

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování slabých protolytů (kyselin a zásad) ve vodných roztocích; žáci se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou se základních instrumentálních technik kvantitativní odměrné analýzy, během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH slabých protolytů, tlumivých roztoků, osvojí si termíny konstanta acidity či bazicity a pochopí jejich význam pro posouzení chování slabých protolytů ve vodných roztocích;

dle použitého protolytu, případně jeho koncentrace či koncentrace 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, slabá kyselina, konstanta acidity, stupeň disociace, 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 slabé kyseliny (CH_3COOH) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny octové CH_3COOH odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH .

- Cíl**
- Pomocí přesné odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit přesnou molární koncentraci vodného roztoku kyseliny octové (CH_3COOH).
 - Z naměřených měnicích se hodnot pH v důsledku přidaného objemu odměrného roztoku silné zásady (NaOH) v průběhu stanovení sestavit titrační křivku zobrazující průběh titrace.
 - Povšimnout si tvaru a interpretovat rozdíly mezi titračními křivkami při stejném typu titrace, ale s jinými koncentracemi jak kyseliny octové (CH_3COOH), tak i 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 octové (CH_3COOH) 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 aparaturou pro provádění odměrné analýzy titrační technikou.

Teoretický (viz acidobazické rovnováhy)

úvod

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

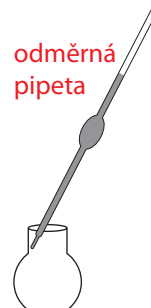
Chemikálie: roztok kyseliny chlorovodíkové $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, odměrný roztok hydroxidu sodného $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

Odměrná analýza – acidobazická titrace

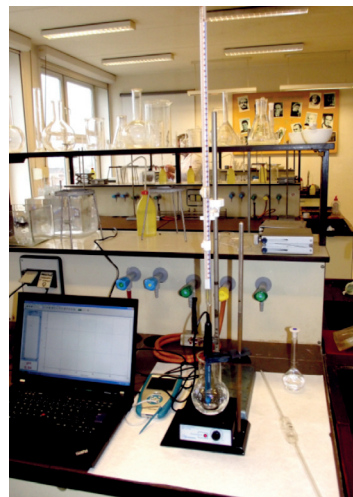
Informace o nebezpečnosti použitých chemikálií

- CH_3COOH : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.
H226 Hořlavá kapalina a páry.
- R-věty** **R10** Hořlavý.
R35 Způsobuje těžké poleptání
- S-věty** **S1/2** Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly (příslušný výraz specifikuje výrobce).
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).

odměrná
pipeta

obr. 1

- Postup práce**
- Do čisté titrační baňky (250 ml) odpipetujeme odměrnou pipetou 10 ml roztoku kyseliny octové $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**obr. 1**), následně přidáme 50 ml destilované vody, aby byla měřicí část pH-elektrody celá ponořena do stanovovaného roztoku. K roztoku $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ 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.
 - Sestavíme aparaturu pro titraci (**obr. 2 a 3**).
 - Přes filtrační nálevku naplníme 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).
 - Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavíme na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku.
 - Do titrační baňky s analyzovaným roztokem kyseliny octové vložíme magnetické míchadlo.
 - Do držáku na elektrodu upneme pH elektrodu (není podmínkou), elektroda může být umístěna i volně, potom dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH-elektrody.
 - pH metrickou elektrodu je nezbytné před experimentem kalibrovat. Kalibraci provádíme dvoubodově za pomoci roztoků pufrů o definovaném pH (při dvoubodové kalibraci používáme roztoky o $\text{pH} = 4$ a o $\text{pH} = 7$. (místo pufru o $\text{pH} = 4$ lze použít i roztok o $\text{pH} = 10$).



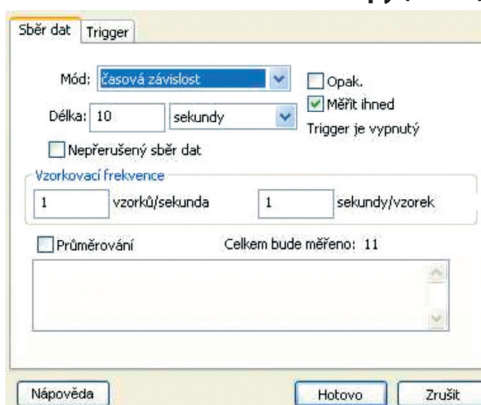
obr. 2



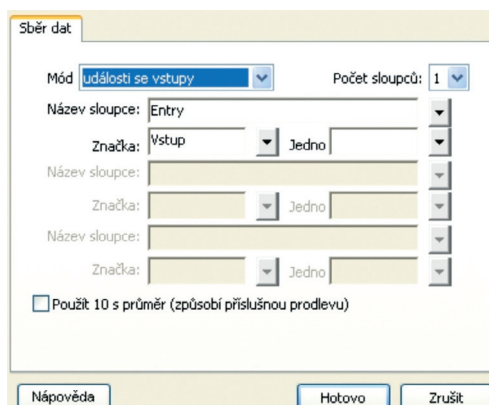
obr. 3

Odměrná analýza – acidobazická titrace

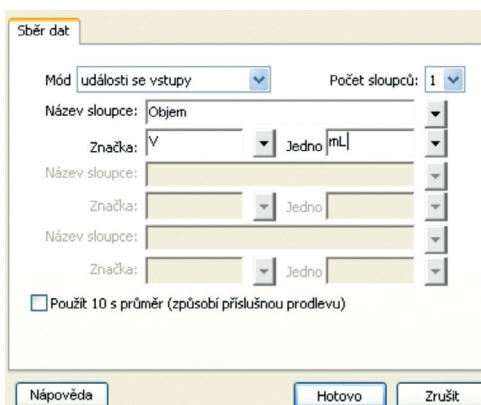
- 8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se nám objeví dialogové okno pro nastavení (obr. 4). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (obr. 5). Následně doplníme informace o názvu sloupce, 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

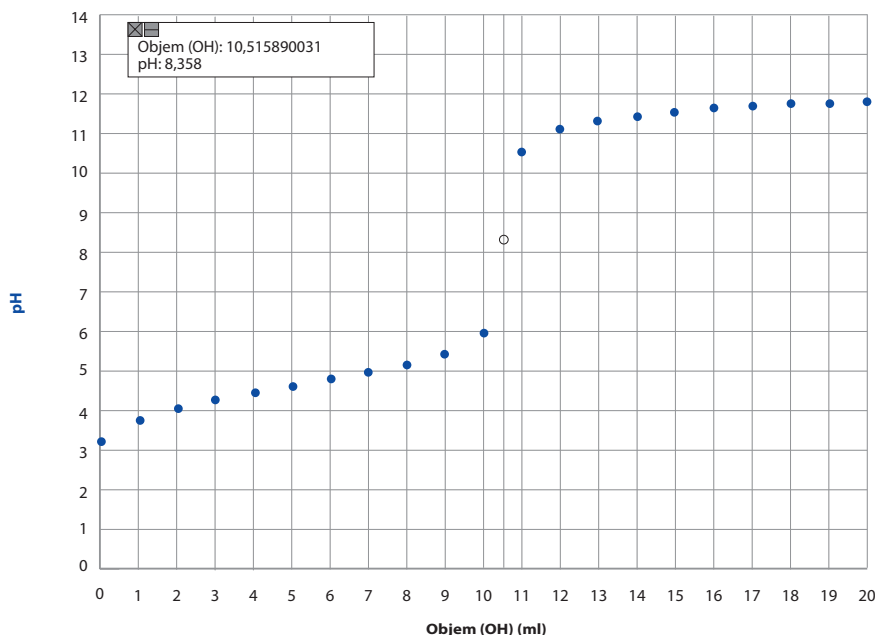
- 9 S takto připravenou aparaturou můžeme začít vlastní titraci. pH-elektrodu ponoříme do analyzovaného roztoku. Otáčky magnetické míchačky nastavíme tak, aby se analyzovaný vzorek nerozstříkával po stěnách titrační baňky (**nežádoucí zkreslení výsledků měření**). Vlastní měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru). Současně se zahájením sběru dat se vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku **Zachovat** využívaný k manuálnímu zadávání objemu přidaného 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 (závisí na koncentrovanosti roztoků). Po každém přidávku je nezbytné počkat, až se na měřícím přístroji nová hodnota změněného pH ustálí. Následně za pomoci tlačítka **Zachovat** potvrdíme naměřenou hodnotu a manuálně zadáme objem 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 ukončíme sběr dat tlačítkem **Ukončit**.

Zpracování dat

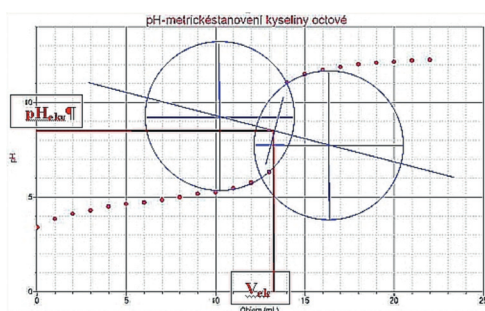
- 1 Na následujícím obrázku je zobrazen graf zobrazující průběh titrace. Z takto naměřených hodnot již lze odečíst $V_{(\text{OH})^-}$ v bodě ekvivalence. Nejprve klikneme na tlačítko **Odečtet hodnot** na základní liště a v rozbalovacím seznamu **Analýza** zatrhneme nabídku **Interpolace**, která nám zajistí dopočítávání hodnot i mimo hodnot naměřených datalogerem.



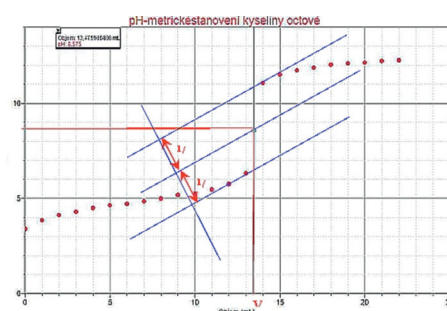
Odměrná analýza – acidobazická titrace



- 2 Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z následujících technik:

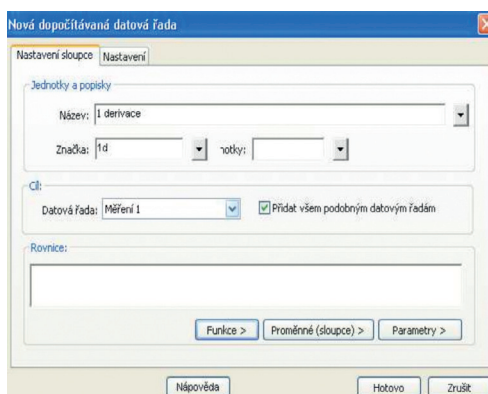


Identifikace bodu ekvivalence
metodou oskulačních kružnic

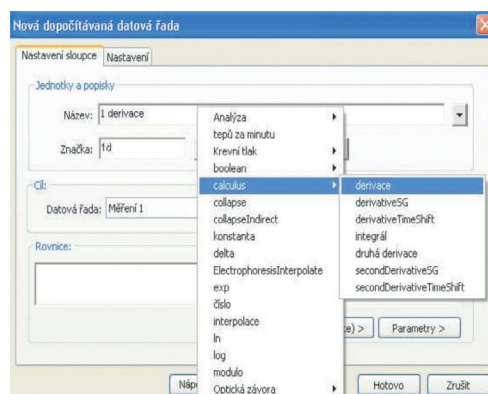


Identifikace bodu ekvivalence
metodou tečen

- 3 V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou první nebo druhé derivace pH v závislosti na změně $V_{(OH)}$. 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 vybereme z nabídky **funkci**, kde volíme v seznamu **calculus** (matematické funkce) (**obr. 8**) a v nich **derivate** (**obr. 9**). V tabulce se nám objeví nový sloupec s hodnotami první derivace. Současně lze vykreslit graf zobrazující průběh funkce. Bod ekvivalence se nachází v maximu křivky. Stejným způsobem lze provést i druhou derivaci pH v závislosti na změně $V_{(OH)}$.



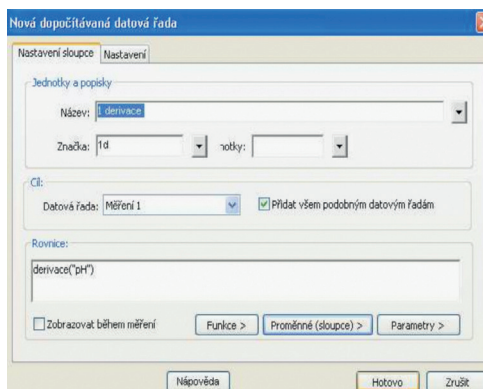
obr. 7



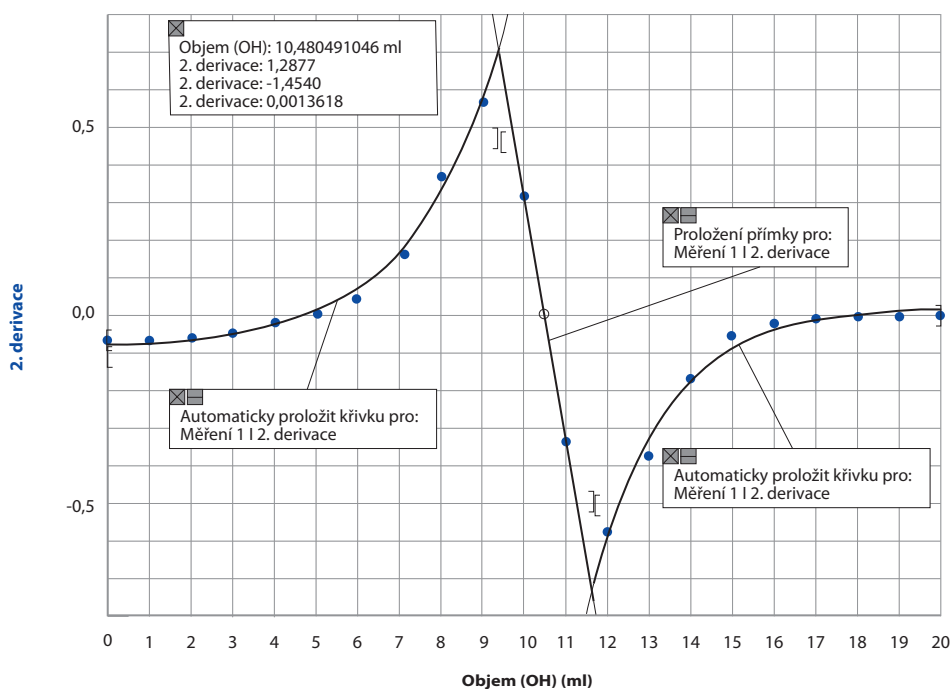
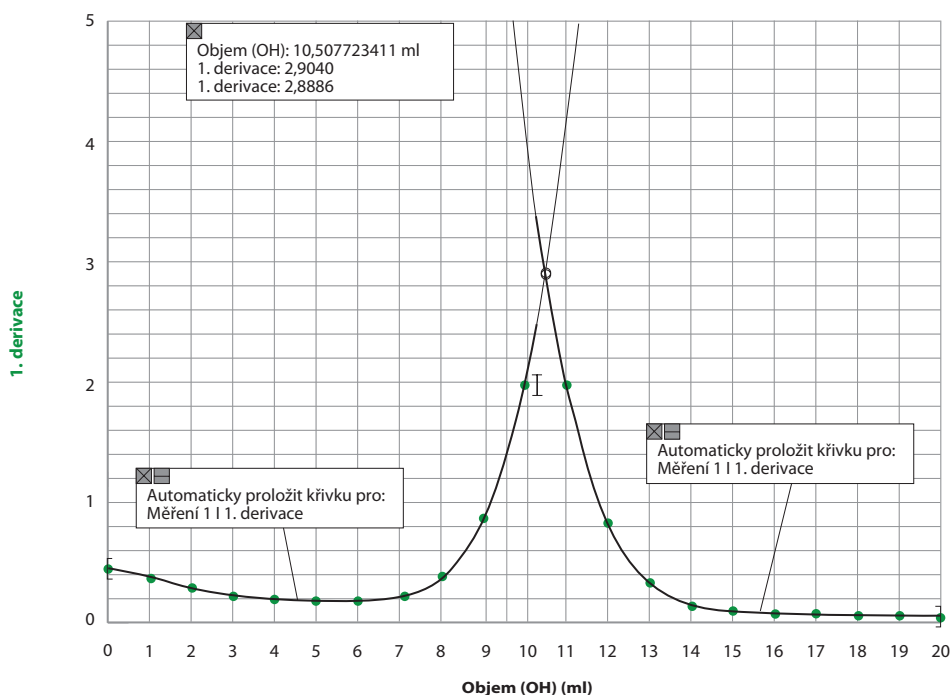
obr. 8

- 4 Na následujících obrázcích lze vidět výsledné grafy derivací $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$ s vyznačenými body ekvivalence pro graf první i druhé derivace pH.

Pokud se podíváme na grafy 1. i 2. derivace pH, je vidět proložení částí grafu křivkou u 1. d a přímkou u 2. d. Touto technikou dostáváme informaci o objemu odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence.



obr. 9





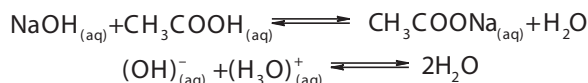
Odměrná analýza – acidobazická titrace

Výsledky objemů NaOH v bodě ekvivalence:

$V_1(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,52 \text{ ml}$, $V_2(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,51 \text{ ml}$, $V_3(\text{OH})^-_{\text{ekv.}} = 10,48 \text{ ml}$ pH bodu ekvivalence bylo odečteno jako **8,39**. $\text{pH}_{\text{ekv.}}$ v bazické oblasti je pro titraci slabé kyseliny silnou zásadou charakteristická, protože se tvoří hydrolyzovatelná sůl – octan sodný (CH_3COONa), z které octanový anion podléhá hydrolyze a do roztoku se při ní generují $(\text{OH})^-$ ionty, které posouvají hodnotu pH do bazické oblasti.

Výpočty 1. Přesná koncentrace $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

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



Znamená to, že v bodě ekvivalence se rovnají látková množství $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ – titrovaný roztok a $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ – odměrný roztok. Platí tedy následující relace:

$$\begin{aligned} n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= n_{(\text{OH}^-)} \\ n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= c_{(\text{OH}^-)} \cdot V_{(\text{OH}^-)} \end{aligned}$$

při charakteristikách odměrného roztoku NaOH (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objem $V_{(\text{OH}^-)}$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence $V_{(\text{OH}^-)_{\text{ekv.}}} = 10,51 \text{ ml}$) lze snadno určit látkové množství $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$ oxoniového kationtu.

V bodě ekvivalence pT musí platit relace: $n_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = n_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$. Lze tedy spočítat počáteční koncentraci $c(\text{CH}_3\text{COOH})$

$$\begin{aligned} n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} &= 0,1 \cdot 10,51 \cdot 10^{-3} = 1,051 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} &= \frac{n_{(\text{CH}_3\text{COOH})}}{V_{(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{1,051 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,1051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2. Příprava roztoků pro realizaci experimentu

a) 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.)

b) Výpočet $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, který je třeba odpipetovat ze zásobní lahve pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml .

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{w_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} \cdot r_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}}}$$

Po dosazení:

$$V_{(\text{CH}_3\text{COOH})_{99\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 60,05}{0,99 \cdot 1,07} = 0,57 \text{ mL} \approx 0,6 \text{ mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace slabé kyseliny silnou zásadou má charakteristický tvar s mnohem „mělčím“ bodem zlomu, než je charakteristické pro titrace silných kyselin stejnou bází. Typickým znakem je posun pH bodu ekvivalence do bazické oblasti, který je vyvolán hydrolyzou anionu pocházejícího ze slabé kyseliny. Rozpětí hodnot pH pro dosažení bodu ekvivalence je mnohem užší než u titrací silných kyselin silnými zásadami. Zajímavý a charakteristický je počátek titrace, kdy s prvními přídávky odměrného roztoku silné zásady se prvotně celkem výrazně mění i aktuální hodnota pH, která však vzápětí začne setrvávat téměř na stejné hodnotě. V tomto úseku titrační křivky, či v tomto stádiu titrace, se v titrované soustavě nachází soustava tvořená jak slabou kyselinou, tak i její konjugovanou zásadou. Takové soustavy označujeme za ústojné roztoky (syn. tlumivé roztoky či pufry). Významným bodem na titrační křivce je okamžik, kdy je slabá kyselina vytitrována právě z 50 %. Hodnota pH tohoto okamžiku se shoduje s pK_{HA} (konstantou acidity) titrované slabé kyseliny.

Je velmi prospěšné srovnat průběh titrační křivky s průběhy titrací stejné slabé kyseliny při jiných koncentracích, případně s titracemi jiných slabých kyselin.