

## Ćwiczenie: POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE KWASU ORTOFOSFOROWEGO(V)

W miareczkowaniu potencjometrycznym punkt końcowy (PK) wyznacza się ze zmian potencjału elektrody wskaźnikowej powstałych na skutek reakcji zachodzących w czasie miareczkowania. Bezpośredni pomiar potencjału elektrody nie jest możliwy, obserwuje się zatem zmiany siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z elektrody wskaźnikowej, której potencjał zależy od zmian stężenia składnika oznaczanego i elektrody o stałym potencjale w warunkach prowadzenia pomiaru, tzw. elektrody odniesienia. W praktyce do miareczkowania potencjometrycznego alkacymetrycznego stosuje się ogniwo pomiarowe kombinowane zbudowane z elektrody szklanej jako elektrody wskaźnikowej i elektrody chlorosrebrowej jako elektrody porównawczej znajdujące się w jednej wspólnej obudowie. Pomiar SEM wykonuje się na specjalnych przyrządach, zwanych pehametrami. Są to aparaty służące do wyznaczania SEM lub pH metodą porównawczą.

Technika miareczkowania potencjometrycznego polega na pomiarze pH roztworu po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego. W pobliżu punktu równoważnikowego następują wyraźne zmiany pH i na krzywej pojawia się charakterystyczne przegięcie.

Miareczkowanie potencjometryczne kwasów wieloprotonowych umożliwia uzyskanie kolejnych PK miareczkowania odpowiadających poszczególnym stałym dysocjacji jeżeli różnią się one w wystarczającym stopniu. Kwas ortofosforowy(V) jest kwasem trójprotonowym o średniej mocy i w roztworach wodnych dysocjuje trójstopniowo. Stałe dysocjacji kwasu ortofosforowego(V):  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$  różnią się tak znacznie, że podczas miareczkowania na krzywej zależności pH od ilości dodanej zasady otrzymuje się dwa skoki.

Pierwszy skok odpowiada reakcji:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Drugi natomiast reakcji:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Trzeci skok odpowiadający reakcji:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  jest niewyraźny, i nie jest brany w oznaczeniach pod uwagę.

### Aparatura:

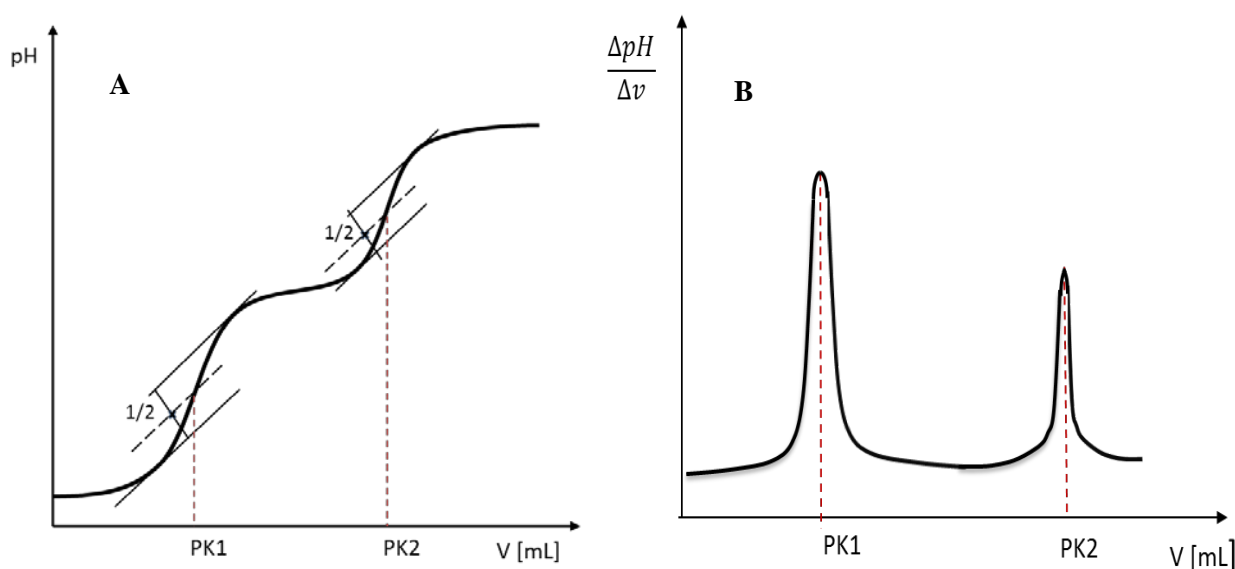
- pehametr
- elektrody: szklana i chlorosrebrowa (ogniwo pomiarowe kombinowane)
- mieszadło magnetyczne

### Odczynniki:

- mianowany roztwór NaOH o stężeniu ok. 0,1 mol/L

**Wykonanie oznaczenia:**

1. Próbkę otrzymaną w kolbie miarowej o pojemności 100 mL dopełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać.
2. Pipetą jednomiarową pobrać 20 mL roztworu próbki, przenieść do zlewki o pojemności 150 mL, wrzucić „żabkę” mieszadła magnetycznego, zlewkę postawić na podstawce mieszadła, umieścić elektrodę i dodać taką ilość wody destylowanej, aby ogniwo było całkowicie zanurzone.
3. Przygotowaną próbkę, ciągle mieszając, miareczkować mianowanym roztworem NaOH porcjami po 1,0 mL titranta. Po każdej dodanej porcji odczytać wartość pH.
4. Wykreślić na papierze milimetrowym wykres zależności  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  i odczytać objętości odpowiadające punktom końcowym miareczkowania (rys 1A).
5. Miareczkowanie powtórzyć, dodając w pobliżu skoku pH po 0,5 mL mianowanego roztworu NaOH. Z uzyskanych danych wykreślić na papierze milimetrowym wykres I pochodnej (rys. 1B) zależności  $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v} = f(V_{\text{NaOH}})$ . Odczytać punkty końcowe.
6. Obliczyć stężenie kwasu ortofosforowego(V) w otrzymanej próbce.



**Rysunek 1.** **A**- Wykres zależności  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ , **B** - Wykres pierwszej pochodnej  $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta v} = f(V_{\text{NaOH}})$