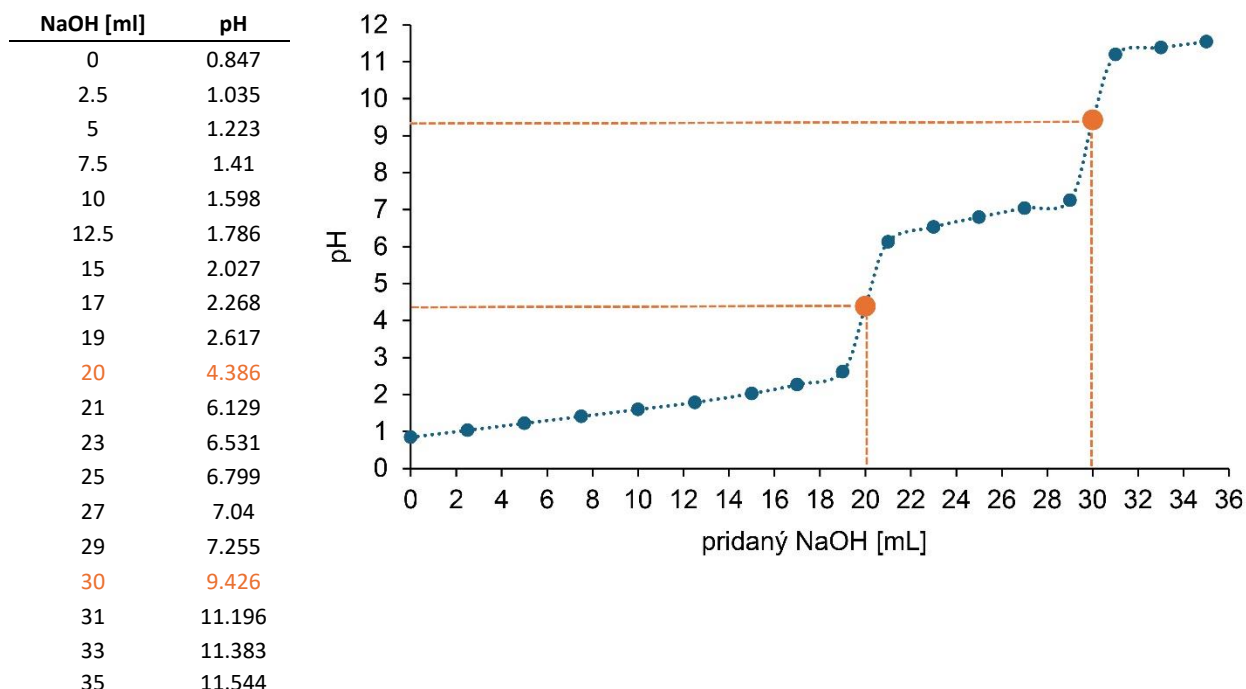




Vyššie uvedené dáta a graf sú výstupom z acidobázickej titrácie. Máme 10 ml kyslého roztoku obsahujúceho HCl a H_3PO_4 v neznámej koncentrácii. Do roztoku pridávame NaOH s koncentráciou $0,216 \text{ mol l}^{-1}$. Zaznamenávame rastúce pH a objem pridaného NaOH. Pomocou znázornenej titračnej krivky vypočítajme koncentráciu HCl a H_3PO_4 v roztoku na začiatku titrácie.

1. Identifikujeme body ekvivalencie

V grafe sú nápadné dve oblasti v ktorých sa pH mení prudko s pridaným NaOH:

- prvý bod ekvivalencie $\approx 20 \text{ ml}$
- druhý bod ekvivalencie $\approx 30 \text{ ml}$

2. Interpretácia bodov ekvivalencie: pre titráciu zmesi HCl (silná jednosýtna kyselina) a H_3PO_4 (trojsýtna) pridávaním NaOH platí:

V prípade prvého bodu ekvivalencie ($\approx 20 \text{ ml}$) dochádza k neutralizácii všetkých protónov pochádzajúcich z HCl a prvého protónu pochádzajúceho z H_3PO_4

V prípade druhého bodu ekvivalencie ($\approx 30 \text{ ml}$) dochádza k neutralizácii druhého protónu z H_3PO_4 . Tým pádom $V_2 - V_1 =$ objem potrebný pre neutralizáciu 1 molu H_3PO_4

3. Vypočítame počet molov H_3PO_4

$$\Delta V = 30 - 20 = 10 \text{ ml} = 0.01 \text{ l}$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.216 \text{ M} \times 0.01 \text{ l} = 0.00216 \text{ mol}$$

4. Vypočítame počet molov pripadajúcich na obe kyseliny v prvom bode ekvivalencie

$$n_{\text{total}} = 0.216 \times 0.02 = 0.00432 \text{ mol}$$

To sa rovná:

$$n(\text{HCl}) + n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$n(\text{HCl}) = 0.00432 - 0.00216 = 0.00216 \text{ mol}$$

5. Prevedieme na molaritu (10 ml = 0.01 l)

$$[\text{HCl}] = \frac{0.00216}{0.01} = \boxed{0.216 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{0.00216}{0.01} = \boxed{0.216 \text{ M}}$$

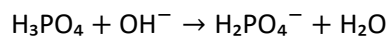
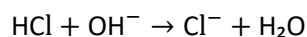
Koncentrácia oboch kyselín je zhodná (0.216 mol l⁻¹). Hotovo ! (text nižšie opakuje a rozoberá rôzne aspekty opísanej titrácie)

--

Fáza 1: pred dosiahnutím prvého bodu ekvivalencie (0–20 ml NaOH)

Neutralizačné procesy: zreaguje všetka HCl (silná kyselina, rýchla reakcia) a prvý protón z H₃PO₄.

Uplatňujú sa reakcie:



Pri prvom bode ekvivalencie:

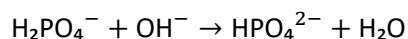
$$n(\text{OH}^-) = n(\text{HCl}) + n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Výraz vysvetľuje prečo sa pH výraznejšie zmení až keď sa spotrebujú najsilnejšie protóny.

--

Fáza 2: medzi prvým a druhým bodom ekvivalencie (20–30 ml):

V roztoku absentuje HCl a všetka H₃PO₄ sa zmenila na H₂PO₄⁻. Uplatňuje sa reakcia:



Pri druhom bode ekvivalencie:

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{HCl}) + 2n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

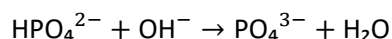
Z uvedeného dôvodu platí:

$$V_2 - V_1 = \text{objem potrebný pre neutralizáciu 1 molu H}_3\text{PO}_4$$

--

Fáza 3 (slabý analytický signál): Po dosiahnutí druhého bodu ekvivalencie (>30 ml)

Keďže H_3PO_4 má tri vodíkové protóny. dochádza k neutralizácii tretieho:



Avšak táto disociácia je veľmi slabá (proton je veľmi slabý), zmena pH je nepatrná a bod ekvivalencie ťažko experimentálne zaznamenateľný.

Prečo sú body ekvivalencie oddelené?

Dôvodom sú rozdielne disociačné konštanty a pKa hodnoty:

reakcia	približná pKa hodnota	vplyv na titračnú krivku
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.1	Prekryv s HCl
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	7.2	Jasná identifikácia bodu ekvivalencie
$\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$	12.4	Nepatrný

Keďže prvá pK hodnota pre H_3PO_4 je dosť nízka, disociácia prvého protónu je podobná ako v prípade disociácie silných kyselín.

Prečo výpočet ukázal zhodnú molárnu koncentráciu pre HCl aj H_3PO_4 ?

Rozdiel v objeme medzi prvým a druhým bodom ekvivalencie bol rovnaký ako objem pridaný pri dosiahnutí prvého bodu. To znamená, že $n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Napriek tomu, že v rámci prvej fázy bolo pridaných 20 ml NaOH. Tanto objem neutralizuje HCl plus 1 protón z H_3PO_4 (na každý z dvoch protónov sa spotrebuje zhodne 10 ml NaOH). Ďalších 10 ml NaOH neutralizuje ďalší protón z rovnakého množstva H_3PO_4

Definujme (pre zopakovanie): n_{HCl} = počet molov HCl v pôvodnom 10 ml roztoku. $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ = počet molov H_3PO_4 v pôvodnom 10 ml roztoku. $C_{\text{NaOH}} = 0.216 \text{ M}$

1. bod ekvivalencie ($\approx 20 \text{ ml NaOH}$): v tomto bode sú všetka HCl a prvý protón H_3PO_4 neutralizované.

$$n(\text{OH}^-)_1 = n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$n(\text{OH}^-)_1 = 0.216 \times 0.02 = 0.00432 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.00432$$

2. bod ekvivalencie ($\approx 30 \text{ ml NaOH}$): HCl je už preč. Druhý protón H_3PO_4 bol neutralizovaný. Celkové pridané OH^- sa teraz rovná:

$$n(\text{OH}^-)_2 = n_{\text{HCl}} + 2n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$n(\text{OH}^-)_2 = 0.216 \times 0.03 = 0.00648 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} + 2n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.00648$$

Prečo je rozdiel medzi ekvivalentnými objemami dôležitý?

Odčítajme rovnicu (1) od rovnice (2):

$$(n_{\text{HCl}} + 2n_{\text{H}_3\text{PO}_4}) - (n_{\text{HCl}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4}) = 0.00648 - 0.00432 = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.00216 \text{ mol}$$

Týchto ďalších 10 ml NaOH zodpovedá iba neutralizácii druhého protónu H_3PO_4 – ničomu inému.

Určenie počtu molov HCl: $n_{\text{HCl}} = 0.00432 - 0.00216 = 0.00216 \text{ mol}$

Čiže, $n_{\text{HCl}} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

Zhrnutie:

Prvá fáza:

Podiel	Objem NaOH
HCl (1 H^+)	10 ml
1. H^+ z H_3PO_4	10 ml
Celkovo	20 ml

Druhá fáza:

Podiel	Objem NaOH
2. H^+ z H_3PO_4	10 ml

Keďže každý krok neutralizácie protónov H_3PO_4 využíva rovnaký objem NaOH, počet protónov HCl sa musí zhodovať s počtom molekúl H_3PO_4 .