

## Happe-aluse tiitrimine

Ilmselt kasutatavaim tiitrimismeetod

26.09.2019

1

## Hape-alus reaktsioon

- "tiitrimisreaktsiooni etalon"
  - Peaaegu perfektne stöhhiomeetria, mis ei ole mõjutatud ühegi teise komponendi poolt
  - Üks kiiremaid teadaolevaid reaktsioone
  - Piisavalt tugevate hapetega/alustega kulgeb lõpuni
  - Suur valik saadaolevaid indikaatoreid ja on lihtne ka elektrokeemiliselt (potentsiomeetriliselt) lõpp-punkti määrata

26.09.2019

2

## Brønstedi hapete teooria

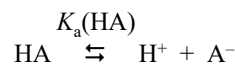
- Happed on ained, mis loovutavad prootoni
- Alused on ained, mis liidavad prootoni
- Happe ja aluse vahelise reaktsiooni tulemusena moodustuvad uus hape ja uus alus

26.09.2019

3

## Hapete tugevus

- Vesilahuses hape HA dissotsieerub:



$$K_a(\text{HA}) = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \approx \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a(\text{HA}) = -\log K_a(\text{HA}) = -\log \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \text{pH} - \log \frac{a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

- $\text{p}K_a$  väärtus on happe tugevuse mõõduks
  - Mida **madalam**  $\text{p}K_a$  väärtus seda **tugevam** hape

26.09.2019

4

## Tasakaalulised ja analüütilised kontsentratsioonid

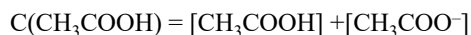
- Mingi aine **analüütiline kontsentratsioon** lahuses näitab, milline kogus seda ainet on lahusele lisatud või muul moel sinna jõudnud
  - Aga aine ei pruugi seal olla sellel kujul, nagu ta lisati
- Mingi osakese **tasakaaluline kontsentratsioon** lahuses väljendab *selle konkreetse osakese* sisaldust selles lahuses
- Näide:
  - Lisades veele  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ta osaliselt jääb  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kujule ja osaliselt ioniseerub andes  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

26.09.2019

5

## Seos analüütilise ja tasakaalulise kontsentratsiooni vahel

- Aine analüütiline kontsentratsioon lahuses on võrdne kõigi tema esinemisvormide tasakaaluliste kontsentratsioonide summaga:



Analüütiline  
kontsentratsioon

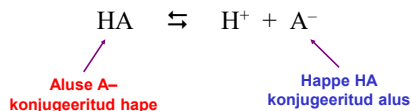
Tasakaalulised  
kontsentratsioonid

26.09.2019

6

## Hape ja selle konjugeeritud alus

- Anioon  $A^-$  on happe HA **konjugeeritud alus**
  - hape HA on aluse  $A^-$  **konjugeeritud hape**
  - Alus  $A^-$  on anioonne alus
  - Näide:  $CH_3COO^-$  on  $CH_3COOH$  konjugeeritud alus



26.09.2019

7

## Hape puhverdatud lahuses (1)

- Kui lahustada hapet HA (või selle soola) lahuses, mis on **puhverdatud**
  - ehk omab **enam-vähem püsivat pH** väärtust, mis muutub vähe happe või aluse lisamisel
- siis **kahe vormi** HA ja  $A^-$  **suhe** on määratud pH ja HA  $pK_a$  poolt:

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} \approx \log \frac{a(A^-)}{a(HA)} = pH - pK_a(HA)$$

26.09.2019

8

## Hape puhverdatud lahuses (2)

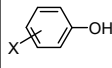
pH-p $K_a$	$[A^-] : [HA]$
-2	1 : 100
-1	1 : 10
0	1 : 1
1	10 : 1
2	100 : 1

- Kui pH ja  $pK_a$  erinevad 3 ühikut või rohkem, siis saame öelda, et hape on **praktiliselt täielikult dissotsieerunud** või **praktiliselt täielikult mitte-dissotsieerunud**

26.09.2019

9

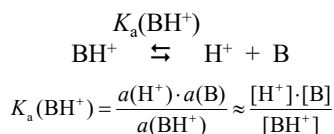
## Põhiliste hapete klasside tugevused vees

Klass	Valem	$pK_a$ vahemik	Näited/Kommentaariid
Mineraalsed happed	HCl, HBr, $H_2SO_4$ , $HClO_4$ , ...	< 0	Mittekeemiline, "tava-põhine" klass Happeks on $H_3O^+$
Karboksüülhapped	R-COOH, Ar-COOH, ...	(1) 2 .. 5	$CH_3COOH$ 4.76, PhCOOH 4.21
Fenoolid		(3) 6 .. 10	Fenool 9.89, 4-nitrofenool 7.15, 2,4-dinitrofenool 3.96 (ainult mõningaid fenole saab tiitrida)
Protoneeritud alused (katioonsed happed)	Vaata aluste alt		

10

## Aluste tugevus

- Aluste tugevust väljendatakse tavaliselt selle konjugeeritud happe tugevuse kaudu:



$$pK_a(BH^+) = -\log K_a(BH^+) = -\log \frac{a(H^+) \cdot a(B)}{a(BH^+)} = pH - \log \frac{a(B)}{a(BH^+)}$$

- konjugeeritud happe  $pK_a$  on aluste tugevuse mõõduks
  - Mida **kõrgem**  $pK_a$  väärtus seda **tugevam** alus

26.09.2019

11

## Aluste tugevus

- Alus puhverdatud lahuses: käitub analoogselt happega
- Mõnikord väljendatakse aluste tugevust ka  $K_b$  väärtuse kaudu:

$$K_a \cdot K_b = K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-)$$

26.09.2019

12



## Hüdroksiidid kui alused

- Kuidas hüdroksiidid, nt NaOH, sobivad sellesse pilti?
- Aluseks on siin OH<sup>-</sup>
  - See on anioonne alus
  - Na<sup>+</sup> on ainult inertne vastasioon
- OH<sup>-</sup> konjugeeritud hape on H<sub>2</sub>O
- H<sub>2</sub>O kui happe tugevus:
 
$$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.74$$

26.09.2019

13

## Põhiliste aluste klasside tugevused vees

Klass	Valem	pK <sub>a</sub> ulatus	Näited/Kommentaariid
Hüdroksiidid	OH <sup>-</sup>	15.7	NaOH, KOH, Et <sub>4</sub> NOH Aluseks on OH <sup>-</sup>
Amiinid	RNH <sub>2</sub> RR'NH RR'R''N	9 .. 11.5	NH <sub>3</sub> 9.24, Etüülamiin 10.70, Dietüülamiin 11.02,
N-hetero- tsükliid	Väga erinevad ainete klassid	1 .. 10	Püridiin 5.25,  Imidasool 6.99, 4-aminopüridiin 9.17  (mitmeid neist alustest ei saa tiitrida vesilahustes)
Happe anioonid	Vaata hapete alt		<b>pK<sub>a</sub> väärtused on aluste konjugeeritud hapete omad!</b>

26.09.2019

14

## Happe ja aluse tugevus ja tiitrimine

- Happeid pK<sub>a</sub> väärtusega **alla 6** saab vesilahuses veel enam vähem mõistlikult tiitrida
- Aluseid pK<sub>a</sub> väärtusega **üle 8** saab vesilahuses veel enam vähem mõistlikult tiitrida
  - Ehk aluseid, mille pK<sub>b</sub> on **alla 6**
- **Tugevaid** happeid või **tugevaid** aluseid kasutatakse kui titrante

26.09.2019

15

## Tiitrimiskõver

- Happe-aluse tiitrimine:
  - Seos pH ja lisatud titrandi ruumala vahel
- Annab olulist informatsiooni tiitrimise kohta
- Aitab indikaatori valiku tegemisel

26.09.2019

16

## Tiitrimiskõver: Näited

- Näide happe tiitrimisel tugeva alusega:
  - Happe kontsentratsioon:  $C_{\text{HA}} = 0.01 \text{ mol/l}$
  - Titrandi lahus:  $C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol/l}$
  - Happe lahuse ruumala:  $V_{\text{HA}} = 50 \text{ ml}$
- Lihtsustused:
  - Lahuse ruumala on konstantne
  - Eeldatakse, et kõik aktiivsuskoeffitsiendid on  $f = 1$

26.09.2019

17

## Stõhhiomeetriapunkt

- Stõhhiomeetriapunkt määratakse kindlaks ühel kahest moodusest:
  - Indikaatoriga
  - Potentsiomeetriliselt

26.09.2019

18

## Tavalisemad titrandid

- Aluselised:
  - Naatriumhüdroksiid
  - Kaaliumhüdroksiid
  - Tetraalküülammooniumhüdroksiidid (näiteks  $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$ )
- Happelised:
  - HCl
  - $\text{HClO}_4$
- Üski neist pole põhiaine omadustega
- Aluselised kardavad  $\text{CO}_2$

26.09.2019

19

## Happelised titrandid

Omadused	HCl	$\text{HClO}_4$
Lähteaine	Ligik. 35% lahus	Ligik. 67% lahus
Põhiaine?	Ei	Ei
Tugevus	vesilahuses: Tugev mitte-vesil.: Nõrk	vesilahuses: Tugev mitte-vesil.: Tugev
Titrandi lahuse stabiilsus	Väga pikk	vesilahuses: Väga pikk mitte-vesil.: erinev
Tundlikkus $\text{CO}_2$ suhtes	Puudub	Puudub
Tundlikkus $\text{O}_2$ suhtes	Puudub	Puudub
Kommentaariid	Ebasobiv mõnedes mitte-vesilahustes	Vesilahustes ei oma eeliseid HCl ees

26.09.2019

20

## Aluselised titrandid

Omadused	NaOH, KOH	$\text{R}_4\text{NOH}$
Lähteaine	Tahke	Tahke/vedel (puhas)
Põhiaine?	Ei	Ei
Lahustuvus	Vesilahuses: Jah mitte-vesi: enamasti Ei	Vesilahuses: Jah Mitte-vesi: enamasti Jah
Tugevus	Tugev	Tugev
Titrandi lahuse stabiilsus	Aeg-ajalt vaja kontrollida	Piiratud stabiilsus
Tundlikkus $\text{CO}_2$ suhtes	Tugev	Tugev
Tundlikkus $\text{O}_2$ suhtes	Puudub	Mõnes ulatuses
Kommentaariid	Ebasobiv mõnedes mitte-vesilahustes	Puudub eelis vesilahustes

26.09.2019

21

## Põhiained (standardained)

- Happelised:
  - Oblikhape ( $\text{p}K_a = 1.25, 4.25$ )
  - Merivaikhape ( $\text{p}K_a = 4.19, 5.48$ )
  - Bensoehape ( $\text{p}K_a = 4.21$ )
  - Kaaliumvesinikftalaat ( $\text{p}K_a = 5.51$ )
- Aluselised:
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{p}K_a = 10.33$ )
  - Tris ( $\text{p}K_a = 8.10$ )

26.09.2019

22

## Happelised Standardained

Omadused	Merivaikhape	Oblikhape	Kaaliumvesinikftalaat
Struktuur			
$\text{p}K_a$ väärtus	4.16, 5.61	1.23, 4.19	5.51
Ekvivalentmass (g/mol)	118.09 / 2	126.07 / 2	204.22
Hügrokoopne?	Ei	Mõnevõrra	Ei
Tundlikkus $\text{O}_2$ suhtes	Ei	Ei	Ei
Kommentaariid		Kristallvesi on veidi tülikas	

26.09.2019

23

## Aluselised Standardained

Omadused	Naatrium karbonaat	Tris
Struktuur	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2$
$\text{p}K_a$ väärtus	10.32, 6.37	8.10
Ekvivalentmass (g/mol)	105.99 / 2	121.14
Hügrokoopne?	Teatud määral	Mitte eriti
Tundlikkus $\text{CO}_2$ suhtes	Tahkel kujul mitte	Tahkel kujul mitte
Kommentaariid	Kasutatakse teist lõpp-punkti, lahust kuumutatakse lühidalt enne lõpppunkti. Vastasel juhul hüpe väga väike.	Alus on nõrgapoolne

26.09.2019

24

## Happe-aluse indikaatorid

- Happe-aluse indikaatorid on nõrgad happed või alused,
  - mille protoneerunud ja deprotoneerunud vormid on lahuses erinevat värvi
  - Ja need värvused on väga intensiivsed
    - Indikaatorit saab panna väga vähe
- Värvimuutuse pH vahemikku nimetatakse **pöördealaks**
- Levinumad indikaatorid koos pöördealadega:
  - Metüüloranž: **punane** → **kollane** (3.0 .. 4.4)
  - Fenoolftaleiin: värvitu → **roosa** (8.2 .. 10.0)

26.09.2019

25

## Indikaatorid: Fenoolftaleiin

Species	$H_2In^{+}$	$H_2In$	$In^{2-}$	$In(OH)^{3-}$
Structure				
Model				
pH	< 0	0-8.2	8.2-12.0	> 12.0
Conditions	strongly acidic	acidic or near-neutral	alkaline	strongly alkaline
Color	orange	colorless	pink to fuchsia	colorless
Image				

26.09.201

Allikas: Wikipedia

## Indikaatorid: Fenoolftaleiin

- Värvi muutuse vahemik : pH 8.2 .. 10.0

Värvitu

Roosa

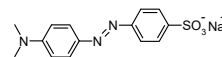
- Sobilik tugevate ja nõrkade hapete tiitrimiseks tugevate alustega

26.09.2019

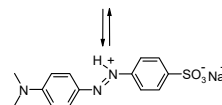
27

## Indikaatorid: Metüüloranž

- Molekuli struktuuri ja värvi muutuse vahemik:



Üle  
pH 4.4



Alla  
pH 3.1

- Sobilik tugevate ja nõrkade aluste tiitrimiseks tugevate hapetega

26.09.2019

28