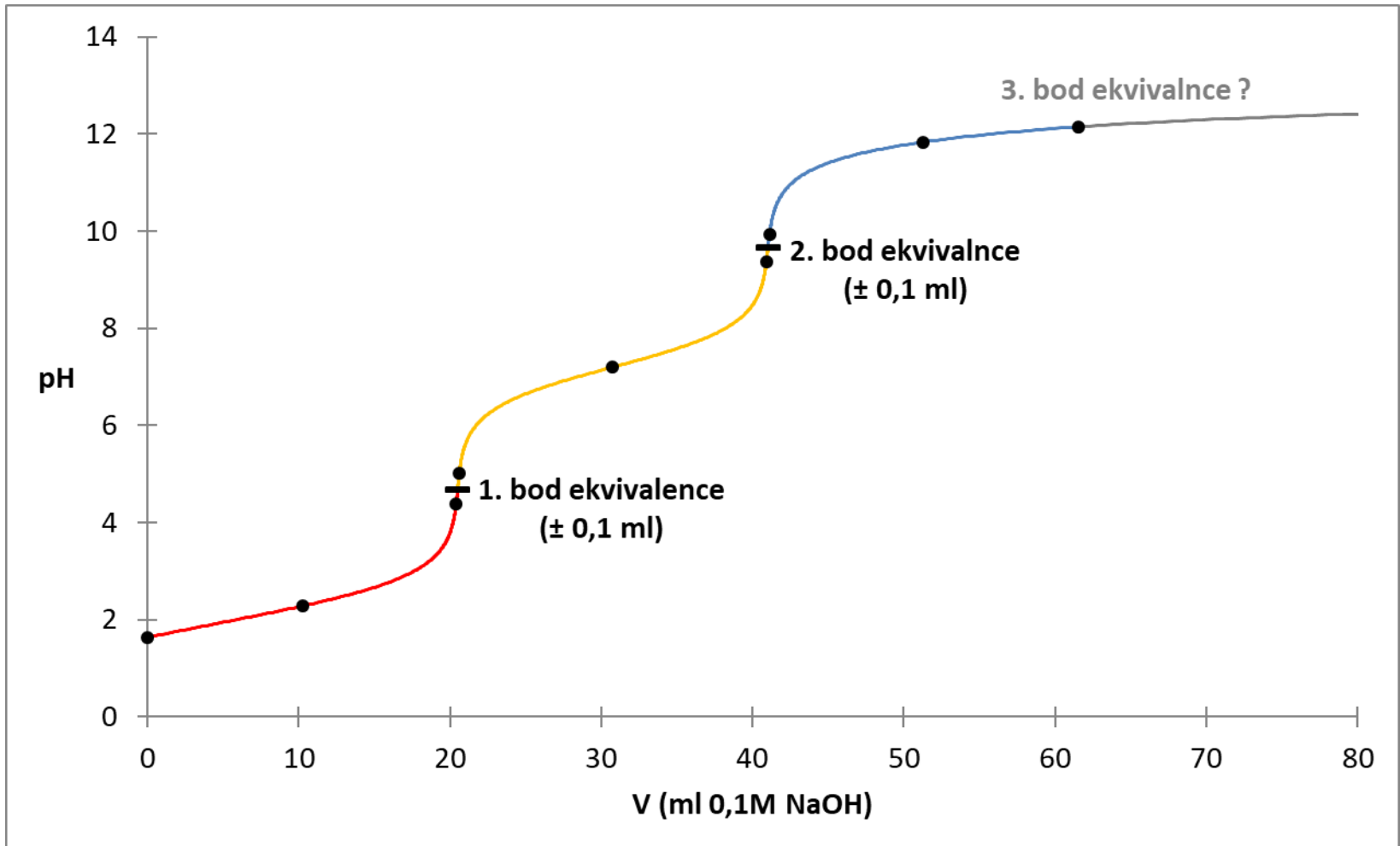
Titrace slabé dvojsytné kyseliny (k. malonová) silnou zásadou



Vhodné indikátory:

- neutralizace do 1. stupně - methylová oranž ?
- neutralizace do 2. stupně - fenolftalein

Titrace slabé vícesytné kyseliny (k. fosforečná) silnou zásadou

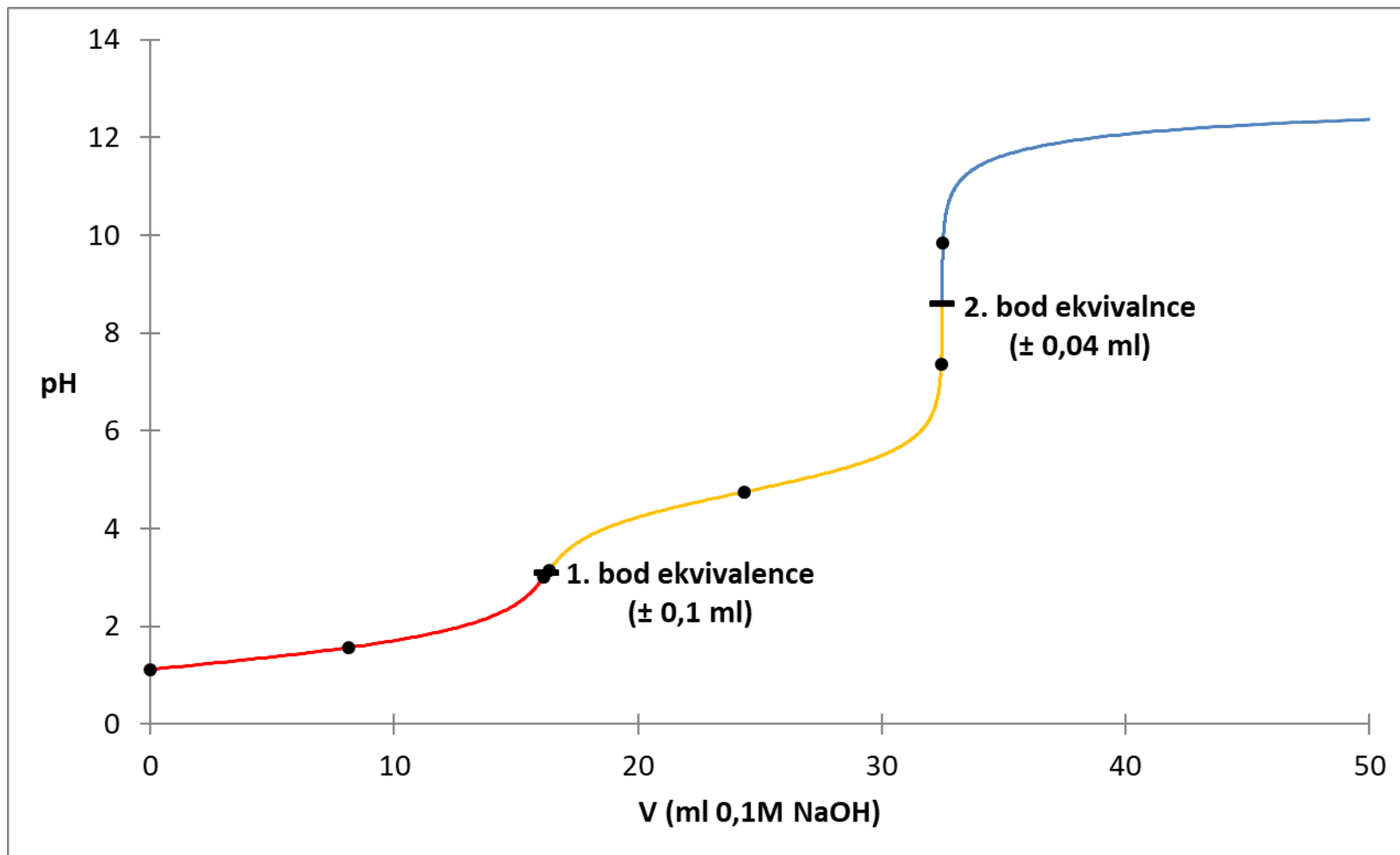


Vhodné indikátory:

- neutralizace do 1. stupně - bromkresolová zeleň
- neutralizace do 2. stupně - thymolftalein

Do 3. stupně se ve vodném roztoku nedá titrovat ani potenciometricky

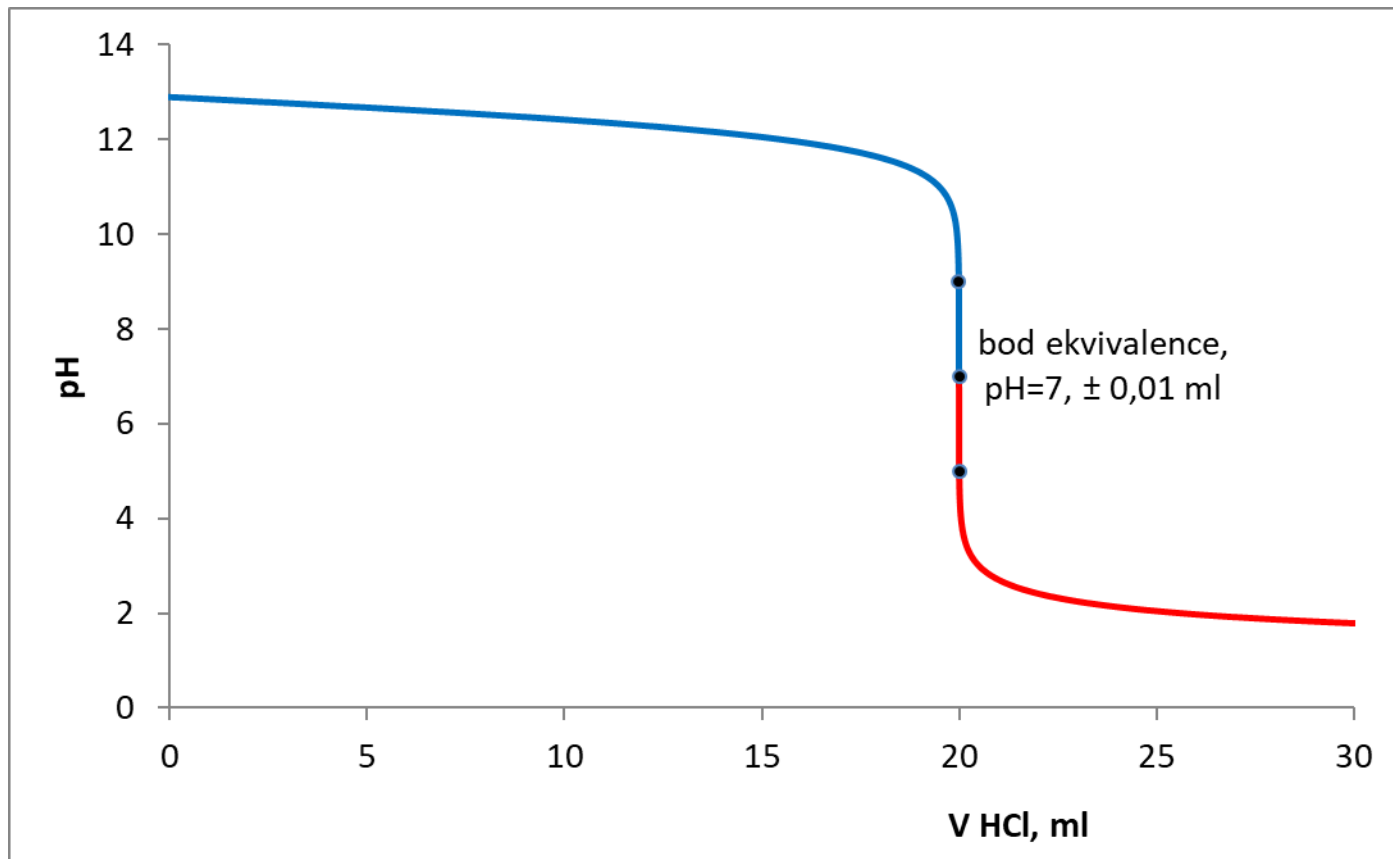
Titrace směsi silné a slabé kyseliny (HCl + k. octová) silnou zásadou



Vhodné indikátory:

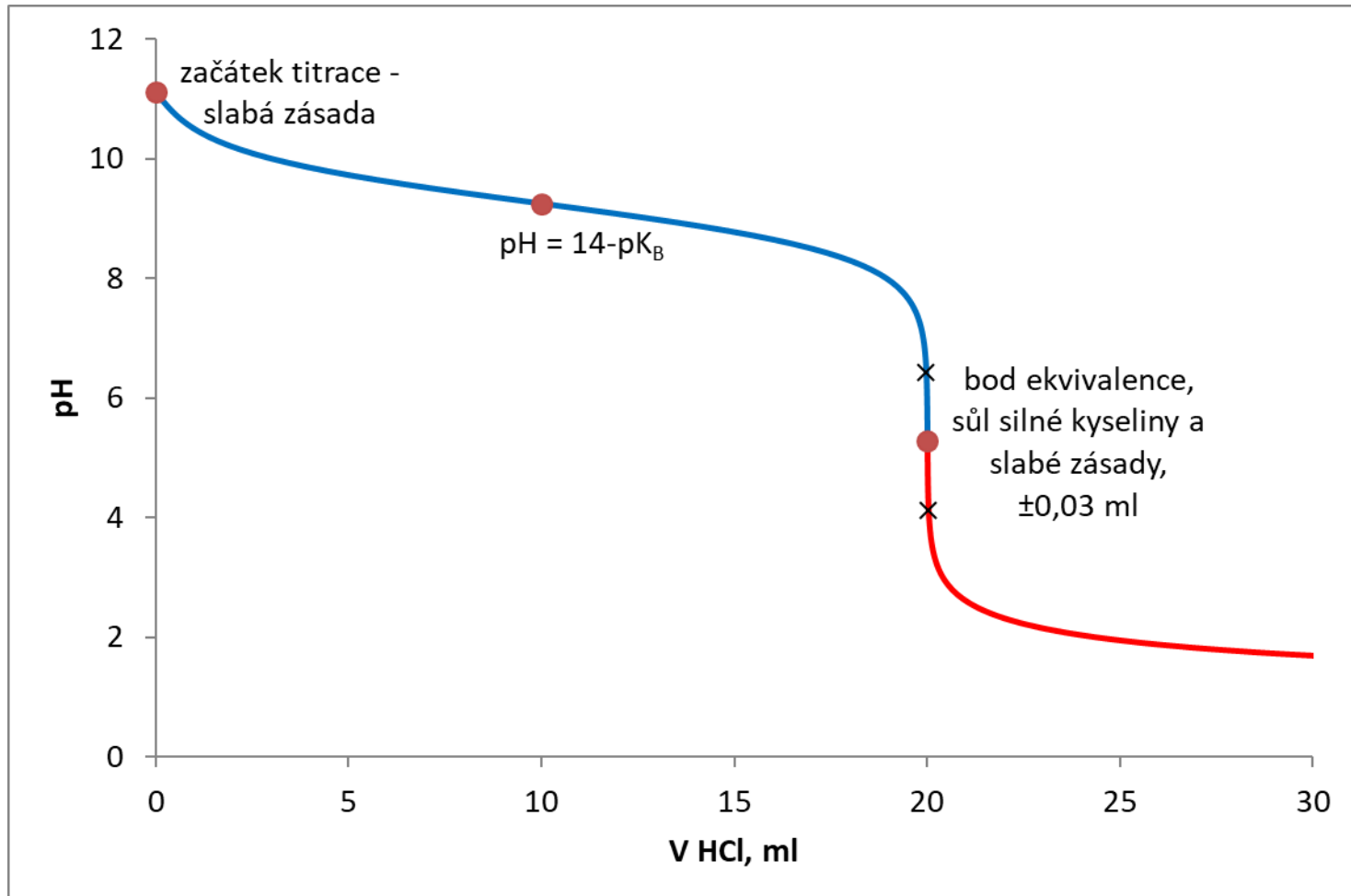
- neutralizace silné kyseliny - erythrosin ?
- neutralizace do 2. stupně - thymolová modř, fenolftalein

Titrace silné zásady silnou kyselinou



Vhodné indikátory: velký výběr podobně jako u titrace silné kyseliny silnou zásadou

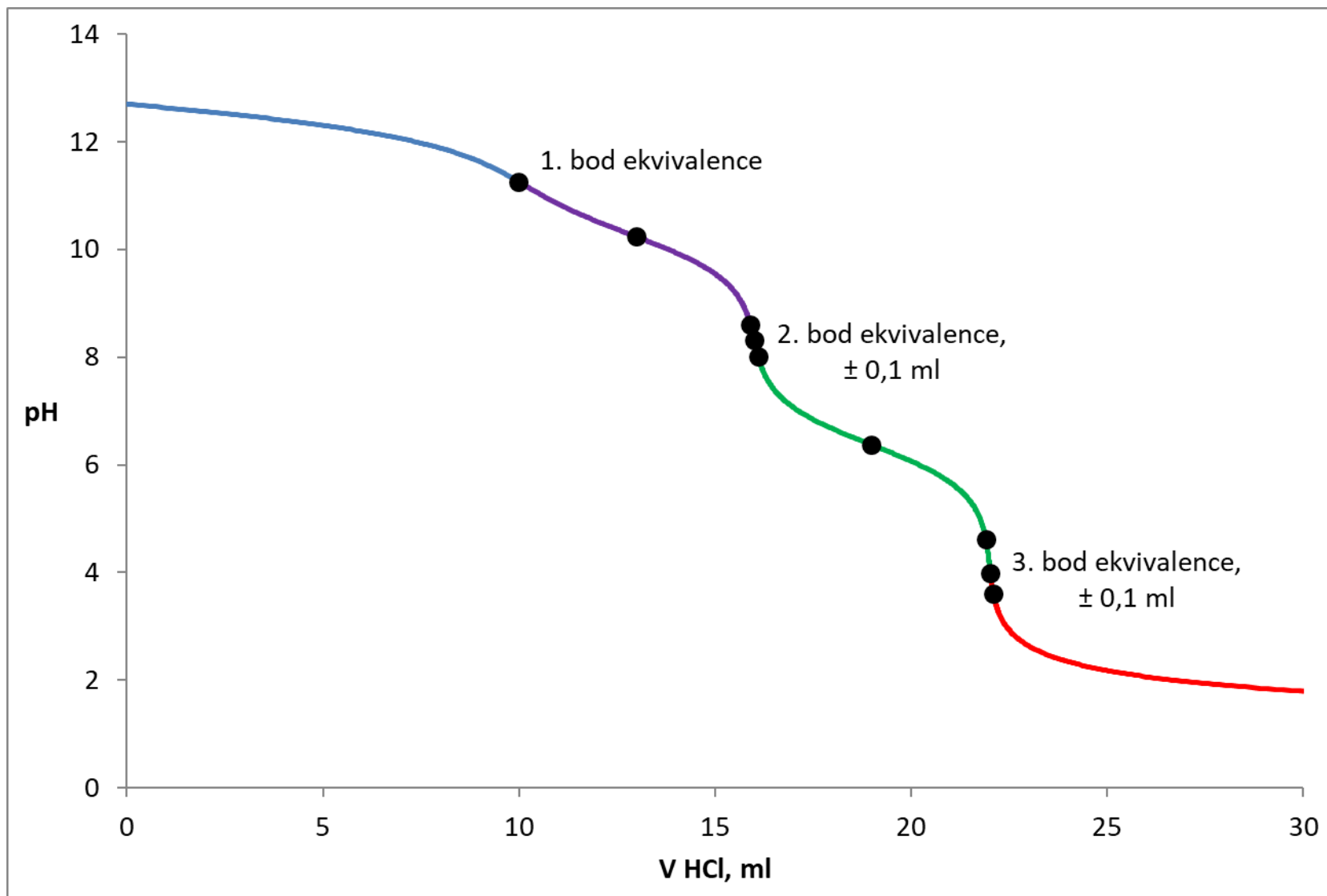
Titrace slabé zásady (NH_3) silnou kyselinou



Možné indikátory: methylová červeň, alizarin S

Lepší je přidavek nadbytku silné kyseliny a zpětná titrace silnou zásadou

Titrace směsi hydroxidu a uhličitanu silnou kyselinou



Vhodné indikátory:

2. bod ekvivalence – fenolftalein ?, 3. bod ekvivalence – methylová oranž

1. bod ekvivalence se určí nepřímo z 2. a 3.

Vyhodnocování experimentálních titračních křivek

a) Metoda pevného konce titrace

Vypočte se teoretická hodnota pH v bodě ekvivalence a při dosažení této hodnoty se titrace ukončí.

Výhody

- Jednoduché provedení v případech, kdy je pH v bodě ekvivalence nezávisí na koncentraci analytu (sůl silné kyseliny a silné zásady, amfolyty).
- Poskytne alespoň přibližný výsledek, když ostatní metody selhávají.

Nevýhody

- Je nutné mít přesně nakalibrovaný pH metr.
- Obecně nelze pH v bodě ekvivalence předem přesně vypočítat bez znalosti koncentrace analytu a dalších přítomných látek.

Vyhodnocování experimentálních titračních křivek

b) Metoda inflexního bodu

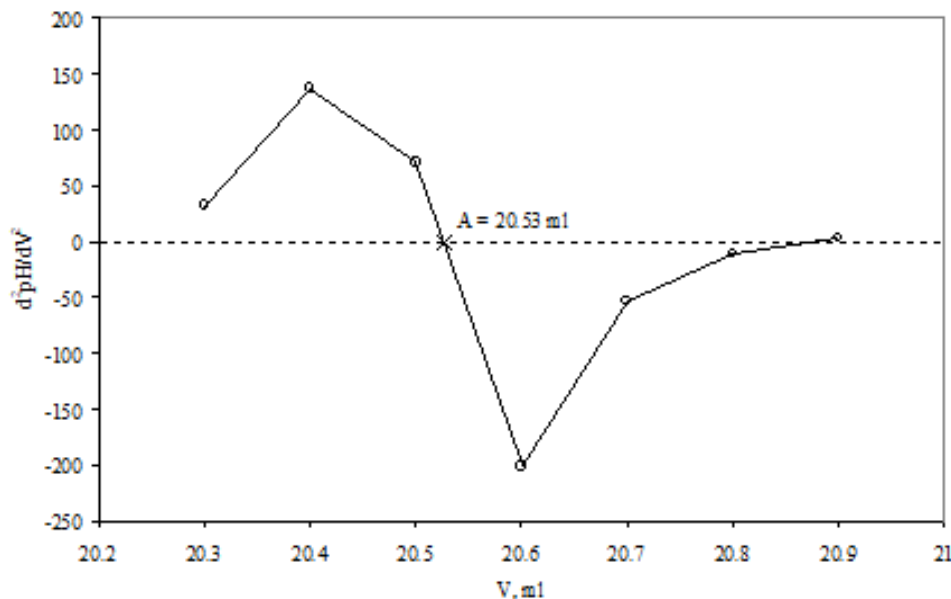
Z bodů změřené titrační křivky se numericky vypočtou body křivky první a druhé derivace. Na křivce první derivace se hledá lokální extrém (maximum při titraci zásadou, minimum při titraci kyselinou), na křivce druhé derivace průsečík s vodorovnou osou (v inflexním bodě je druhá derivace rovna nule).

Výhody

- Obvykle funguje i bez kalibrace pH metru.
- Je univerzální, nezávisí na tom, co čím titrujeme.

Nevýhody

- Konec titrace se určuje ze 4 bodů ležících v okolí bodu ekvivalence, kde je ovšem měření hodnoty pH nejméně přesné.
- Při nepřesném měření pH se může objevit více inflexních bodů, a pak není jasné, který vybrat jako konec titrace.



Vyhodnocování experimentálních titračních křivek

c) Granova metoda

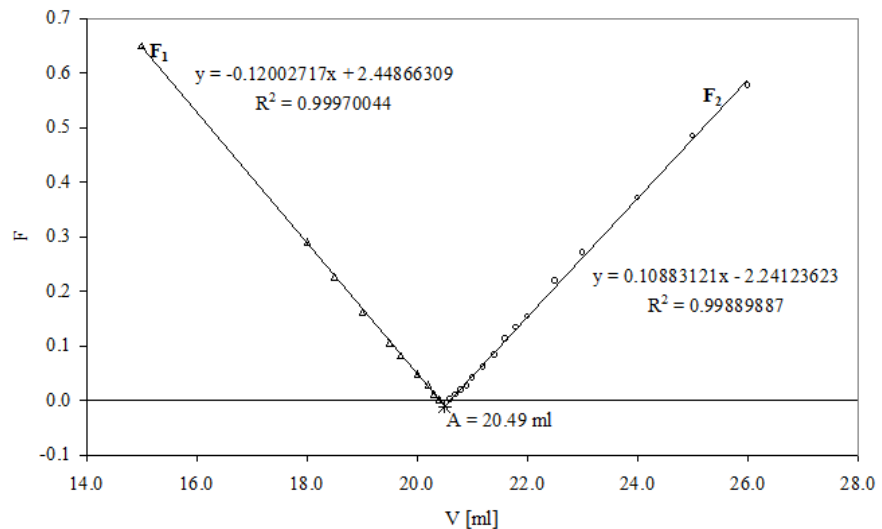
Změřené body titrační křivky se rozdělí na část před bodem ekvivalence a za bodem ekvivalence. Pomocí vhodných matematických funkcí se provede linearizace obou částí titrační křivky. Konec titrace se určí jako průsečík obou přímkových větví. Rozdíl průsečíků obou přímek s vodorovnou osou určuje nejistotu výsledku.

Výhody

- Konec titrace se určí statistickým zpracováním téměř všech bodů titrační křivky.
- Body z okolí bodu ekvivalence (kde je měření pH nejméně přesné) nejsou potřeba a lze je ze zpracování vyloučit.
- Není nutné před bodem ekvivalence titraci zpomalit, lze celou dobu titrovat konstantní rychlostí a po konstantních přídavicích titračního činidla. Odpadá potřeba předběžné orientační titrace na indikátor.
- Teoreticky není ani nutné titrační činidlo standardizovat – jeho koncentraci lze spočítat ze směrnice linearizované titrační křivky (ale nepoužívá se).

Nevýhody

- Je nutné mít přesně nakalibrovaný pH metr.
- Je nutné znát přesný počáteční objem titrovaného roztoku.
- Není univerzální - linearizační funkce závisí na tom, co čím titrujeme.



Vyhodnocování experimentálních titračních křivek

d) Samsonkova metoda

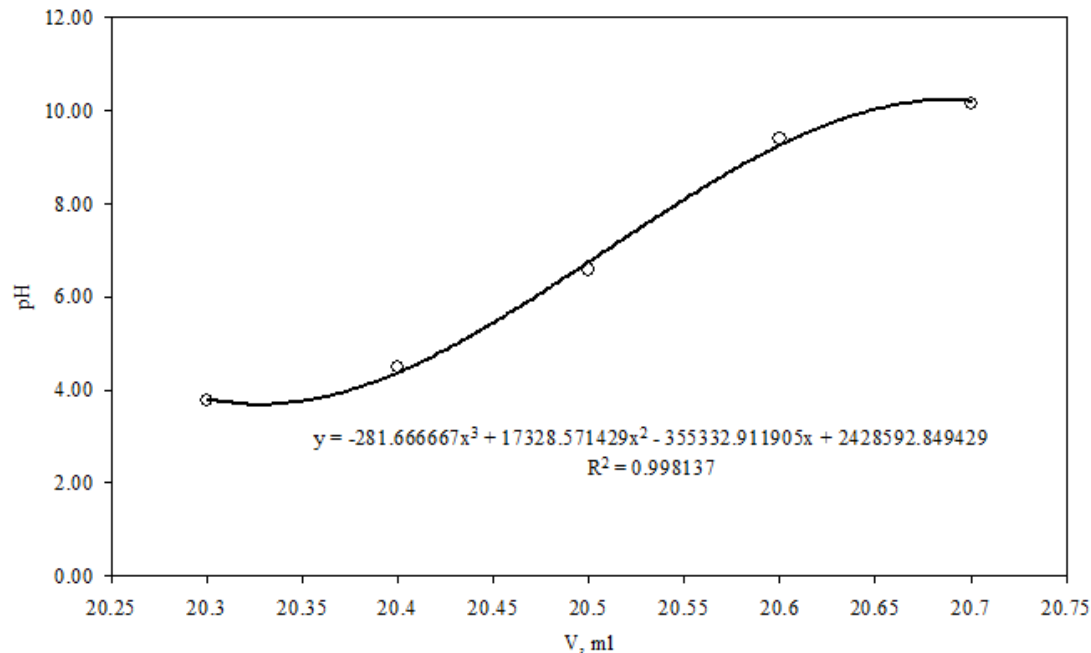
Modifikace metody inflexního bodu. Změřené body titrační křivky se aproximují matematickou funkcí, kterou umíme snadno zderivovat – např. polynomem. Provede se dvojitě zderivování zvolené funkce, výsledek se položí roven nule a vypočte se spotřeba odpovídající konci titrace.

Výhody

- Obvykle funguje i bez kalibrace pH metru.
- Je univerzální, nezávisí na tom, co čím titrujeme.
- Nepřesnosti v měření pH nám „vyhladí“ lineární regrese.

Nevýhody

- Není objektivní. Výsledek závisí na tom, které body titrační křivky zahrneme do regrese.
- Musí se ohlídat, aby zvolená funkce „věrně kopírovala tvar“ titrační křivky.



Vyhodnocování experimentálních titračních křivek

e) Grafické metody

- metoda rovnoběžných tečen
- metoda oskulačních kružnic

Používalo se hlavně u ručně kreslených titračních křivek.

Výhody - jednoduché a rychlé vyhodnocení.

Nevýhody - spíš intuitivní řešení, není podložené teorií, proč by to tak mělo být.

