

Teoretický úvod k úlohám s oblasti acidobazických titrací

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Martin Krejčí

Základní pojmy 1. Protolytické reakce jsou takové, na nichž se podílejí protolyty. **Protolyt** je elektrolyt, který je schopen ve vhodném rozpouštědle odštěpit nebo vázat vodíkový proton. Odštěpuje-li H^+ (vodíkový proton), označujeme jej jako **kyselinu (HA)**, váže-li proton, považujeme tento protolyt za **zásadu (B)**. Tato novější koncepce kyselin a zásad podle Brønsteda nahradila dřívější tzv. Arrheniovu teorii kyselin a zásad (pozn. existují i jiné teorie kyselin a zásad, např. Lewisova aj.).

Odštěpením protonu z kyseliny vznikne zásada, vázáním protonu na zásadu vznikne kyselina.

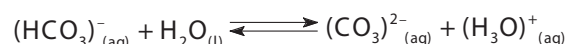
Dvě částice, jejichž struktura se liší pouze o jeden proton, se označují jako **konjugovaný pár** (např. CH_3COOH a CH_3COO^- , NH_3 a NH_4^+).



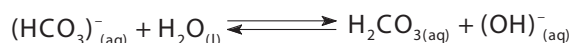
Síla kyselin a zásad, jako jedna z důležitých charakteristik kyselin a zásad, vyjadřuje jejich disociační schopnost. Kyselina je tím silnější, čím snadněji odštěpuje proton (tj. u silných kyselin lze považovat disociační schopnost pro nízké koncentrace za 100%), zásada je tím silnější, čím snadněji proton váže (tj. i pro silné zásady lze považovat disociaci za 100%).

Pozn.: Stupeň zředění výrazně disociační schopnost ovlivňuje!!!

Některé sloučeniny se mohou chovat jako kyseliny i jako zásady. Jsou to tzv. **amfolyty**. Příkladem amfolytu jsou soli vzniklé částečnou neutralizací vícesytných kyselin. Například anion $(HCO_3^-)_{(aq)}$ se může chovat i jako kyselina:

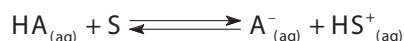


i jako zásada:



Amfolytem je též např. kyselina aminooctová NH_2CH_2COOH , která ve své struktuře obsahuje kyselé i bazické se chovající charakteristickou funkční skupinu.

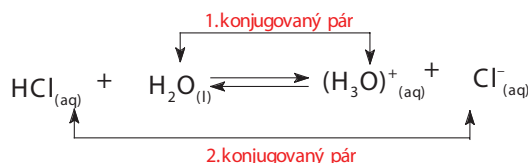
Proton nemůže být v roztoku volný, může se tedy odštěpit z kyseliny **HA** pouze tehdy, může-li jej rozpouštědlo nebo jiná látka vázat. Ve výše uvedených rovnicích plní tuto roli H_2O . Rozpouštědlo **S** se tedy v tomto případě chová jako zásada:



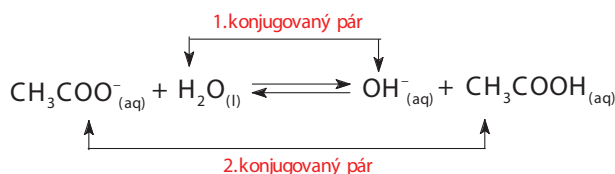
Čím silnější zásadou je rozpouštědlo, tím více bude poutat protony a tím více bude v tomto rozpouštědle disociovat kyselina HA. To je hlavní výhoda Brønstedovy teorie, neboť vyhovuje i pro nevodné roztoky kyselin a zásad a dovede vysvětlit různou sílu téže kyseliny nebo zásady v různých rozpouštědlech.

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Protolytická reakce (rovnováha) vždy obsahuje členy dvou konjugovaných párů (kyselina – zásada), např.



nebo:



Z předchozího textu je zřejmé, že síla kyselin a zásad může být ovlivněna rozpouštědlem. Podle chování dělíme rozpouštědla na

1 amfiprotní (protická) – podléhají autoprotolýze, tj. reakci



při níž ze dvou molekul rozpouštědla SH vznikne současně zásada i kyselina. Tato rozpouštědla mohou protony přijímat i odevzdávat. Amfiprotní rozpouštědla dělíme podle toho, která schopnost u nich převažuje, na

- vyrovnaná – mají přibližně stejnou schopnost chovat se jako kyselina i zásada (voda, alkoholy).
- protofilní – rozpouštědla s převažujícími bazickými vlastnostmi (např. kapalný amoniak, dimethylformamid).
- protogenní – rozpouštědla s převažujícími kyselými vlastnostmi (např. kyselina octová, sírová).

2 aprotogenní – mohou protony jen přijímat (pyridin, dimethylsulfoxid, monoketony, ethery).

3 inertní – nepřijímají ani neuvolňují protony (např. hexan, benzen, tetrachlormethan).

Nejběžnějším rozpouštědlem v analytické chemii je voda. Je rozpouštědlem amfiprotním, vyrovnaným, a podléhá autoprotolýze, při níž reagují její dvě molekuly tak, že se jedna chová jako kyselina a druhá jako zásada:



Rovnovážná konstanta autoprotolýzy je

$$K_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O})^+} \cdot a_{(\text{OH})^-}}{a_{(\text{H}_2\text{O})}^2}$$

Voda v tomto případě neobsahuje žádnou rozpuštěnou složku, je tedy chemickým indivi-
duem a její aktivita je rovna jedné $a_{(\text{H}_2\text{O})} = 1$. Pro rovnovážnou konstantu potom platí vztah

$$K_{(\text{H}_2\text{O})} = a_{(\text{H}_3\text{O})^+} \cdot a_{(\text{OH})^-}$$

Tuto konstantu nazýváme **iontový součin vody**. Pokud místo aktivit budeme uvažovat koncentrace, iontový součin vody (koncentrační) je definován následovně:

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

$$K_{(H_2O)} = [(H_3O)^+] \cdot [(OH)^-] \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

(při 20 °C)

Iontový součin vody se mění s teplotou a s iontovou silou roztoku. Při 100 °C je pro čistou vodu

$$K_{(H_2O)} \approx 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2}$$

Disociací vody vzniká stejné látkové množství $(H_3O)^+$ jako $(OH)^-$, takže v čisté vodě platí následující rovnost $[(H_3O)^+] = [(OH)^-]$:

platí tedy:

$$[(H_3O)^+] = [(OH)^-] = \sqrt{K_{H_2O}} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

(při 20°C).

Vzhledem k nízkým hodnotám molárních koncentrací iontů H_3O^+ nebo OH^- převádíme tyto na zápornou hodnotu jejich dekadických logaritmů.

$$-\log[(H_3O)^+] = -\log[(OH)^-] = pH = pOH \approx 7$$

(při 20°C)

Platí tedy

$$pH + pOH = pK_{H_2O} \approx 14$$

Pro kyselé roztoky platí $[(H_3O)^+] > [(OH)^-]$, pro zásadité $[(H_3O)^+] < [(OH)^-]$.

Zatímco silné elektrolyty (kyseliny i zásady) disociují kompletně, a pro jednosytné kyseliny tedy platí relace rovnosti mezi molární koncentrací kyseliny $c_{(HA)}$ a rovnovážnou molární koncentrací oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$

$$c_{(HA)} = [(H_3O)^+]$$

slabá kyselina HA disociuje ve svém roztoku pouze částečně



např.



Použijeme-li místo aktivit rovnovážné koncentrace a tyto dosadíme do Guldberg-Waageova zákona a předpokládáme-li, že $[H_2O] = \text{konst.}$, pak rovnovážná konstanta reakce přejde na konstantu, která se nazývá **konstanta acidity** K_{HA} :

$$K_{HA} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

pro disociaci kyseliny octové platí následující konstanta acidity K_{HA} :

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Konjugovaná zásada kyseliny HA je schopna přijmout vodíkový kation



U aniontů pocházejících ze slabých kyselin, tedy i u octanového anionu, hovoříme o hydrolyze. Následující rovnováha ukazuje chování octanového anionu ve vodě



Výše uvedená disociační rovnováha je charakterizovaná **konstantou bazicity** K_B

$$K_B = \frac{[(HA)] \cdot [(OH)^-]}{[A^-]}$$

pro disociaci octanového anionu potom platí následující tvar této konstanty

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [(OH)^-]}{[(CH_3COO)^-]}$$

Mezi konstantou acidity kyseliny a konstantou bazicity její konjugované zásady platí následující vztah, který je důležitý pro přepočet mezi těmito konstantami

$$K_{HA} \cdot K_B = K_{H_2O}$$

Konstanty acidity i bazicity se obvykle uvádějí ve formě záporných hodnot svých logaritmů (pK), tedy

$$pK_{HA} = -\log K_{HA} \quad pK_B = -\log K_B$$

Mezi pK_{HA} a pK_B platí

$$pK_{HA} + pK_B = pK_{H_2O} \approx 14$$

Hodnoty pK_{HA} některých kyselin:

Kyselina (ion)	$pK_{(HA)}$	Kyselina (ion)	$pK_{(HA)}$
Amonium	9,25	Ftalová: pK_{HAI}	2,95
Benzoová	4,20	pK_{HAI}	5,41
Boritá	9,24	Jantarová: pK_{HAI}	4,21
Citronová: pK_{HAI}	3,13	pK_{HAI}	5,64
pK_{HAI}	4,77	Kyanovodíková	9,22
pK_{HAI}	6,40	Mravenčí	3,75
EDTA: pK_{HAI}	2,07	Octová	4,75
pK_{HAI}	2,75	Pyridinium	5,18
pK_{HAI}	6,24	Sulfan: pK_{HAI}	7,07
pK_{HAI}	10,34	pK_{HAI}	12,20
Fenol	9,98	Siřičitá: pK_{HAI}	1,76
Fosforečná: pK_{HAI}	2,16	pK_{HAI}	7,21
pK_{HAI}	7,21	Uhličitá: pK_{HAI}	6,35
pK_{HAI}	12,32	pK_{HAI}	7,21
Vinná: pK_{HAI}	3,03		
pK_{HAI}	4,37		

Hodnoty pK_B některých slabých zásad:

Zásada (ion)	$pK(B)$	Zásada (ion)	$pK(B)$
Amoniak	4,76	Hydrazin	6,01
Anilin	9,38	$(HCO_3)^-$	7,65
Diethylamin	3,02	$(CO_3)^{2-}$	3,67
Ethylendiamin: pK_{BI}	3,35	pyridin	8,83
pK_{BI}	6,48		

2. Acidobazické rovnováhy – výpočty pH

Při výpočtu hodnoty pH roztoku, která je výsledkem ustavené acidobazické rovnováhy, je třeba nejprve určit, které protolyty jsou přítomny v roztoku, a pak rozhodnout, které z nich výrazně ovlivňují jeho pH. Kdybychom se snažili vypočítat správnou hodnotu pH tak, že bychom zahrnuli všechny protolyty v roztoku přítomné a všechny acidobazické rovnováhy, které se mohou uplatnit, získali bychom často rovnici vyššího než druhého stupně. Obvykle však postačí jen přibližná hodnota pH, která např. umožní sestavit průběh změny hodnoty pH při titraci nebo zjistit pH při dosažení bodu ekvivalence a pro tento účel postačí uvažovat jednu či dvě hlavní acidobazické rovnováhy.

V dalším textu odvodíme vztahy pro přibližný výpočet pH roztoků jednotlivých typů protolytů.

2.1 Silná kyselina je ve zředěném vodném roztoku dokonale disociována. Platí tedy následující rovnost: $c_{(HA)} = [H_3O^+]$.

$c_{(HA)}$ – analytická koncentrace kyseliny
 $[H_3O^+]$ – rovnovážná koncentrace oxoniového iontu

Pokud je kyselina jednosytná (např. HCl), pak platí $c_{HCl} = [H_3O^+]$. Je-li dvojsytná (např. H_2SO_4), je rovnovážná koncentrace oxoniového iontu dvojnásobkem analytické koncentrace kyseliny: $[H_3O^+] = 2c(H_2SO_4)$

(pozn. v případě kyseliny sírové lze uvažovat o úplné disociaci i do druhého stupně).



Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Tedy

$$pH = -\log[(H_3O)^+] = -\log c_{HA}$$

2.2 Vše, co bylo uvedeno o silné kyselině, platí obdobně o silné zásadě. Tedy $c_{(B)} = [(OH)^-]$,
Silná zásada takže $pOH = -\log c(OH)^-$. Pro pH silné zásady platí následující vztah:

$$pH = 14 + \log[(OH)^-]$$

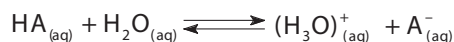
2.3 Vyjdeme z rovnice pro konstantu acidity
Slabá
jednosytná
kyselina

$$K_{HA} = \frac{[(H_3O)^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

z ní plyne pro molární koncentraci oxoniového kationtu

$$[(H_3O)^+] = K_{HA} \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Z rovnice disociace kyseliny je zřejmé, že $[A^-] = [(H_3O)^+]$



a současně z povahy slabých elektrolytů je zřejmé, že $[HA] \approx c_{(HA)}$, neboť zmenšení původní koncentrace kyseliny $c_{(HA)}$ o disociovaný podíl lze u slabých, tj. málo disociovaných kyselin, zanedbat. Dosazením a úpravou získáme

$$[(H_3O)^+] \approx \sqrt{K_{HA} \cdot c_{(HA)}}$$

a po zlogaritmování dostaneme pro hodnotu pH slabých jednosytných kyselin následující vztah

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{HA} - \log c_{(HA)})$$

Tohle lze tvrdit jen tehdy, pokud $[(H_3O)^+]$ není srovnatelné s c_{HA} , tedy pro vyšší koncentrace slabých kyselin.

2.4 Vztah pro rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$ u slabých jednosytných
Slabá kyselin platí analogicky pro rovnovážnou koncentraci hydroxidového anionu $[(OH)^-]$ pro
jednosytná slabé jednosytné zásady, a potom pro pOH platí
zásada

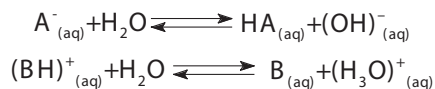
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{(B)})$$

pro přibližnou hodnotu pH potom platí následující vztah

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{(B)})$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

2.5 Hydrolyzovatelné soli Jako slabé elektrolyty (kyseliny a zásady) se mohou chovat i ionty, které reagují s molekulami vody ve vodném prostředí. K reakcím dochází dle následujících schémat:



Reakce se nazývá **hydrolyza**. Do roztoku se generují ionty, které budou ovlivňovat hodnotu pH, a tuto budou dle typu iontu posouvat do kyselé či bazické oblasti pH. K přibližné hodnotě pH takového roztoku potom můžeme dojít za použití následujících vztahů

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{(BH^+)} \cdot c_{(BH^+)}}$$

Úpravou tohoto výrazu dostaneme výraz

$$[H_3O^+] = \sqrt{\left(\frac{K_v}{K_B}\right) \cdot c_{(BH^+)}}$$

Po zlogaritmování dostaneme výslednou rovnici pro výpočet pH hydrolyzovatelné soli, kde hydrolyze podléhá kation

$$pH = \frac{1}{2} (pK_v - pK_B - \log c_{(BH^+)})$$

Analogicky s výrazem předcházejícím lze odvodit i výraz pro výpočet pH roztoků hydrolyzovatelných solí, kde hydrolyze podléhá anion pocházející ze slabé kyseliny

$$\begin{aligned} [(OH)^-] &= \sqrt{K_{A^-} \cdot c_{A^-}} \\ [(OH)^-] &= \sqrt{\left(\frac{K_v}{K_{HA}}\right) \cdot c_{A^-}} \\ pH &= \frac{1}{2} (pK_v + pK_{HA} + \log c_{(A^-)}) \end{aligned}$$

2.6 Tlumivé roztoky Tlumivé roztoky, jiným názvem **ústočné roztoky** či **pufry**. Jedná se o směsi tvořené jednak slabou kyselinou a její solí se silnou zásadou (např. CH_3COOH/CH_3COONa), nebo slabou zásadou a její solí se silnou kyselinou (např. NH_3/NH_4Cl). Jejich zásadní vlastností je schopnost udržovat hodnotu pH soustavy na přibližně konstantní hodnotě, a kompenzovat malé přídatky i silných elektrolytů do těchto soustav.

Z hlediska Brønstedovy teorie kyselin a zásad se tedy jedná o směsi slabé kyseliny a její konjugované zásady, nebo slabé zásady a její konjugované kyseliny. Rovnovážnou koncentraci oxoniového kationu $[(H_3O)^+]$ lze určit z konstanty acidity či konstanty bazicity

$$K_{(HA)} = \frac{[(A)^-] \cdot [(H_3O)^+]}{[HA]}$$

úpravou získáme rovnici pro výpočet rovnovážné koncentrace oxoniového kationu

$$[(H_3O)^+] = K_{(HA)} \cdot \frac{[HA]}{[(A)^-]}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Po zlogaritmování získáme výslednou rovnici, která se jmenuje Handerson–Hasellbachova rovnice

$$pH = pK_{(HA)} + \log \left(\frac{[(A)^-]}{[HA]} \right)$$

Lze ji ještě upravit do finálního tvaru

$$pH = pK_{(HA)} + \log[(A)^-] - \log[HA]$$

Pro zásady by se jednalo o naprosto analogické tvary, pouze by se operovalo s konstantou bazicity K_b a s nezbytným rozdílem pOH od pK_v :

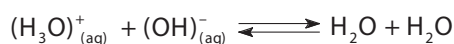
$$pH = pK_v - \left(pK_b + \log \left(\frac{[(BH)^+]}{[B]} \right) \right)$$

případně

$$pH = pK_v - pK_b - \log[(BH)^+] + \log[B]$$

Využití při titraci 3. Acidobazické reakce jsou základem metod neutralizační odměrné analýzy (neutralizačních titrací). Stanovujeme-li obecně nějakou zásadu, zjišťujeme objem odměrného roztoku kyseliny, který musíme přidat k dosažení chemické ekvivalence (tj. bodu ekvivalence), a taková titrace se nazývá **acidimetrie**. Stanovujeme-li nějakou kyselinu, titrujeme odměrným roztokem zásady, jehož objem do bodu ekvivalence měříme, a taková titrace se nazývá **alkalimetrie**.

Při neutralizačních titracích probíhá reakce typu



Jiné typy titrací jsou založeny na oxidačně-redukčních, srážecích či komplexotvorných chemických reakcích. U všech typů reakcí se během titrace mění sledovaná veličina v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku (např. hodnota pH, potenciál elektrody ponořené do titrovaného roztoku, absorpce záření tímto roztokem, elektrická vodivost titrovaného roztoku apod.). Tuto změnu lze též sledovat v závislosti na **vytitrovaném podílu a** . Je to poměr látkového množství stanovované látky, které již zreagovalo s odměrným roztokem (n_{vyt}), k původnímu látkovému množství stanovované látky ($n_{pův}$).

$$a = \frac{n_{vyt}}{n_{pův}}$$

Látkové množství n_{vyt} zjistíme z látkového množství odměrného roztoku, jež bylo při titraci přidáno. K přepočtu látkového množství jedné látky na ekvivalentní látkové množství druhé látky použijeme **stechiometrický (titrační) faktor f_r** , odvozený z vyčíslené rovnice chemické reakce.

3.1 Titrační křivka Aby se mohl při titraci co nejpřesněji zjistit bod ekvivalence, sleduje se změna takové veličiny, která se mění v okolí bodu ekvivalence nejvýrazněji. Graficky vyjádřená závislost této veličiny na objemu přidaného odměrného roztoku se nazývá **titrační křivka**.

Při neutralizačních titracích se v okolí bodu ekvivalence výrazně mění hodnota pH titrovaného roztoku. Titrační křivka neutralizačních titrací tedy vyjadřuje závislost pH titrovaného roztoku na objemu přidaného odměrného roztoku. Z tvaru titrační křivky můžeme usuzovat na přesnost titrace. Průběh titrační křivky můžeme zjistit experimentálně nebo výpočtem. Uvedeme výpočet průběhu titrační křivky pro titrace různých kyselin roztokem silné jednosytné zásady (alkalického hydroxidu).

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

3.1.1 Titrace silné kyseliny (např. HCl) silnou jednosytnou zásadou (např. NaOH)

(viz. tabulka + graf č. 1)

- pH na počátku titrace: v roztoku je pouze silná jednosytná kyselina; hodnotu pH počítáme podle vztahu pro výpočet pH silných jednosytných kyselin

$$pH = -\log[(H_3O)^+]$$

- pH před bodem ekvivalence: v roztoku je zbytek silné kyseliny (HCl) a vznikající sůl (NaCl), která není v tomto případě (při neutralizaci silné kyseliny silnou zásadou) protolytem; hodnota pH se opět vypočítá podle vztahu

$$pH = -\log[(H_3O)^+]$$

koncentraci zbývajících (tedy ještě neztitrovaných) HCl vypočteme podle vztahu

$$c_{(HCl)} = \frac{(c_{(HCl)_{poč.}} \cdot V_{(HCl)_{poč.}}) - (c_{NaOH} \cdot V_{NaOH})}{(V_{(HCl)_{poč.}} + V_{NaOH})}$$

- pH v bodě ekvivalence: označuje se **pT** a nazývá se **titrační exponent**; roztok obsahuje pouze chlorid sodný, který není protolyt – jako protolyt se uplatní pouze voda a $pH \approx 7$.)

- pH za bodem ekvivalence: v roztoku je přítomen volný hydroxid sodný a chlorid sodný, který není protolyt; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$pH = 14 + \log[(OH)^-]$$

Koncentraci volného (nadbytečného) hydroxidu sodného (c'_{NaOH}) vypočteme podle následujícího výrazu

$$c'_{(NaOH)} = \frac{(c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}) - (c_{(HCl)_{poč.}} \cdot V_{(HCl)_{poč.}})}{(V_{(HCl)_{poč.}} + V_{(NaOH)})}$$

3.1.2 Titrace slabé jednosytné kyseliny (např. CH₃COOH) silnou jednosytnou zásadou (např. NaOH) (viz tabulka + graf č. 2)

- pH na počátku titrace: v roztoku je pouze kyselina octová; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)} - \log c_{(HA)})$$

- pH před bodem ekvivalence: v roztoku je kyselina octová a octan sodný, což je tlumivý roztok; jeho pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx pK_{(HA)} + \log c_{(A^-)} - \log c_{(HA)}$$

Potřebné koncentrace $c_{(HA)}$ a $c_{(A^-)}$ se vypočítají takto

$$c_{(HA)} = c_{(CH_3COOH)} = \frac{(c_{(CH_3COOH)} \cdot V_{(CH_3COOH)}) - (c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)})}{(V_{(CH_3COOH)} + V_{(NaOH)})}$$

$$c_{(A^-)} = c_{(CH_3COO^-)} = \frac{c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{V_{(CH_3COOH)} + V_{(NaOH)}}$$

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

Při spotřebě $V_{(\text{NaOH})} = V_{\text{ekv}}/2$, kde V_{ekv} je spotřeba odměrného roztoku v bodu ekvivalence, je $c_{(\text{A}^-)} = c_{(\text{HA})}$ a $\text{pH} = \text{p}K_{(\text{HA})}$. Hodnota $\text{p}K_{(\text{HA})}$ se tedy rovná pH roztoku, v němž je poměr látkových množství kyseliny a její konjugované báze roven 1.

– pH v bodě ekvivalence: v roztoku je octan sodný a jako protolyt se uplatní octanový anion; hodnota pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{HA})} + \log c_{(\text{A}^-)})$$

$$c_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})_{\text{ekv.}}}}{V_{(\text{CH}_3\text{COOH})} + V_{(\text{NaOH})_{\text{ekv.}}}}$$

– pH za bodem ekvivalence: Roztok obsahuje octan sodný a hydroxid sodný, tedy dva protolyty. Protolýza octanu sodného jako slabého protolytu v přítomnosti hydroxidu sodného jako silného protolytu je potlačena a pro výpočet se může zanedbat. Počítáme tedy tak, jako kdyby byl v roztoku přítomen samotný hydroxid sodný, tedy obdobně jako při titraci silné kyseliny hydroxidem sodným.

3.1.3 Titrace slabé jednosytné zásady (např. NH_3) silnou jednosytnou kyselinou (např. HCl) (viz tabulka + graf č. 3)

– pH na začátku titrace: v roztoku je pouze amoniak, tedy slabá zásada; pH se potom vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{B})} - \log c_{(\text{B})})$$

– pH před bodem ekvivalence: v roztoku je zbytek amoniaku a vznikající chlorid amonný, jedná se tedy o tlumivý roztok; jeho pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{v}} - \text{p}K_{(\text{B})} - \log c_{(\text{BH}^+)} + \log c_{(\text{B})}$$

Potřebné koncentrace obou protolytů jsou

$$c_{(\text{B})} = c_{(\text{NH}_3)} = \frac{(c_{(\text{NH}_3)_{\text{poč.}}} \cdot V_{(\text{NH}_3)_{\text{poč.}}} - (c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})})}{(V_{(\text{NH}_3)_{\text{poč.}}} + V_{(\text{HCl})})}$$

$$c_{(\text{BH}^+)} = c_{(\text{NH}_4^+)} = \frac{c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{(V_{(\text{NH}_3)_{\text{poč.}}} + V_{(\text{HCl})})}$$

– pH v bodě ekvivalence: v roztoku je přítomný pouze chlorid amonný; pH se vypočítá podle vztahu

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{(\text{B})} + \log c_{(\text{BH}^+)})$$

$$c_{(\text{BH}^+)} = c_{(\text{NH}_4^+)} = \frac{c_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})_{\text{ekv.}}}}{V_{(\text{NH}_3)_{\text{poč.}}} + V_{(\text{HCl})_{\text{ekv.}}}}$$

– pH za bodem ekvivalence: v roztoku se nachází chlorid amonný a kyselina chlorovodíková, tedy slabá kyselina (NH_4^+) a silná kyselina (HCl); protolýzu slabé kyseliny v přítomnosti kyseliny silné můžeme zanedbat a přibližnou hodnotu pH vypočítáme tak, jako kdyby byla v roztoku samotná HCl , jejíž koncentraci $c'_{(\text{HCl})}$ vypočítáme takto

$$c'_{(HCl)} = \frac{(c_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}) - (c_{(NH_3)_{poč.}} \cdot V_{(NH_3)_{poč.}})}{(V_{(HCl)} + V_{(NH_3)_{poč.}})}$$

3.1.4 Titrace vícesytné kyseliny (např. H_3PO_4) (viz. tabulka + graf č.4)

- pH na počátku titrace: v roztoku je obsažena vícesytná kyselina (H_3PO_4); přibližnou hodnotu pH jejího roztoku vypočteme podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)} - \log c_{(HA)})$$

Tento způsob výpočtu můžeme použít při základní úvaze o hodnotách dílčích konstant acidity jednotlivých dílčích disociačních rovnováh vícesytné kyseliny, přičemž platí, že $K_{(HA)_I}$ téměř všech běžných vícesytných kyselin je alespoň 10x větší než hodnota $K_{(HA)_II}$ a ta je opět podstatně větší než $K_{(HA)_III}$.

- pH před prvním bodem ekvivalence: v roztoku je směs kyseliny H_3PO_4 a vzniklé konjugované zásady ($H_2PO_4^-$), tedy tlumivý roztok, jehož pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx pK_{(HA)_I} + \log c_{(A^-)} - \log c_{(HA)}$$

Za $pK_{(HA)}$ se dosadí $pK_{(HA)_I}$ a koncentrace $c_{(HA)}$ a $c_{(A^-)}$ se vypočtou podobně jako při titraci slabé jednosytné kyseliny.

- pT₁: v 1. bodě ekvivalence je v roztoku amfolyt ($H_2PO_4^-$), jehož pH se vypočítá podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)_I} + pK_{(HA)_II})$$

- pH mezi 1. a 2. bodem ekvivalence: v roztoku je směs ($H_2PO_4^-$) a (HPO_4^{2-}), tedy směs kyseliny a konjugované zásady; při výpočtu pH tohoto tlumivého roztoku použijeme vztah

$$pH \approx pK_{(HA)_II} + \log c_{(A^{2-})} - \log c_{(HA^-)}$$

Při poloviční spotřebě mezi pT₁ a pT₂ platí, že $pH = pK_{(HA)_II}$.

- pT₂: v druhém bodě ekvivalence je v roztoku amfolyt (HPO_4^{2-}). Jeho pH se vypočítá z hodnot $pK_{(HA)_II}$ a $pK_{(HA)_III}$ podle vztahu

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_{(HA)_II} + pK_{(HA)_III})$$

- pH mezi 2. a 3. bodem ekvivalence: v roztoku je směs (HPO_4^{2-}) a (PO_4^{3-}). Hodnota pH tohoto tlumivého roztoku se vypočítá ze vztah

$$pH \approx pK_{(HA)_III} + \log c_{(A^{3-})} - \log c_{(HA^{2-})}$$

- pT₃: v 3. bodě ekvivalence je v roztoku jediný protolyt (PO_4^{3-}), což je slabá zásada (anion hydrolyzované soli); k výpočtu použijeme vztahu

$$pH \approx 7 + (pK_{(HA)_III} + \log_{(A^{3-})})$$



Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

úloha 3

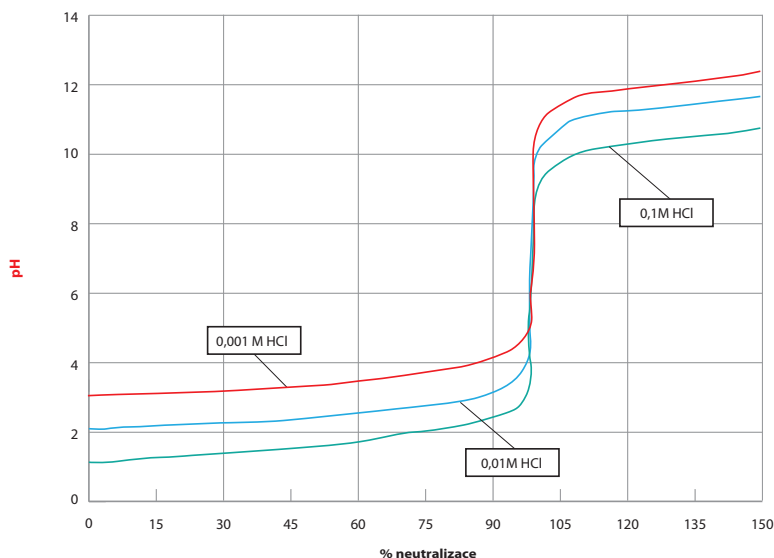
Přílohy Na závěr teoretického úvodu k acidobazickým rovnováhám je pro porovnání připojeno několik titračních křivek různých protolytů.

tabulka + graf č.1 Tabulka hodnot a titrační křivky znázorňující průběh titrace silné kyseliny silnou zásadou.

Odišný průběh odpovídá různým molárním koncentracím titrované HCl. Koncentrace odměrného roztoku, kterým byla silná zásada hydroxid sodný NaOH, činila $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Je patrné, že s klesající koncentrací HCl se zmenšuje rozpětí titračních křivek. Pro všechny tři platí, že bod ekvivalence leží při $\text{pH} = 7$. Je to důsledek skutečnosti, že v bodě ekvivalence se v roztoku nachází pouze chlorid sodný, který není protolytem, a tudíž neovlivňuje hodnotu pH výsledného roztoku.

% neutralizace	10^{-1}M HCl pH	10^{-2}M HCl pH	10^{-3}M HCl pH
0	1,10	2,04	3,00
10	1,18	2,08	3,05
50	1,55	2,36	3,30
90	2,31	3,04	4,00
99	3,30	4,04	5,00
99,9	4,30	5,04	6,00
99,99	5,30	6,04	6,79
100,00	7,00	7,00	7,00
100,01	8,70	7,96	7,21
100,10	9,70	8,96	8,00
101,00	10,70	9,96	9,00
110,00	11,64	10,96	10,00
150,00	12,24	11,60	10,69

**Titrace
silné
kyseliny
silnou
zásadou**

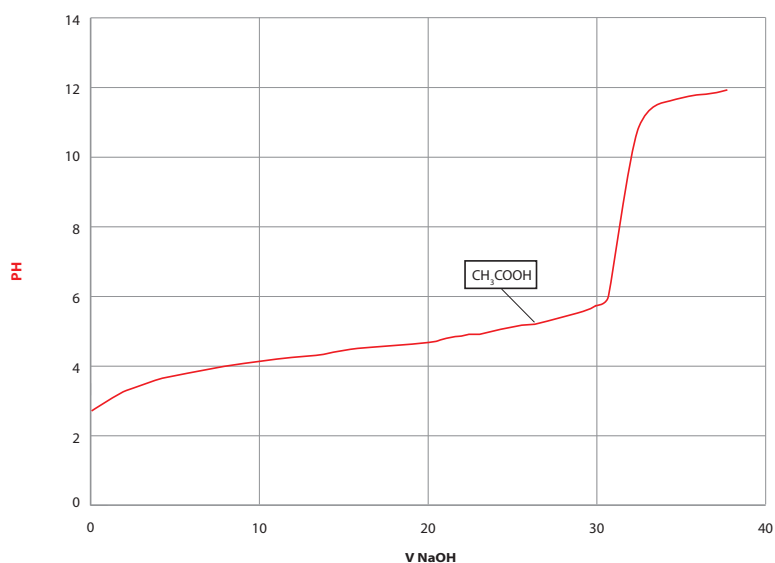


Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

tabulka + graf č.2 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace slabé kyseliny CH_3COOH (k. octová) silnou zásadou NaOH .

číslo měření	V(NaOH) 0,1M [ml]	pH	číslo měření	V(NaOH) 0,1M [ml]	pH
1.	0	2,60	15.	25	5,00
2.	2	3,18	16.	26	5,09
3.	4	3,56	17.	27	5,20
4.	6	3,77	18.	28	5,32
5.	8	3,93	19.	29	5,47
6.	10	4,04	20.	30	5,72
7.	12	4,16	21.	31	6,09
8.	14	4,27	22.	32	9,55
9.	16	4,42	23.	33	11,02
10.	18	4,54	24.	34	11,42
11.	20	4,65	25.	35	11,59
12.	22	4,78	26.	36	11,70
13.	23	4,84	27.	37	11,77
14.	24	4,92	28.	38	11,85

**Titrace
slabé
kyseliny
silnou
zásadou**

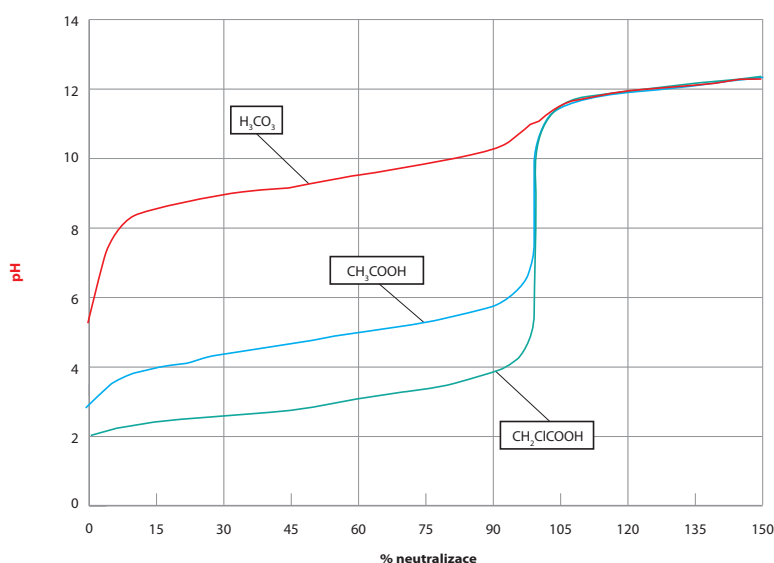


tabulka + graf č.2 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace různých slabých kyselin (H_3BO_3 , CH_3COOH , ClCH_2COOH) silnou zásadou NaOH . Rozdíly hodnot konstant acidity přináší rozdílnost ve tvarech titračních křivek.

Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

neutralizace %	kyselina chloroctová pH	kyselina octová pH	kyselina boritá pH
0	1,93	2,88	5,12
10	2,36	3,81	8,28
50	2,86	4,76	9,23
90	3,82	5,72	10,19
99	4,86	6,76	10,91
100	7,78	8,73	10,96
101	10,70	10,7	11,05
110	11,64	11,64	11,64
150	12,24	12,24	12,24

**Titrace
slabých
kyselin
silnou
zásadou**



tabulka + graf č.3 Tabulka hodnot a titrační křivka znázorňující průběh titrace různých slabých zásad (NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) silnou kyselinou HCl .

Neutralizační titrace byly vždy provedeny pro slabou zásadu o molární koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a použitý odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové měl koncentraci také $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rozdílné průběhy souvisí s rozdílnou silou příslušných zásad, což je vidět z hodnot konstant bazicity.

pK_B (diethylamin – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) = **3,02**

pK_B (amoniak – NH_3) = **4,76**

pK_B (anilin – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) = **9,38**

neutralizace %	diethylamin pH	amoniak pH	anilin pH
0	11,94	11,12	8,81
10	11,60	10,19	5,57
50	10,98	9,24	4,62
90	10,03	8,28	3,66
99	8,98	7,24	3,11
100,00	6,14	5,27	2,96
101,80	4,00	4,00	2,51
110,00	2,08	2,08	2,08
150,00	1,54	1,54	1,54

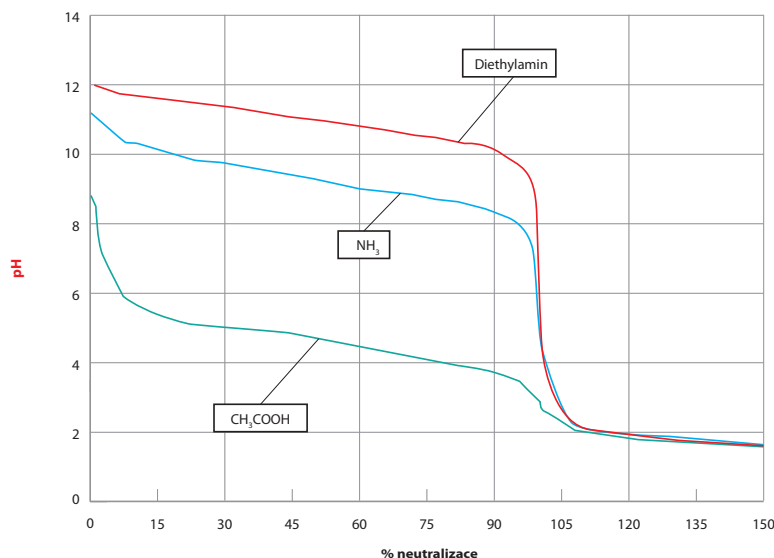


MOLAPP
MOBILNÍ LABORATOR
PŘÍRODOVĚDNÝCH
PŘEDMĚTŮ



Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

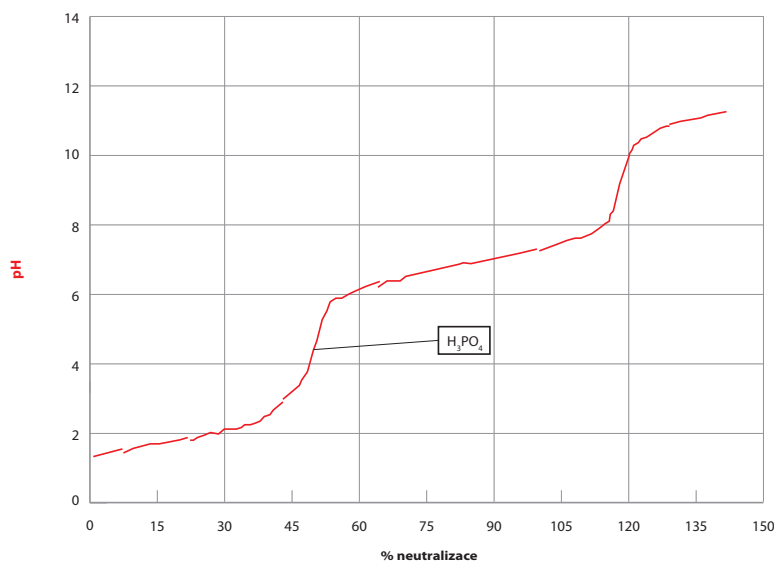
Titrace
slabých
zásad
silnou
kyselinou



tabulka + graf č.4 Tabulka hodnot vyjadřující změny hodnot pH vodného roztoku H_3PO_4 v průběhu titrace silnou zásadou NaOH.

Graf vystihující průběh titrace vícesytné kyseliny H_3PO_4 silnou zásadou NaOH. Dobře jsou vidět dva body ekvivalence, třetí se ukazuje pouze velmi slabě, a není dobře pozorovatelný.

Titrace
vícesytné
kyseliny
silnou
zásadou





Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy

úloha 3

číslo měření	V 0,1M NaOH	pH titrovaného roztoku	číslo měření	V 0,1M NaOH	pH titrovaného roztoku
	0	1,35			
1.	5	1,40	35.	84	6,64
2.	7	1,43	36.	86	6,70
3.	9	1,50	37.	88	6,75
4.	11	1,60	38.	90	6,80
5.	13	1,65	39.	92	6,85
6.	15	1,68	40.	94	6,90
7.	17	1,72	41.	96	6,95
8.	19	1,77	42.	98	7,00
9.	21	1,82	43.	100	7,06
10.	23	1,85	44.	102	7,12
11.	26	1,90	45.	104	7,18
12.	30	2,00	46.	106	7,24
13.	32	2,04	47.	108	7,30
14.	34	2,12	48.	110	7,37
15.	38	2,17	49.	112	7,44
16.	42	2,26	50.	114	7,52
17.	45	2,33	51.	116	7,62
18.	50	2,50	52.	118	7,73
19.	52	2,67	53.	120	7,86
20.	54	2,95	54.	122	8,05
21.	56	3,23	55.	125	8,62
22.	58	3,53	56.	127	9,65
23.	60	4,18	57.	129	10,21
24.	62	5,22	58.	131	10,48
25.	64	5,78	59.	133	10,66
26.	66	5,94	60.	135	10,80
27.	68	6,03	61.	137	10,90
28.	70	6,15	62.	139	10,98
29.	72	6,24	63.	141	11,05
30.	74	6,32	64.	143	11,11
31.	76	6,39	65.	145	11,17
32.	78	6,45	66.	147	11,22
33.	80	6,52	67.	150	11,28
34.	82	6,58			