

ACIDOBAZICKÉ TITRACE – ALKALIMETRIE A ACIDIMETRIE

I. Standardizace roztoku hydroxidu sodného

Pracovní postup:

a/ Příprava 0,1 M roztoku hydroxidu sodného

$$M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

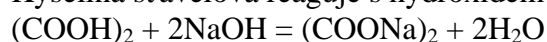
Na předvážkách se naváží do kádinky předem vypočtené množství pevného hydroxidu sodného. Pevný NaOH se rozpustí v destilované vodě a poté se opatrně převede do odměrné baňky na 500 ml. Odměrná baňka se po rysku doplní destilovanou vodou. Před každým použitím se roztok důkladně protřepe!

b/ Příprava roztoku dihydrátu kyseliny šťavelové

Standardní roztok kyseliny šťavelové se připravuje z dihydrátu kyseliny šťavelové čistoty p.a. (molární hmotnost dihydrátu kys. šťavelové je 126,07 g.mol⁻¹). Na analytických váhách se naváží předem vypočtené množství kyseliny šťavelové. Navážená kyselina se převede kvantitativně do odměrné baňky na 100 ml a doplní se destilovanou vodou po rysku. Obsah baňky se důkladně promíchá, aby došlo k dokonalému rozpuštění.

c/ Standardizace odměrného roztoku NaOH

Kyselina šťavelová reaguje s hydroxidem sodným podle rovnice :



Do titrační baňky se odpipetuje 10,00 ml standardního roztoku kyseliny šťavelové, tento roztok se zředí asi na 60 ml destilovanou vodou, přidají se tři kapky indikátoru methyloranže a titruje se roztokem hydroxidu sodného. Hydroxid sodný se přidává až do okamžiku, kdy se změní barva titrovaného roztoku z červené na oranžově-žlutou. Nyní se k titrovanému roztoku přidá 10,0 ml 20% roztoku chloridu vápenatého, jehož účinkem roztok znovu zčervená a hydroxidem sodným se dotitruje znovu do oranžově-žlutého zbarvení. Standardizace se provádí nejméně 2x.

Do protokolu zdůvodnit přidání roztoku CaCl₂!

II. Stanovení kyseliny octové v octu

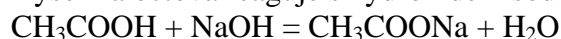
Pracovní postup:

Do titrační baňky odpipetujeme 2,00 ml octu. Přidáme 60,0 ml destilované vody a 3 kapky fenolftaleinu a poté titrujeme roztokem 0,1 M hydroxidu sodného až bezbarvý roztok zružoví.

Výpočet:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Kyselina octová reaguje s hydroxidem sodným ve smyslu:



Z rovnice vyplývá, že:

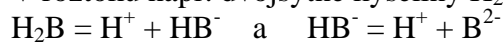
$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH} \dots 0,1 \text{ mmol NaOH} \dots 0,1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH} \dots 6,005 \text{ mg CH}_3\text{COOH}$$

Obsah kyseliny octové ve vzorku octa (g) se tedy vypočte takto:

$$0,0605 \times \text{přesná molární koncentrace NaOH} \times \text{spotřeba NaOH v ml}$$

III. Stanovení vícesytných kyselin

V roztoku např. dvojsytné kyseliny H_2B se ustanovují dvě rovnováhy



s příslušnými hodnotami disociačních konstant K_1 a K_2 :

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HB^-]}{[H_2B]} \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [B^{2-}]}{[HB^-]}$$

Je-li rozdíl mezi hodnotami disociačních konstant dostatečně velký ($pK_2 - pK_1 \geq 4$), je možno přesně titrovat vícesytnou kyselinu do jednotlivých stupňů. Titrační komponent je dán vztahem $pT_1 = 0,5(pK_1 + pK_2)$ a $pT_2 = 0,5(pK_2 + pK_3)$, např. pro kyselinu fosforečnou je $pK_1 = 2,23$, $pK_2 = 7,21$ a $pK_3 = 12,3$.

Při menším rozdílu v disociačních konstantách je změna pH v okolí bodu ekvivalence pozvolná a stanovení není přesné.

1. Vizuální stanovení kyseliny fosforečné

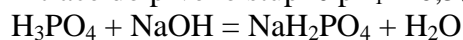
$$M(H_3PO_4) = 98,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pracovní postup:

Vzorek v odměrné baňce doplníme po rysku a důkladně promícháme.

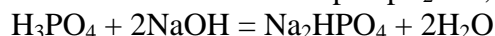
a/

Titrace do prvního stupně $pT_1 = 0,5(2,23 + 7,21) = 4,72$



K titraci odpipetujeme 5,00 ml vzorku do titrační baňky. Přidáme 1 kapku *methyloaranže* a titrujeme 0,1 M hydroxid sodného do změny zbarvení z červeného zbarvení na oranžově-žluté. Indikátor *methyloaranž* (rozmezí pH indikátoru je 3,1 až 4,4). **Titrace je na hranici rozmezí pH indikátoru, nutno tedy titrovat až do žlutého zbarvení!!!**

b/ Titrace do druhého stupně $pT_2 = 0,5(7,21 + 12,3) = 9,76$



K titraci odpipetujeme 5,00 ml vzorku do titrační baňky, přidáme 1 kapku *fenolftaleinu* a titrujeme 0,1 M hydroxid sodného až bezbarvý roztok zřůžoví.

Indikátor *fenolftalein* (rozmezí pH indikátoru je 8,2 až 10,0).

Výpočet:

Vypočítat procentuální obsah a koncentraci ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) kyseliny fosforečné ve vzorku a porovnat výsledky obou titrací.

2. Potenciometrické stanovení kyseliny fosforečné

Pracovní postup:

Roztok se vzorkem v odměrné baňce doplníme po rysku a důkladně promícháme. Alikvotní podíl 5,00 ml vzorku odpipetujeme do čisté kádinky vhodné velikosti. Roztok zředíme asi na 30 ml destilovanou vodou, tak aby bylo možné ponořit fritu elektrody. Do kádinky přidáme 2-3 kapky *methyloaranže* a 2-3 kapky *fenolftaleinu* a pak do ní vložíme míchadlo. Kádinku umístíme na elektromagnetickou míchačku. Kombinovanou skleněnou elektrodu vyjmeme

z roztoku chloridu draselného opatrně opláchneme fritu elektrody destilovanou vodou a vložíme elektrodu do roztoku. Potom pustíme míchání a zapneme přístroj. Do tabulky zaznamenáme počáteční hodnoty pH a postupujeme v titraci. Nejprve přidáme 0,1 M roztok NaOH po 0,5 ml, v okolí bodu ekvivalence pak po 0,1 ml. Po ukončení titrace se elektroda opláchne destilovanou vodou a vloží zpět do roztoku chloridu draselného.

Výpočet:

1. Pomocí programu MS Excel zaznamenat titrační křivku kyseliny fosforečné.
2. Vypočítat spotřeby titračního činidla v jednotlivých bodech ekvivalence.
 - a/ Naměřené dvojice hodnot objemu V (ml) a pH se zapíše do tabulky a vypočtou se příslušné difference Δ^1V , Δ^1pH , Δ^2pH dvou po sobě následujících hodnot.

$$\Delta^1pH_n = pH_{n+1} - pH_n$$

$$\Delta^2pH_n = \Delta^1pH_n - \Delta^1pH_{n-1}$$

Hlavička tabulky:

n	V [ml]	Δ^1V [ml]	Δ^1pH	Δ^2pH	

b/ Výpočet spotřeby titračního činidla se provede podle vzorce:

$$V_x = V_n + \Delta^1V_n \frac{\Delta^2pH_n}{\Delta^2pH_n - \Delta^2pH_{n+1}}$$

- V_x ... hledaný objem titračního činidla odpovídající bodu ekvivalence
 V_n ... objem činidla odpovídající poslední hodnotě druhé difference před změnou znaménka
 Δ^1V ... konstantní přídavek titračního činidla v okolí bodu ekvivalence
 Δ^2pH_n ... poslední kladná hodnota druhé difference
 Δ^2pH_{n+1} ... první záporná hodnota druhé difference

3. Zjistit koncentraci kyseliny fosforečné ve vzorku.
4. Vypočítat hodnotu pH roztoku na začátku titrace a porovnat je s naměřenou hodnotou.

Literatura:

1. A. Berka a kol. Příručka k praktiku z kvantitativní analytické chemie, skripta Univerzity Karlovy, Praha 1982.
2. J. Fogl a kol., Návod pro laboratorní cvičení z analytické chemie, skripta VŠCHT, Praha 2000 (ISBN 80-7080-291-X, 1. vydání nebo 80-7080-393-2).
3. Z. Stránský a kol. Návod pro cvičení z analytické chemie pro studující biologické směry, skripta Univerzity Palackého, Olomouc 1992.
4. K. Volka a kol., Příklady z analytické chemie, skripta VŠCHT, Praha 1999 (ISBN 80-7080-357-6, 2. vydání).

Otázky a příklady k přípravě a zkoušení k úloze Acidobazické titrace:

1. Vysvětlete princip acidobazických titrací (alkalimetrie a acidimetrie)?
2. Jaké odměrné roztoky a základní látky se používají v acidimetrii a alkalimetrii?
3. Podle čeho volíme indikátor?
4. Co je to zpětná titrace?
5. Znázorněte titrační křivky a vyznačte body ekvivalence:
 - a/ titrace 0,1 M kyseliny chlorovodíkové 0,1 M hydroxidem sodným?
 - b/ titrace kyseliny octové v octu 0,1 M hydroxidem sodným?
 - c/ titrace 0,1 M kyseliny fosforečné 0,1 M hydroxidem sodným?
6. V jakých prostředích lze provádět acidobazické titrace?
7. Vysvětlete princip potenciometrických titrací? Jaké typy měrných elektrod by jste použili k titracím acidobazickým, komplexometrickým a redoxním?
8. Jakým způsobem se vyhodnocují potenciometrické titrační křivky?

Počtní příklady

1. Jaký objem 0,1 molárního roztoku NaOH je možno připravit z 10 ml roztoku s hmotnostním obsahem 40% NaOH ($\rho = 1,4300 \text{ g cm}^{-3}$)?
2. Kolika molární je roztok kyseliny sírové s hmotnostní obsahem 48% H_2SO_4 ?
 $\rho = 1,2975 \text{ g cm}^{-3}$.
3. Je třeba připravit 500 ml 1M KOH z roztoku s hmotnostní obsahem 50% KOH. Jaký objem tohoto roztoku je třeba odměřit? ($\rho = 1,5106 \text{ g cm}^{-3}$)
4. Jaká je látková koncentrace roztoku NaOH, jestliže na neutralizaci 0,03926 g dihydrátu kyseliny šťavelové bylo spotřebováno 3,11 ml roztoku hydroxidu?
5. Jakou hmotnost by měl mít oxid rtuťnatý, aby se při titraci spotřebovalo 30ml 0,05 M HCl?
6. Jaký je hmotnostní obsah CaCO_3 ve vápenci, jestliže bylo rozpuštěno 0,5000 g vzorku vápence v 50,00 ml 0,5000 M HCl a po vyvaření CO_2 bylo k titraci nadbytečné kyseliny spotřebováno 30,50 ml 0,4965 M NaOH?
7. Amoniak uvolněný hydroxidem sodným z amonné soli o hmotnosti 0,7358 g byl jímán do předlohy obsahující 50,00 ml 0,2000 H_2SO_4 . Nezareagovaná kyselina sírová byla titrována na methylovou červeně a spotřebováno bylo 6,84 ml 0,9764 M NaOH. Jaký je hmotnostní obsah amoniaku ve vzorku soli?

8. Jaký je hmotnostní obsah kyseliny octové v prodejním octu, jestliže na neutralizaci 1,00 ml vzorku ($\rho = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$) se spotřebovalo 4,93 ml odměrného roztoku NaOH? Jeho koncentrace byla stanovena na hydrogenftalan draselný - na 0,0789 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ činila spotřeba 2,71 ml NaOH. Hustota kyseliny octové $\rho_{100} = 1,0498 \text{ g cm}^{-3}$.
 $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204,23 \text{ g mol}^{-1}$
9. K alkalickému stanovení kyseliny octové bylo naváženo 1,2437 g vzorku a po zředění byl roztok doplněn v odměrné baňce na objem 100 ml. Do titrační baňky byl odpipetován alikvotní podíl 20 ml tohoto roztoku a při titraci se spotřebovalo 23,05 ml 0,0955 mol l^{-1} . Vypočítejte hmotnostní obsah kyseliny octové ve vzorku?
10. Jaký je procentový obsah Na_2CO_3 ve vzorku, jestliže na navážku 0,5000 g bylo při titraci na indikátor fenolftalein spotřebováno 10,80 ml odměrného roztoku kyseliny sírové o koncentraci 0,05000 mol l^{-1} ?
11. Vypočítejte koncentraci roztoku HCl, jestliže 10 ml 30% (m/m) HCl ($\rho = 1,1493 \text{ g cm}^{-3}$) bylo doplněno vodou na objem 250 ml?
12. Vypočtete procentový obsah H_2SO_4 ve vzorku, jestliže na navážku 2,0540 g bylo při titraci na indikátor methylovou oranž spotřebováno 34,65 ml 0,5520 mol l^{-1} ?