

Odměrná analýza – acidobazická titrace

Martin Krejčí

Výstup RVP: experiment umožňuje žákům pochopit chování vícesytných protolytů ve vodných roztocích; žák se detailněji seznámí s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence jako jednou se základních instrumentálních analytických technik;
během výpočtové části se žáci naučí základním vztahům výpočtů pH vícesytných protolytů, osvojí si termíny vícečetných rovnováh, dílčích konstant acidit a bazicit, ústojné roztoky apod., seznámí se s tvarem titrační křivky pro vícesytné protolyty, seznámí se s aparaturou pro titraci a principem titrační techniky jako základní metody kvantitativní odměrné analýzy

Klíčová slova: Alkalimetrie, vícesytná kyselina, konstanta acidity, 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 vícesytné kyseliny (H_3PO_4) silnou zásadou (NaOH) s pH-metrickou detekcí bodu ekvivalence

Úkol pH-metrické stanovení kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 odměrným roztokem hydroxidu sodného NaOH .

- Cíl**
- Pomocí přesné odměrné analytické metody s instrumentální detekcí bodu ekvivalence stanovit přesnou molární koncentraci vodného roztoku kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 .
 - 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 a interpretovat titrační křivku.
 - Grafické zpracování a analýza titrační křivky (detekce bodů ekvivalence).
 - Využití první a druhé derivace pH podle objemu $V_{(\text{OH})^-}$ při znázornění a detekci bodů ekvivalence.
 - Výpočet přesné molární koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné H_3PO_4 na základě objemu odměrného roztoku NaOH zjištěného při titraci.
 - Použití směsných acidobazických indikátorů jako způsobu pro vizuální detekci bodů ekvivalence při titraci vícesytných protolytů. Funkční oblasti indikátorů (oblasti barevných přechodů jednotlivých strukturních forem indikátorů jako funkce změny 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 ($V = 1 \text{ ml}, 10 \text{ ml}, 50 \text{ ml}$), 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 trihydrogenfosforečné $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ $c \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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

H_3PO_4 : **H-věty** **H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

R-věty **R34** Způsobuje poleptání.

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 trihydrogenfosforečné ($\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$) 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 H_3PO_4 lze přidat 3 kapky zvoleného směsného acidobazického indikátoru.

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 (cílem – minimalizace chyby stanovení způsobené pozměněním koncentrace odměrného roztoku destilovanou vodou pocházející z počátečního výplachu byrety).

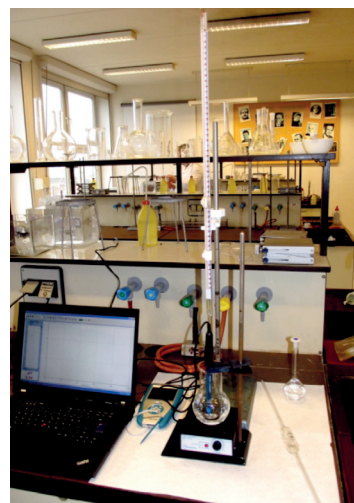
4 Meniskus, vytvořený hladinou odměrného roztoku, nastavit na nulovou hodnotu odpuštěním přebytečného množství odměrného roztoku (**obr. 3**).

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

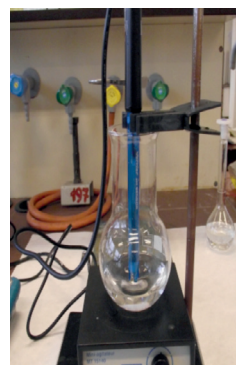
6 Do držáku na elektrodu (není podmínkou) upneme pH senzor, elektroda může být umístěna i volně, poté dbáme na to, aby míchadlo zbytečně nenaráželo do měřicí části pH – elektrody.

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 ústojného roztoku o $\text{pH} = 4$ lze použít i roztok o $\text{pH} = 10$).

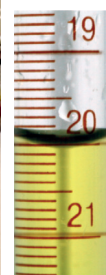
8 Nyní je nezbytné nastavit režim měření v programu LoggerPro pro sběr dat. V rozbalovacím seznamu **Experiment** zvolíme nabídku **Sběr dat**, po které se objeví dialogové okno pro nastavení (**obr. 4**). Zde nastavíme variantu **Události se vstupy** (**obr. 5**). Následně doplníme informace o názvu 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. 1



obr. 2



obr. 3

obr. 4

obr. 5

- 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 nerozstříkával po stěnách titrační baňky. Měření zahájíme příkazem **Sběr dat** (zelená šipka na monitoru v horní části).

Současně se zahájením sběru dat se nám vedle zelené šipky objeví symbol modrého kroužku využívaný k zachování naměřené hodnoty a následnému manuálnímu zadání objemu přidávaného

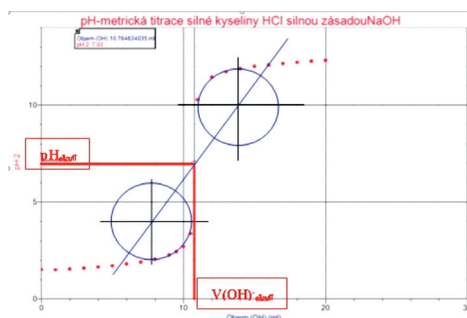
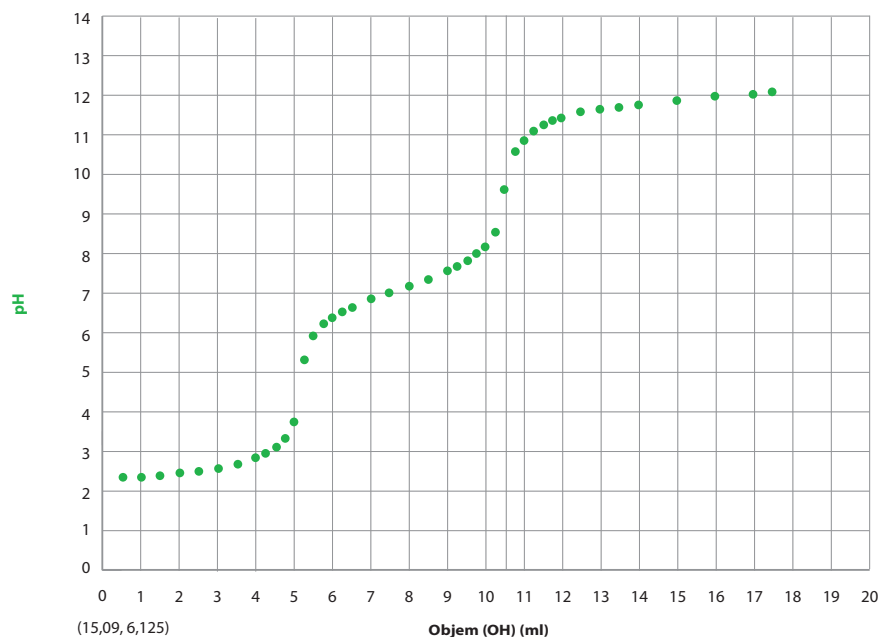
obr. 6

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.

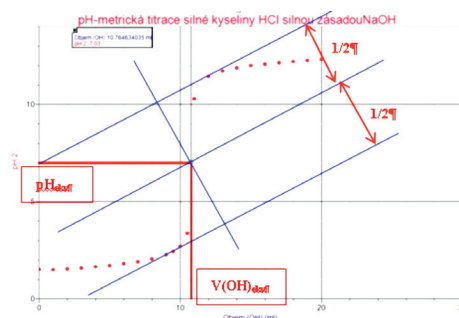
- 10 Po naměření dostatečného počtu hodnot uzavřeme sběr dat tlačítkem **Ukončit**, a tím je experimentální část hotova. Následuje analytická část, v které je třeba zpracovat naměřená data.

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.

Odměrná analýza – acidobazická titrace



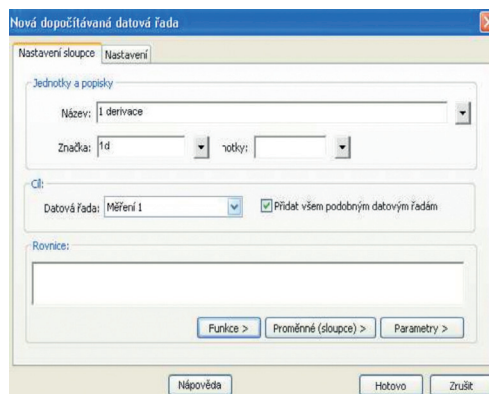
Identifikace bodu ekvivalence
metodou oskulačních kružnic



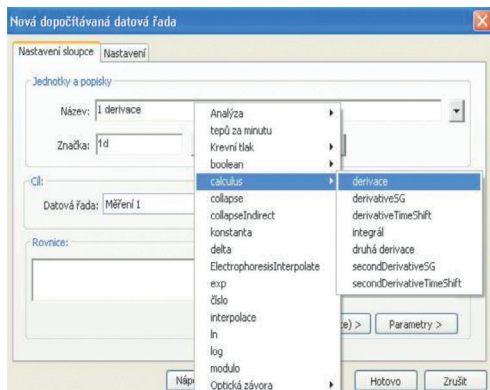
Identifikace bodu ekvivalence
metodou tečen

Pro vlastní identifikaci bodu ekvivalence potom můžeme volit jednu z výše uvedených technik, metodu tečen, případně metodu oskulačních kružnic.

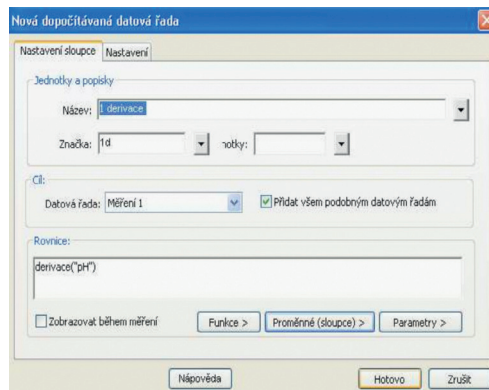
V programu LoggerPro je možno identifikovat bod ekvivalence metodou 1. derivate, případně metodou 2. derivate. Realizace je nutná následujícím postupem: nejprve v nabídce **Data** navolíme možnost **Nový dopočítávaný sloupec**. Objeví se dialogové okno pro nový dopočítávaný sloupec (obr. 7). Vyplníme okno **Název, Značka**



obr. 7



obr. 8



obr. 9

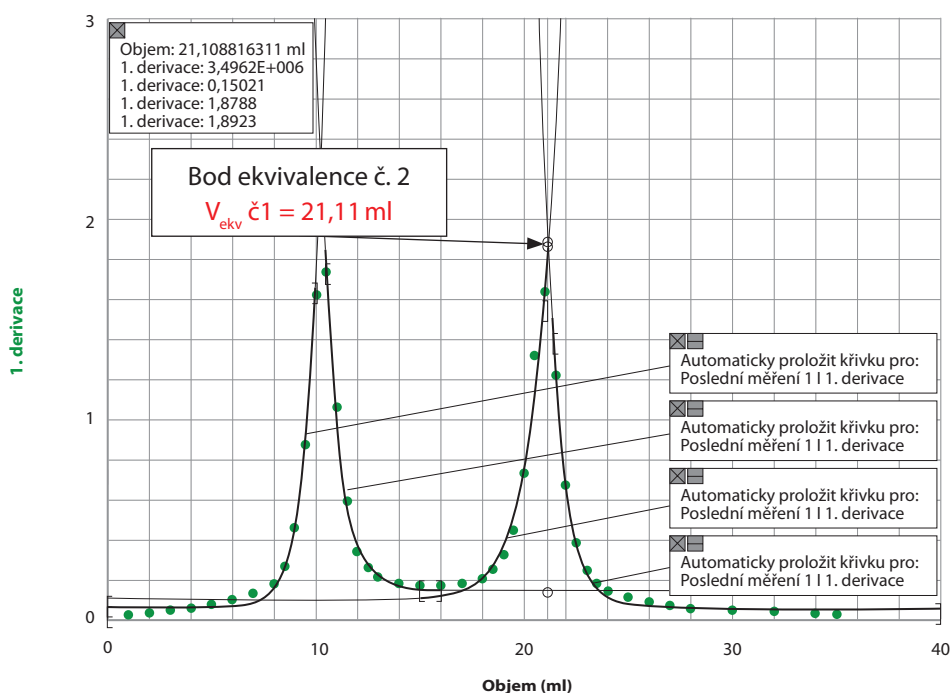
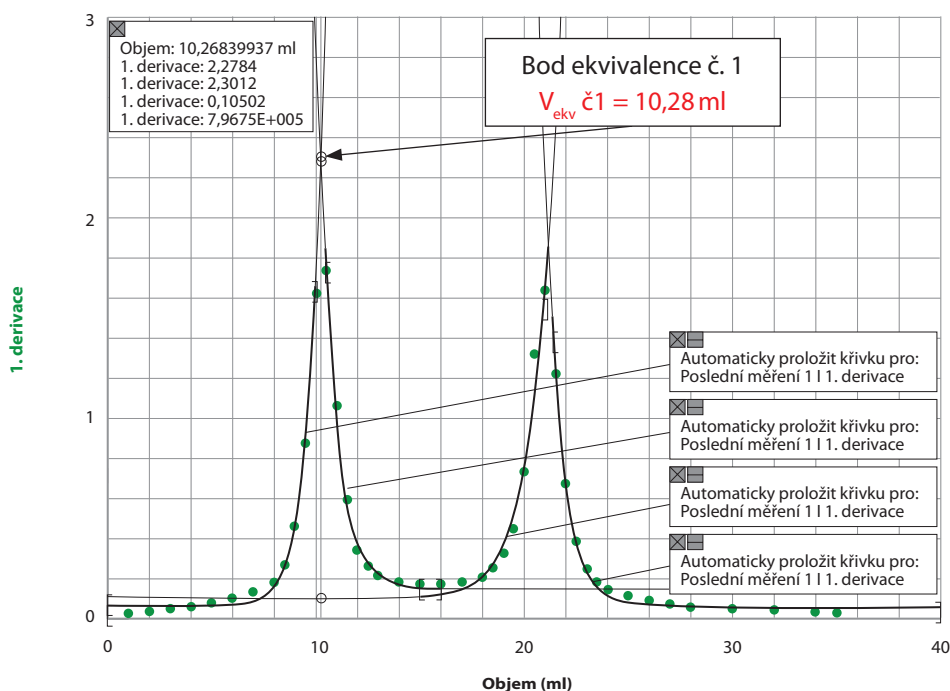
Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha 6

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. derivate.

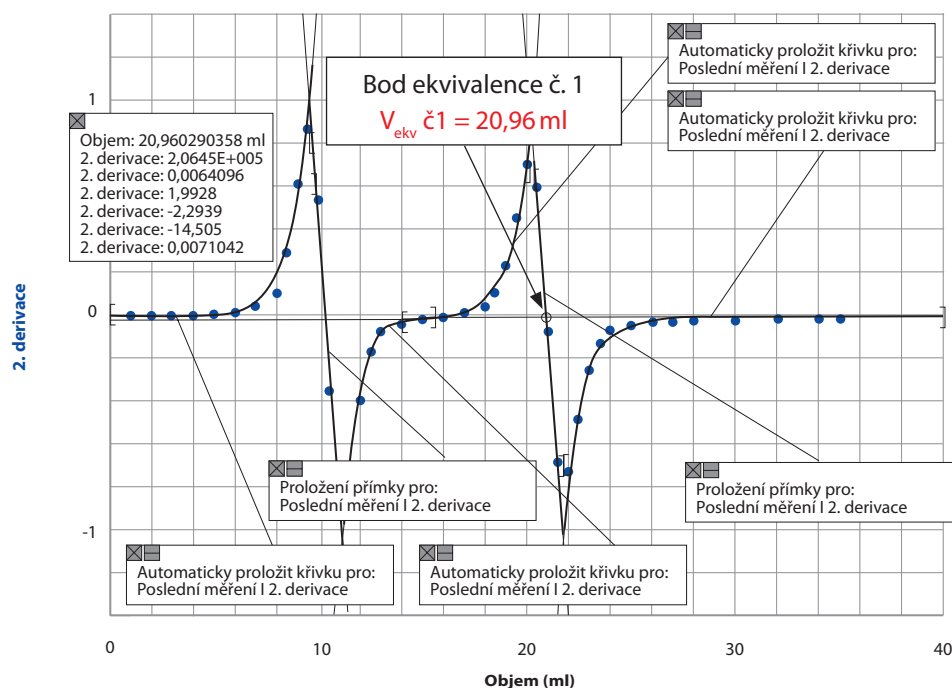
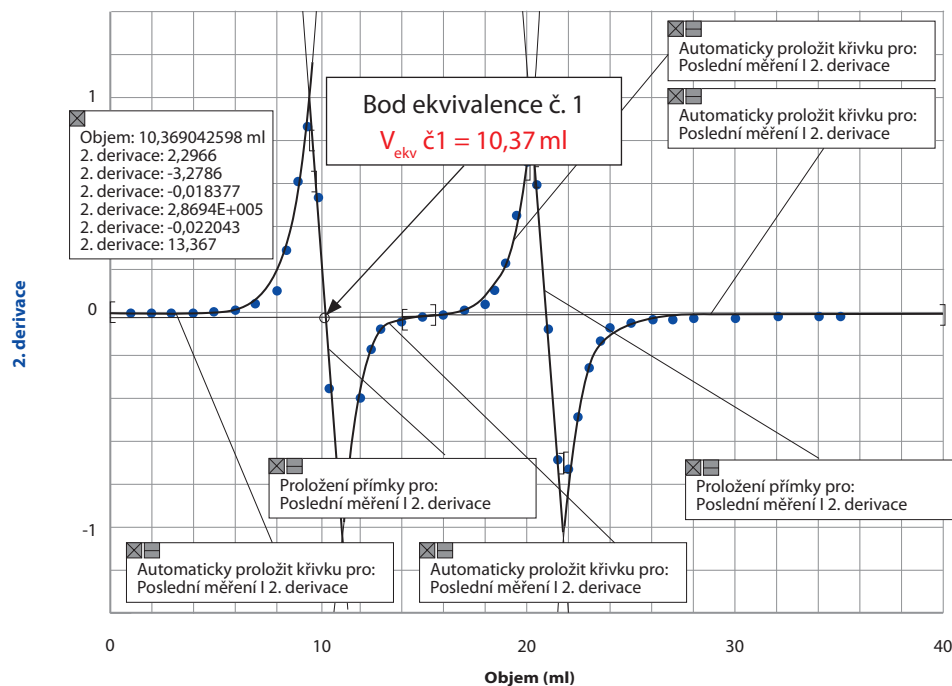
Nyní lze vykreslit grafy zobrazující průběh funkcí první či druhé derivate a v nich identifikovat body ekvivalence.

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

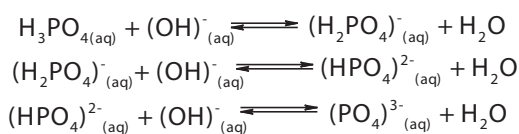




Odměrná analýza – acidobazická titrace

úloha
6Výpočty 1. Přesná koncentrace $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$

Z níže uvedených chemických rovnic je zřejmé, elektrolytická disociace kyseliny trihydrogenfosforečné probíhá ve třech stupních, a lze pro tento děj zapsat tři dílčí disociační rovnováhy.



Trojsytnost kyseliny se promítá do jednotlivých dílčích chemických rovnováh, kdy každá z nich je charakterizována příslušnou rovnovážnou konstantou.

$$K_I = \frac{[(H_2PO_4)^-]}{[(H_3PO_4)] \cdot [(OH)^-]}$$

$$K_{II} = \frac{[(HPO_4)^{2-}]}{[(H_2PO_4)^-] \cdot [(OH)^-]}$$

$$K_{III} = \frac{[(PO_4)^{3-}]}{[(HPO_4)^{2-}] \cdot [(OH)^-]}$$

Stechiometrie každé dílčí rovnováhy je jednotková. Znamená to, že v prvním pozorovatelném bodu ekvivalence se rovná látkové množství H_3PO_4 s látkovým množstvím odměrného roztoku $NaOH_{(aq)}$. V druhém, či třetím bodu ekvivalence, tedy při titraci $(H_2PO_4)^-$ respektive $(HPO_4)^{2-}$ odpovídají poměry n_{NaOH} a $n_{H_3PO_4}$ poměru stechiometrických koeficientů. Pro první bod ekvivalence platí tedy následující relace

$$n_{(H_3O^+)} = n_{(OH^-)}$$

$$c_{(OH^-)} \cdot V_{(OH^-)} = c_{(H_3O^+)} \cdot V_{(H_3O^+)}$$

Při znalosti $V(H_3PO_4)$, který byl titrován, a při známých charakteristikách odměrného roztoku $NaOH$ (molární koncentrace $c = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ a objem $V_{(OH^-)}$ odečtený z grafů v bodě ekvivalence) lze snadno určit přesnou koncentraci kyseliny trihydrogenfosforečné.

Dosazením jednotlivých objemů odměrného roztoku v 1. či 2. bodu ekvivalence lze určit koncentraci oxoniového kationtu v bodu ekvivalence.

$$c_{(H_3O^+)} = \frac{c_{(OH^-)} \cdot V_{(OH^-)}}{V_{(H_3O^+)}}$$

Získaná data z grafu 1. derivace $\frac{dpH}{dV_{(OH^-)}}$: $V_{ekv1.} = 10,28 \text{ ml}$, $V_{ekv2.} = 21,11 \text{ ml}$

Získaná data z grafu 2. derivace $\frac{d^2 pH}{dV_{(OH^-)}^2}$: $V_{ekv1.} = 10,37 \text{ ml}$, $V_{ekv2.} = 20,97 \text{ ml}$

Pro vlastní výpočet molární koncentrace H_3PO_4 použijeme střední hodnoty objemu spotřeby odměrného roztoku $NaOH$, a to v prvním i druhém bodu ekvivalence. $\bar{V}_{1.ekv} = 10,325 \text{ ml}$, $\bar{V}_{2.ekv} = 21,04 \text{ ml}$.

$$c_{(H_3PO_4)} = \frac{10,325 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$c_{(H_3PO_4)} = \frac{21,04 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 1,052 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2. Příprava roztoků pro realizaci experimentu

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

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



Odměrná analýza – acidobazická titrace

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 $V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}$, který je třeba odpipetovat pro přípravu roztoku o přibližné koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a objemu 100 ml.

$$V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} = \frac{c_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} \cdot M_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}}{w_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} \cdot \rho_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}}}$$

Po dosazení

$$V_{(\text{H}_3\text{PO}_4)_{85\%}} = \frac{0,1 \cdot 0,1 \cdot 97,996}{0,85 \cdot 1,825} = 0,632 \text{ mL} \approx 0,65 \text{ mL}$$

Interpretace titrační křivky Titrační křivka titrace vícesytné kyseliny (H_3PO_4) silnou zásadou má charakteristický tvar. Výrazné jsou dva výrazné body zlomu odpovídající 1. a 2. bodu ekvivalence. Typickým znakem je absence posledního bodu ekvivalence, který se běžnými titračními technikami docílí jen velice obtížně. Lze velmi pěkně odečíst hodnoty pH 1. i 2. bodu ekvivalence. Lze ověřit příslušné vztahy pro přibližnou hodnotu pH bodu ekvivalence vícesytných kyselin při acidobazických titracích.

pT_1 : pH v 1. bodě ekvivalence lze spočítat za pomoci pK_{HAI} a pK_{HAII} .

$$pT_1 = \frac{1}{2}(pK_{\text{HAI}} + pK_{\text{HAII}}) = \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,665$$

pT_2 : pH v 2. bodě ekvivalence lze spočítat za pomoci pK_{HAII} a pK_{HAIII} .

$$pT_2 = \frac{1}{2}(pK_{\text{HAII}} + pK_{\text{HAIII}}) = \frac{1}{2}(7,21 + 12,32) = 9,765$$

Srovnáním s námi získanou titrační křivkou a hodnotami pH v 1. a 2. bodě ekvivalence vidíme, že teoretické hodnoty přesně korespondují s body zlomu v titrační křivce, kterou jsme získali při sběru dat.

Jednotlivé body ekvivalence nám umožňují jejich vizualizaci použitím acidobazických indikátorů s funkčními oblastmi při pH přibližně jako pT_1 či pT_2 . Můžeme samostatně vizualizovat každý bod ekvivalence odpovídajícím acidobazickým indikátorem, nebo lze pracovat i s připraveným směsným indikátorem, při jehož použití lze vedle sebe identifikovat oba body ekvivalence.

V neposlední řadě je velmi prospěšné srovnat průběh námi provedené titrace s titracemi jiných vícesytných kyselin a povšimnout si rozdílů a shod, následně podat vysvětlení rozdílů v průběhu křivek. Zajímavé bude srovnání s titracemi $(\text{COOH})_2$ kyseliny šťavelové, a pro zajímavost, H_2SO_4 kyseliny sírové.