

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování silných protolytů ve vodných roztocích, žák se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou ze základních instrumentálních analytických technik; během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH silných protolytů; dle použité koncentrace stanovovaného protolytu, případně odměrného roztoku, titrační křivka variuje a při interpretaci si žák osvojuje podstatná fakta o vlivu koncentrace roztoků na průběh stanovení; žáci se seznámí s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako metody odměrné analýzy

Klíčová slova: Alkalimetrie, silná kyselina, silná zásada, pH, bod ekvivalence, titrační křivka

Laboratorní práce

Doba na přípravu:

20 min

Doba na realizaci:

30–35 min

Doba na zprac. dat:

30–35 min

Obtížnost:

střední

Alkalimetrická titrace silné kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny chlorovodíkové HCl odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH.

- Cíl**
- Pomocí odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit molární koncentraci vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).
 - Z naměřených hodnot pH, měnících se v důsledku přidaného objemu odměrného roztoku silné zásady (NaOH) v průběhu stanovení, sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povšimnout si tvaru titrační křivky. Pokusit se interpretovat rozdíly mezi titračními křivkami při titraci silné kyseliny silnou zásadou, avšak s jinými koncentracemi kyseliny chlorovodíkové (HCl), případně s rozdílnou koncentrací odměrného roztoku hydroxidu sodného (NaOH).
 - Grafické zpracování a analýza titračních křivek (detekce bodu ekvivalence).
 - Využití první a druhé derivace při znázornění a detekci bodu ekvivalence.
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny chlorovodíkové na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Použití acidobazických indikátorů jako způsobu pro vizuální detekci bodu ekvivalence. Funkční oblast indikátoru (oblasti barevných přechodů jednotlivých strukturních forem indikátorů jako funkce pH vodných roztoků kyselin a zásad).
 - Seznámit se s titrační aparaturou používanou v kvantitativní odměrné analýze.

Teoretický úvod (viz: acidobazické rovnováhy)

Pomůcky **Přístrojové vybavení:** datalogger LABQUEST, počítač s nainstalovaným programem Logger Pro, pH-elektroda Vernier, magnetická míchačka + magnetické míchadlo

Laboratorní technika: laboratorní stojan, držák na byrety, byreta ($V = 50 \text{ ml}$), odměrná pipeta ($V = 1 \text{ ml}$, 10 ml , 50 ml), titrační baňka ($V = 250 \text{ ml}$), odměrná baňka ($V = 100 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ ml}$), držák pH elektrody (není podmínkou), stříčka, pipetovací balonek

Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

pozn.: Pro dosažení vyšší přesnosti stanovení je nezbytností standardizace odměrného roztoku NaOH.

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

HCl: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

R37 Dráždí dýchací orgány.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



NaOH: **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R35** Způsobuje těžké poleptání.

S-věty **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

S45 V případě nehody nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).



Postup práce

- 1 Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, následně přidáme 50 ml destilované vody (měřicí část pH-elektrody musí být zcela ponořena do stanoveného roztoku)! K roztoku HCl lze přidat 3 kapky zvoleného acidobazického indikátoru (fenolftalein, bromthymolová modř apod.) Pozn.: Pro práci s acidobazickými indikátory je lepší provést samostatný experiment v rámci jiného laboratorního cvičení, s širší škálou acidobazických indikátorů.

- 2 Sestavte aparaturu pro titraci (**obr. 1 a 2**).

- 3 Přes nálevku naplňte byretu odměrným roztokem $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Před vlastním plněním je třeba byretu pečlivě propláchnout destilovanou vodou a následně zbytek vody spláchnout malým množstvím připraveného odměrného roztoku (cíl – minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).

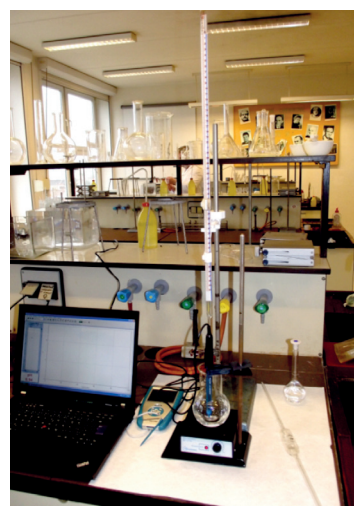
- 4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku, nastavíme na nulovou hodnotu (**obr. 3**).

- 5 Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny chlorovodíkové vložíme magnetické míchadlo.

- 6 Do držáku na elektrodu upevníme pH-senzor, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH-elektrody.

- 7 pH-metrickou elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků o definovaném pH (při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$. (místo ústožného roztoku o $\text{pH} = 4$ lze použít i roztok o $\text{pH} = 10$).

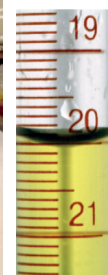
- 8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se objeví dialogové



obr. 1



obr. 2



obr. 3

Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
4

okno pro nastavení (obr. 4). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (obr. 5). Následně doplníme informace o názvu sloupce, značce a jednotce manuálně zadávané veličiny (obr. 6). Potvrzením **Hotovo** máme základní nastavení režimu měření a můžeme přistoupit k vlastní realizaci měření. Lze překontrolovat nastavení grafu, hlavně měřítko os nebo formát zobrazovaných bodů apod. Není to však nezbytné, poněvadž s tímto nastavením lze pracovat i po sběru dat, ve fázi zpracování naměřených hodnot. (viz kapitola zpracování dat)

obr. 4

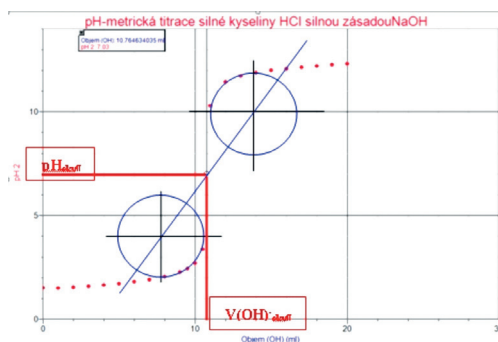
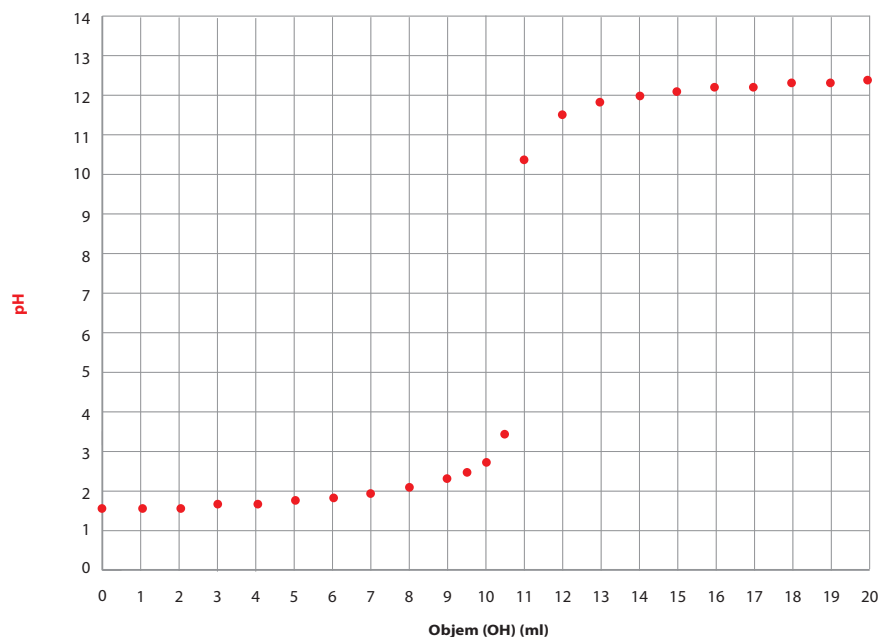
obr. 5

obr. 6

- 9 S takto připravenou aparaturou a nastaveným režimem měření můžeme začít vlastní titraci. pH-elektrodu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme v rozumné míře tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkoval po stěnách titrační baňky. Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru v horní části). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání objemu přidávaného odměrného roztoku. Během titrace volíme objem odměrného roztoku dle potřeby tak, abychom získali dostatečné množství hodnot pro vykreslení titrační křivky. Jako ideální se jeví objemy v intervalu 1–2 ml (používané objemy závisí na koncentrovanosti roztoků). Po každém přidavku je nezbytné počkat, až se na měřícím přístroji nová hodnota změněného pH ustálí. Následně za pomoci tlačítka zachování hodnot zadáme přidávaný objem odměrného roztoku a potvrdíme tlačítkem **OK**. Celou operaci opakujeme tak, abychom získali dostatek hodnot, a to jak před bodem ekvivalence, tak i za ním, aby výsledná titrační křivka byla úplná, s dobře patrnými body zlomu v celém svém průběhu.
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot uzavřeme sběr dat tlačítkem **Ukončit**, a tím je experimentální část hotova. Následuje část analytická, v které je třeba zpracovat naměřená data.

Zpracování dat Na následujícím obrázku je zobrazen výsledek sběru dat. Z takto naměřených hodnot lze zjistit $V_{(\text{OH})}$ – v bodě ekvivalence. Nejprve klikneme na tlačítko **Odečet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analýza** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mimo hodnot naměřených. Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z následujících technik.

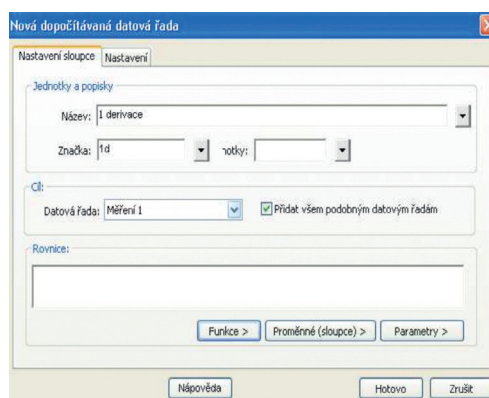
Odměrná analýza – acidobazická titrace



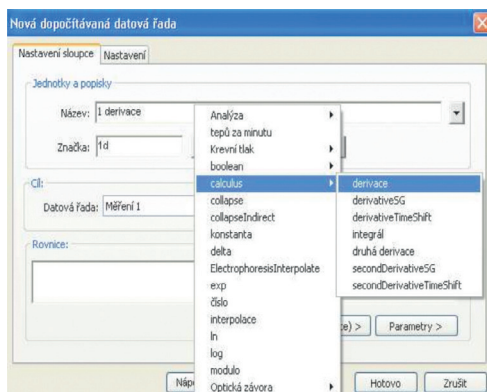
Metoda oskulačních kružnic

V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou první derivace, případně metodou druhé derivace. Realizace je nutná následujícím postupem: nejprve v nabídce **Data** navolíme možnost **Nový dopočítávaný sloupec**. Objeví se dialogové okno pro nový dopočítávaný sloupec (obr. 7). Vyplníme okno **Název**, **Značka** a na závěr navolíme **funkci**, kde volíme v nabídce **calculus** (matematické funkce) a v nich **derivate**, případně **druhá derivate** (obr. 8). Následně v nabídce proměnné zvolíme **pH** v tabulce se objeví nové sloupce s hodnotami 1. či 2. derivace.

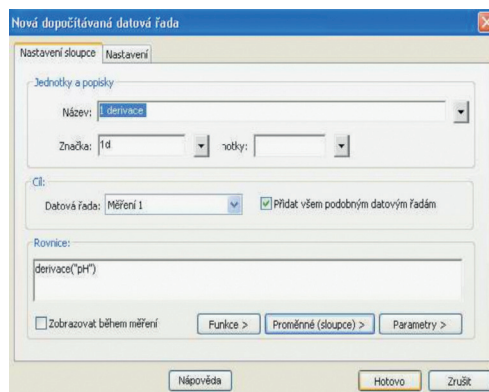
Metoda tečen



obr. 7



obr. 8



obr. 9

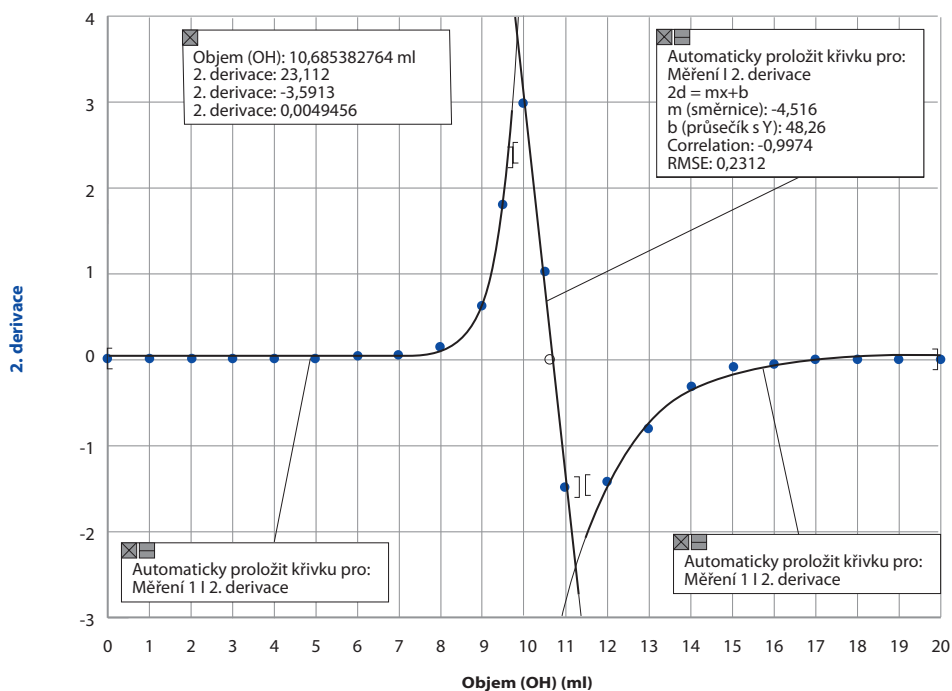
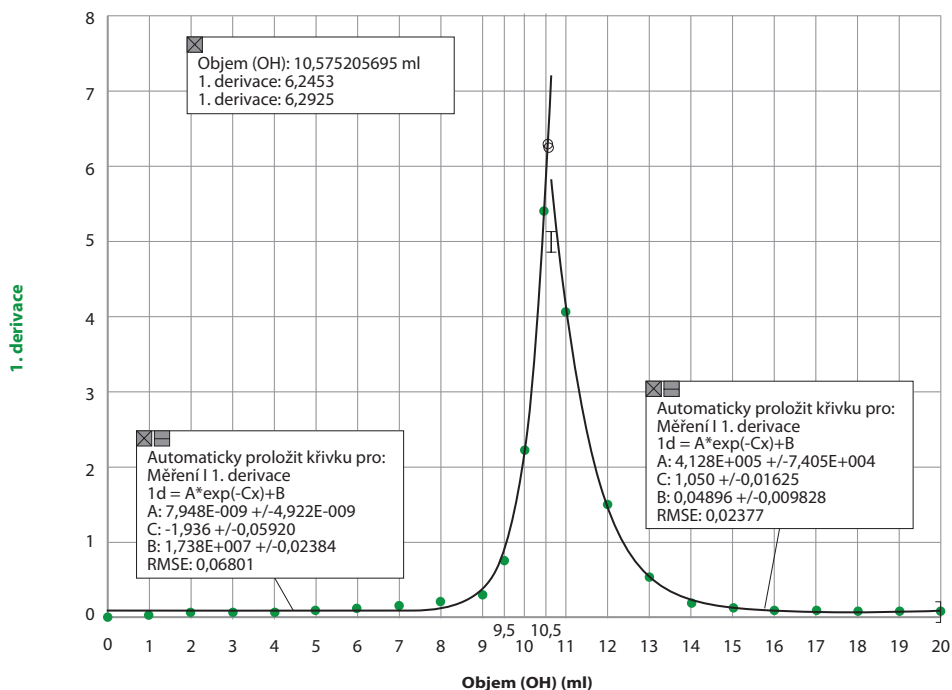
Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
4

Nyní lze vykreslit grafy zobrazující průběh funkcí první či druhé derivace a v nich identifikovat body ekvivalence, jež se nachází v maximu křivky, respektive v průsečíku s osou x.

Na následujících obrázcích lze vidět výsledné grafy derivací pH podle objemu $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$

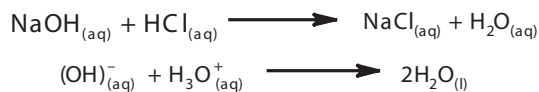
a $\frac{d^2 pH}{dV_{(OH^-)}^2}$ s vyznačenými body ekvivalence pro graf první i druhé derivace pH.



Odměrná analýza – acidobazická titrace

Výpočty Přesná koncentrace $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Z chemické rovnice je zřejmé, že chemická reakce probíhá při jednotkové



stechiometrii. Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ odměrný roztok. Platí tedy následující relace

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{OH}^-)}$$

$$c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} = c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Při znalosti objemu (HCl), který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $(\text{OH})^-$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny chlorovodíkové.

Odtud

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)}}{V_{(\text{H}_3\text{O}^+)}}$$

Příprava roztoků pro realizaci experimentu

Výpočet navážky $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ pro přípravu odměrného roztoku $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 250 ml.

$$m_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Po dosazení:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1\text{g}$$

(pozn: Vzhledem k nežádoucím reakcím NaOH se vzdušným CO_2 je doporučeno před stanovením standardizovat odměrný roztok.)

Výpočet $V_{(\text{HCl})}$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml

$$V_{(\text{HCl})_{35\%}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}}{w_{(\text{HCl})_{35\%}} \cdot \rho_{(\text{HCl})_{35\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(\text{HCl})_{35\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 36,45}{0,35 \cdot 1,17} = 0,89 \text{ mL} \approx 0,9 \text{ mL}$$

**Interpretace
titrační
křivky**

Titrační křivka titrace silné kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s výrazným bodem zlomu. Výrazným znakem je velké rozpětí hodnot pH mezi počátkem a koncem titrace. Hodnota pH se v počátku titrace může pohybovat v závislosti na koncentrovanosti silné kyseliny. Tvar titrační křivky zůstává (při stejné koncentraci odměrného roztoku) za bodem ekvivalence konstantní.

Bod ekvivalence lze detekovat nejen instrumentálně, ale i vizuálně. Strmý zlom v blízkosti bodu ekvivalence nám umožňuje, pro vizualizaci bodu ekvivalence, větší volnost ve volbě acidobazických indikátorů. Lze volit indikátory s různými funkčními oblastmi (tj. s různými pH barevného přechodu).

Je velmi prospěšné srovnat průběh stanovení i s titracemi silných kyselin při jiných koncentracích, s titracemi silných kyselin slabými zásadami, s titracemi slabých kyselin silnou zásadou, případně s titracemi vícenásobných kyselin (viz následující úlohy, případně teoretický úvod).