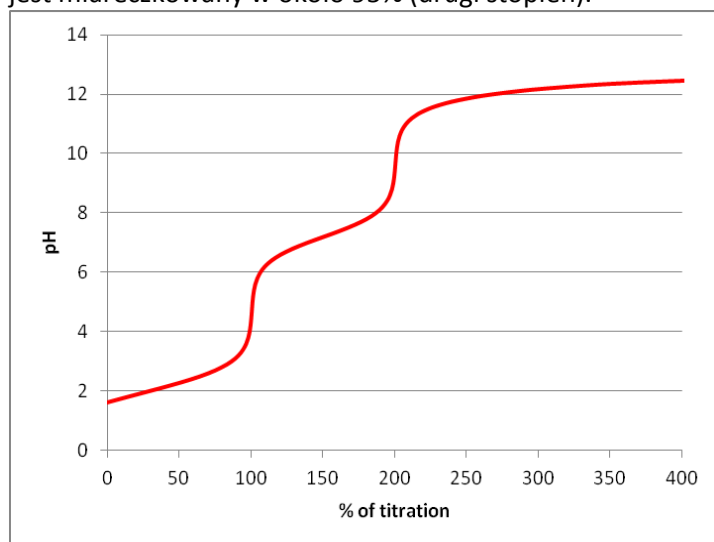


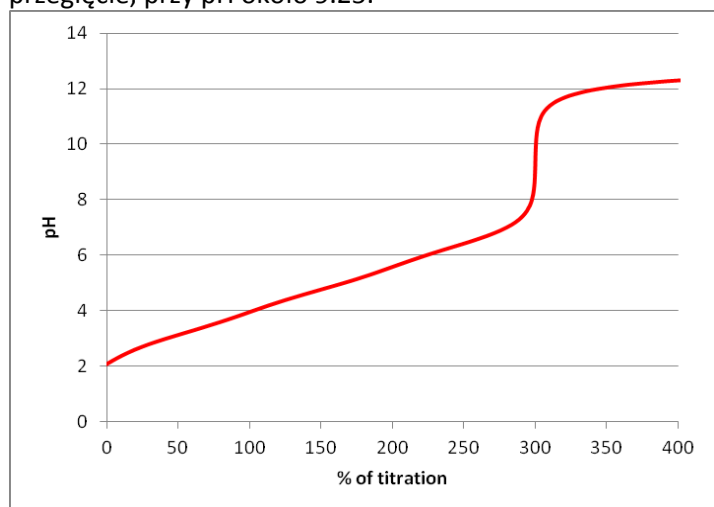
15. Oznaczanie H_3PO_4 lub kwasu cytrynowego metodą miareczkowania objętościowego oraz pehametrycznego

Miareczkowanie kwasów trójprotonowych, np. kwasu ortofosforowego H_3PO_4 lub kwasu cytrynowego jest nietrywialne. Rozważmy ten pierwszy (H_3PO_4). Jego stałe dysocjacji to $pK_{a1}=2.15$, $pK_{a2}=7.20$ i $pK_{a3}=12.35$. To powoduje, że jego krzywa miareczkowania zawiera tylko dwa widoczne przegięcia (skoki), zaś kwas ten można miareczkować zasadą albo jako kwas jedno-, albo jako dwuprotonowy. W tym pierwszym przypadku zastosujemy wskaźnik zmieniający barwę przy pH około 4.7 (np. zieleń bromokrezolowa lub oranż metylowy), w drugim przypadku wskaźnik powinien zmieniać kolor przy pH około 9.65 (np. tymoloftaleina). Fenoloftaleiny raczej stosować nie powinniśmy, bo zaczyna się barwić przy $pH=8.2$, kiedy to kwas fosforowy jest miareczkowany w około 95% (drugi stopień).



Krzywa miareczkowania obliczona dla 0.1 M H_3PO_4 za pomocą 0.1 M NaOH.

Jak podano, miareczkowanie można prowadzić wobec oranżu metylowego ewentualnie zieleni bromokrezolowej dla wykrycia punktu stechiometrycznego dla $pH=4.7$, lub też wobec tymoloftaleiny dla drugiego punktu przy $pH=9.6$. Wybór zależy od relacji stężeń titranta do kwasu w próbce, ale też od indywidualnych preferencji laboranta – niektórym osobom łatwiej zauważyć zmianę koloru z czerwonego do żółtego (oranż) czy żółtego do niebieskiego (zieleń) niż pojawienie się barwy niebieskiej (tymoloftaleina). My w tym ćwiczeniu będziemy jednak obserwować oba punkty końcowe ($pH 4.7$ oraz 9.6), a wyniki będziemy uśredniać (patrz niżej). Nieco inaczej jest w przypadku kwasu cytrynowego, $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$, dla którego $pK_{a1}=3.15$, $pK_{a2}=4.77$ i $pK_{a3}=6.40$. Jego krzywa miareczkowania wykazuje tylko jedno przegięcie, przy pH około 9.25.



Krzywa miareczkowania obliczona dla 0.1 M kwasu cytrynowego miareczkowanego 0.1 M NaOH

Jeżeli próbką jest pepsi, nie można wykonać miareczkowania alkacymetrycznego (wobec barwnych wskaźników) (procedura 1 poniżej). Do miareczkowania pehametrycznego pepsi za pomocą 0.1 M NaOH należy odmierzyć dokładnie 50 mL napoju do zlewki, odgazować go mieszając kilka minut mieszadłem magnetycznym, dodać wody do całkowitej objętości 150 mL i miareczkować.

Jeśli próbka jest sok z cytryny, odmierz dokładnie 4 mL soku, dodaj wody do całkowitej objętości 150 mL i miareczkuj (procedura 2).

Jest jasne, że dla kwasu cytrynowego użyjemy tymoloftaleiny (z powodów takich samych jak dla H_3PO_4), ale teraz obserwujemy trzeci punkt miareczkowania, co wpływa na współczynnik stechiometryczny, tutaj równy 3, przy obliczaniu końcowego wyniku.

Tak więc klasyczne oznaczanie wolumetryczne kwasów wieloprotonowych wymaga znajomości krzywych miareczkowania, aby znać stechiometrię reakcji neutralizacji. Krzywą można łatwo wyznaczyć miareczkując próbkę kwasu mocną zasadą przy jednoczesnym pomiarze pH. Należy tylko notować wartości pH i odpowiadające im objętości dodanego titranta.*¹

Procedura 1 (miareczkowanie objętościowe)

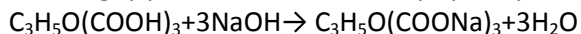
1. Rozcieńcz próbkę w swojej kolbie miarowej do kreski i dokładnie wymieszaj.
2. Odpipetuj 20 lub 25 mL (próbka H₃PO₄ wydana przez asystenta) albo 50 mL (pepsi) lub 4 mL (sok z cytryny) do kolby Erlenmayera.
3. Dodaj wody do objętości 150 mL.
4. (tylko gdy próbką jest H₃PO₄): dodaj 2-4 kropli zieleni bromokrezolowej (zalecana) lub oranżu metylowego i miareczkuj mianowanym NaOH do całkowitej zmiany barwy z żółtej do niebieskiej (zieleni) lub z czerwonej do żółtej (oranż). Zapisz objętość titranta. Powtórz punkty 2-4. Oblicz średnią objętość titranta.
5. (wszystkie typy próbek): wykonaj dwu punkty 2-4, lecz stosując tymoloftaleinę i miareczkując do momentu pojawienia się niebieskiego zabarwienia.

Obliczenie wyniku

W zależności od zastosowanego wskaźnika mamy

albo $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ lub też $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Jednak gdy próbka zawiera kwas cytrynowy, reakcją zachodzącą w punkcie końcowym jest:



Oznacza to, że stosunek stechiometryczny wodorotlenku sodowego do H₃PO₄ wynosi 1:1 lub 2:1, zależnie od wskaźnika, ale dla kwasu cytrynowego 3:1.

Oblicz masę kwasu fosforowego w pierwotnej próbce dla obu serii i na koniec średnią wyników dla dwóch różnych punktów końcowych. Dla kwasu cytrynowego wynik jest średnią 2-3 pomiarów z zastosowaniem tymoloftaleiny.

Procedura 2 (miareczkowanie pehametryczne)

Uwaga: tę część można wykonywać jednocześnie z procedurą 1 lub oddzielnie.

1. Rozcieńcz próbkę w swojej kolbie miarowej do kreski i dokładnie wymieszaj.
2. Odpipetuj 20 lub 25 mL (próbka H₃PO₄ wydana przez asystenta) albo 50 mL (pepsi) lub 4 mL (sok z cytryny) do kolby Erlenmayera.
3. Dodaj wody do objętości 150 mL.
4. Umieść w zlewce magnesik, zlewkę ustaw na mieszadle magnetycznym, zamontuj elektrodę pehametru. Poproś prowadzącego o sprawdzenie podłączeń i pomoc, jeśli trzeba.
5. Miareczkuj notując pH, dodając małe porcje titranta (po kilka kropel) – notuj także jego całkowitą objętość. Zakończ miareczkowanie gdy pH przekroczy 12.

Obróbka wyników

Za pomocą arkusza kalkulacyjnego wykreśl otrzymaną krzywą miareczkowania i wyznacz z niej jak najdokładniej objętość odpowiadającą skokowi miareczkowania (obie dla H₃PO₄, jedna dla kwasu cytrynowego). Oblicz odpowiadające im zawartości kwasów w pierwotnej próbce, oddzielnie dla każdego skoku. Porównaj wyniki z obu procedur i wyciągnij wnioski.

Dla studentów ambitnych: Dokładność wyznaczenia punktu końcowego można znacznie poprawić obliczając drugą pochodną krzywej miareczkowania. Poproś prowadzącego o szczegóły jeżeli chcesz tego spróbować.

SPRAWOZDANIE: Powinno zawierać wszystkie otrzymane wyniki (krzywe pehametryczne w formie wykresów) oraz ich krótką interpretację. Zawartość kwasu cytrynowego w soku z cytryny oblicz także w %wag.

Źródła: Wikipedia, <http://www.titrations.info/acid-base-titration-phosphoric-acid> (2012-02-10) i inne, podręczniki.

*/ Dla informacji: krzywe na rysunkach obliczono z poniższego wzoru:

$$V_{\text{titr}} = - \frac{V_0 \left[[\text{H}^+]^5 - c_a [\text{H}^+]^3 K_{a1} + [\text{H}^+]^4 K_{a1} - 2 \cdot c_a [\text{H}^+]^2 K_{a1} K_{a2} + [\text{H}^+]^3 K_{a1} K_{a2} - 3 \cdot c_a [\text{H}^+] K_{a1} K_{a2} K_{a3} + [\text{H}^+]^2 K_{a1} K_{a2} K_{a3} - [\text{H}^+]^3 K_w - [\text{H}^+]^2 K_{a1} K_w - [\text{H}^+] K_{a1} K_{a2} K_w - K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_w \right]}{(c_{\text{titr}} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 - K_w) ([\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3})}$$

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:				Data:			
Temat:		Oznaczenie H_3PO_4 lub kwasu cytrynowego metodą miareczkowania objętościowego oraz pehametrycznego					
Miano użytego roztworu NaOH [M]:							
1.	Wskaźnik:						
	Reakcja:						
Współmierność W:							
Lp.	V_{NaOH} [cm ³]	Uwagi	$m_{H_3PO_4}$ lub $C_3H_5O(COOH)_3$ [g]	Średnia $m_{H_3PO_4}$ lub $C_3H_5O(COOH)_3 \cdot W$ [g]			
1.							
2.							
3.							
2. Oznaczenie pH-metryczne							
Lp.	V_{NaOH} [cm ³]	pH	Uwagi	Lp.	V_{NaOH} [cm ³]	pH	Uwagi
1.				26.			
2.				27.			
3.				28.			
4.				29.			
5.				30.			
6.				31.			
7.				32.			
8.				33.			
9.				34.			
10.				35.			
11.				36.			
12.				37.			
13.				38.			
14.				39.			
15.				40.			
16.				41.			
17.				42.			
18.				43.			
19.				44.			
20.				45.			
21.				46.			
22.				47.			
23.				48.			
24.				49.			
25.				50.			
V_{NaOH} w punkcie końcowym wyznaczona numerycznie z wykresu [cm ³]							
$m_{H_3PO_4}$ lub $C_3H_5O(COOH)_3$ wyznaczona metodą pH-metryczną [g]							
Interpretacja wyników i uwagi:							

Uwaga: Zawartość kwasu cytrynowego w soku z cytryny oblicz także w %_{wag}.