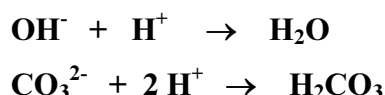


Úloha č. 9

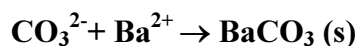
Stanovení hydroxidu a uhličitanu vedle sebe dle Winklera

Princip

Jde o klasickou metodu kvantitativní chemické analýzy. Uhličitan vedle hydroxidu se stanoví ve dvou alikvotních podílech zásobního roztoku vzorku. V prvním podílu se stanoví celkový obsah alkalického hydroxidu a uhličitanu, tzv. celková alkalita, a to titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na indikátor methylovou oranž (barevný přechod ze žluté do červené při pH 3,1 až 4,4). Při této titraci probíhají postupně následující chemické reakce:



V druhém alikvotním podílu vzorku se nejprve přítomný uhličitan vysráží přidávkem roztoku BaCl₂:



Vzniklá směs, která obsahuje nerozpuštěný uhličitan barnatý a rozpuštěný alkalický hydroxid, se poté titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na indikátor fenolftalein do odbarvení:



Touto druhou titrací se zjistí obsah samotného alkalického hydroxidu. Obsah uhličitanu ve vzorku se pak vypočte z rozdílu obou titrací.

Kyselina chlorovodíková není primárním standardem, proto je nutno přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl zjistit standardizací. V této úloze se standardizace provádí titrací alikvotního podílu odměrného roztoku KHCO₃ na indikátor methyloranž, při které probíhá následující chemická reakce:



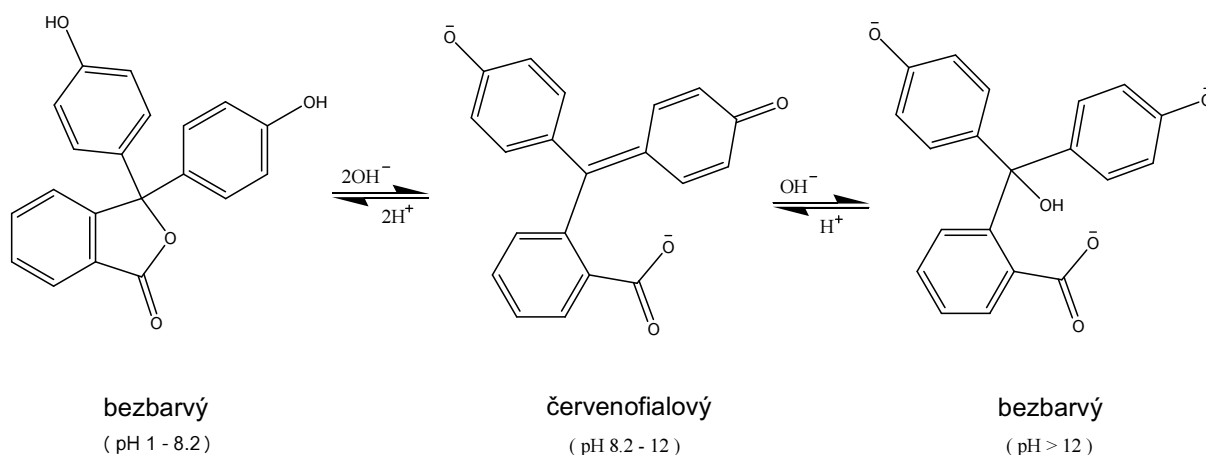
Přesnost určení bodu ekvivalence při standardizaci se zvýší považením titrovaného roztoku těsně před ukončením titrace, při kterém dojde k odstranění rozpuštěného oxidu uhličitého.

Jak funguje acidobazický indikátor

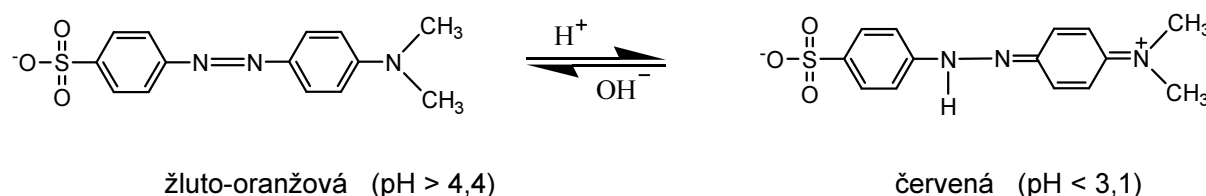
Acidobazické indikátory jsou slabé kyseliny nebo slabé zásady, u nichž se liší barva protonované a deprotonované formy. Se změnou pH se mění i poměr koncentrace obou forem, a tím i barva roztoku. Změna barvy nastává v důsledku změny struktury molekuly indikátoru, především počtu nebo polohy dvojných vazeb, což vede ke změně vlnové délky světla absorbovaného molekulou indikátoru.

Fenolftalein je v kyselém roztoku bezbarvý. V alkalickém roztoku dochází k odštěpení dvou protonů, což umožní otevření laktamového kruhu a rozšíření delokalizovaného systému elektronů na větší část molekuly, což se projeví posunem absorpčního maxima molekuly do viditelné oblasti spektra (vlnová délka $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$). Roztok tedy začne absorbovat zelené světlo a bude se nám jevit jako červený. Při přechodu do silně alkalického prostředí však

dochází k navázání OH^- , čímž se delokalizace opět poruší a v silně alkalickém roztoku (konc. roztok alkalického hydroxidu) je tedy fenolftalein opět bezbarvý:



Methylová oranž (methyloranž) je látkou ze skupiny azobarviv. Funkční oblast tohoto indikátoru je v rozmezí pH 3,1 - 4,4. Barevná změna methyloranži se vysvětluje následující reakcí:



Chemikálie a činidla:

odměrný roztok HCl o koncentraci cca 0,05 mol/l

KHCO_3 p.a. (primární standard)

BaCl_2 , 10% roztok ve vodě, zneutralizovaný na fenolftalein

fenolftalein (1% roztok v 70% ethanolu)

methyloranž (0,1% roztok ve vodě)

Pracovní postup

1. Příprava 100 ml cca 0,05M roztoku KHCO_3

Vypočítá se navážka KHCO_3 potřebná pro přípravu 100 ml 0,05M roztoku KHCO_3 . Naváží se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu KHCO_3 blízká vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky KHCO_3 se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

$$c_{\text{KHCO}_3} = \frac{m_{\text{KHCO}_3}}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V}$$

kde:

- m_{KHCO_3} - navážka primárního standardu KHCO_3 [g],
 M_{KHCO_3} - molární hmotnost KHCO_3 [g/mol],
 V - objem připraveného odměrného roztoku [$100 \cdot 10^{-3}$ l],
 c_{KHCO_3} - koncentrace KHCO_3 v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

2. Standardizace odměrného roztoku HCl

Do titrační baňky se odpipetuje **20** ml odměrného roztoku KHCO_3 (připraveného v bodě 1), přidají se 3 kapky indikátoru methyloranž a titruje se odměrným roztokem HCl, až žluté zbarvení přejde v oranžové. Poté se titrovaný roztok zahřeje na vařiči k varu, oxid uhličitý z větší části unikne a oranžové zbarvení přejde zpět ve žluté. Zahřátý roztok se dotitruje opět do oranžového zbarvení - zaznamená se spotřeba **D₁**. Postup se provede 2 až 3 krát (pozor, je nutno vždy nejprve dokončit celou titraci, včetně dotitrování roztoku po povaření, a pak teprve začít další titraci - jinak by se zbytečně do stanovení zanašela chyba způsobená opakovaným plněním byrety v průběhu jedné titrace) a ze získaných hodnot spotřeb odměrného roztoku HCl se vypočte aritmetický průměr. Aktuální koncentrace odměrného roztoku HCl se vypočte dle vzorce:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{KHCO}_3} \cdot c_{\text{KHCO}_3}}{D}$$

kde:

- V_{KHCO_3} - pipetovaný objem odměrného roztoku KHCO_3 [20 ml],
 c_{KHCO_3} - koncentrace odměrného roztoku KHCO_3 vypočtená v bodě 1 [mol/l],
D - průměrná spotřeba odměrného roztoku HCl při standardizaci [ml],
 c_{HCl} - koncentrace odměrného roztoku HCl [mol/l].

3. Vlastní stanovení obsahu hydroxidu a uhličitanu ve vzorku

Zadaný vzorek v 200ml odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale se promíchá.

Nejprve se stanoví celkový obsah hydroxidu a uhličitanu: do čisté titrační nádoby se odpipetuje alikvotní podíl 20 ml roztoku vzorku, přidají 3 kapky indikátoru methyloranž a titruje se odměrným roztokem HCl do oranžového zbarvení - zaznamená se spotřeba **A₁** ml. Takto se ztitrují 2 až 3 alikvotní podíly vzorku (třetí titrace není nutná, shodují-li se spotřeby z prvních dvou titrací) a ze získaných hodnot spotřeb odměrného roztoku HCl **A_i** se vypočítá aritmetický průměr.

Následuje stanovení samotného hydroxidu: do čisté titrační nádoby se odpipetuje alikvotní podíl 20 ml roztoku vzorku, přidá se 1 ml 10% roztoku BaCl_2 , 1 kapka indikátoru fenolftalein a titruje se odměrným roztokem HCl do odbarvení (zmizení fialového zbarvení fenolftaleinu, bílá sraženina v roztoku zůstane) - zaznamená se spotřeba **B₁** ml. Takto se ztitrují rovněž 2 až 3 alikvotní podíly vzorku a ze získaných hodnot spotřeb odměrného roztoku HCl **B_i** se vypočítá aritmetický průměr. Pozor, častou chybou studentů při této titraci je, že při druhé titraci, kdy už znají spotřebu v bobě ekvivalence, přidávají odměrný roztok HCl z byrety příliš rychle, takže v titrovaném roztoku vzniká lokálně kyselé prostředí, dochází k rozpouštění sraženiny BaCO_3 a v důsledku toho vyjde spotřeba při druhé titraci výrazně

odlišná od první titrace; proto je potřeba i při opakované titraci přikapávat odměrný roztok HCl z byrety přiměřeně pomalu.

Obsahy hydroxidu a uhličitanu ve vzorku se pak vypočítají následovně:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} \cdot B \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} \cdot (A - B) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f$$

kde:

- m_{NaOH} - obsah NaOH ve vzorku [mg],
- $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - obsah Na₂CO₃ ve vzorku [mg],
- M_{NaOH} - molární hmotnost NaOH [g/mol],
- $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - molární hmotnost Na₂CO₃ [g/mol],
- A, B** - průměrné spotřeby odměrného roztoku HCl při příslušných titracích [ml],
- c_{HCl} - koncentrace odměrného roztoku HCl, vypočtená v bodě 2 [mol/l],
- f** - podílový faktor [200 ml / 20 ml = 10].

Dále se vypočítá hodnota celkové alkality vzorku v mmol H⁺ (tj. v miliekvivalentech meq):

$$\text{CELKOVÁ_ALKALITA} = A \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f$$

Výsledkem analýzy jsou tedy obsahy NaOH a Na₂CO₃ ve vzorku (hlásí se v mg) a celková alkalita vzorku. Chyba stanovení bude počítána z hodnoty celkové alkality.

Doplňkové příklady:

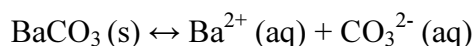
1.

Právě jste vypočítali celkovou alkalitu zadaného vzorku jako látkové množství silné jednosytné kyseliny potřebné pro neutralizaci vzorku. Vypočítejte:

- a) kolik mg a mmol Ba(OH)₂ by musel vzorek obsahovat, aby měl celkovou alkalitu shodnou s vaším výsledkem
- b) kolik mg a mmol Na₂O by musel vzorek obsahovat, aby měl celkovou alkalitu shodnou s vaším výsledkem.

2.

Vypočítejte rozpustnost BaCO₃ v mol/l a mg/l; $S_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$. Tato rozpustnost se rovná koncentraci nasyceného roztoku BaCO₃, který je v rovnováze s pevnou fází BaCO₃. Vypočítejte také koncentraci Ba²⁺ a CO₃²⁻ iontů v mol/l a mg/l. Srážecí rovnováha málo rozpustného BaCO₃ :



Návod k těmto výpočtům naleznete ve skriptech v kapitole 3.3.1 a 3.3.2

3.

Při titraci silné zásady (NaOH) silnou kyselinou (HCl) by měl bod ekvivalence nastat při hodnotě $\text{pH} = 7$. Vypočítejte, jaké relativní chyby se dopustíme, ukončíme-li titraci při odbarvení fenolftaleinu, tj. při hodnotě $\text{pH} = 8,2$. Předpokládejte koncentrace HCl i NaOH přibližně $0,05 \text{ mol/l}$ a spotřebu v bodě ekvivalence přibližně 20 ml .

4.

Vysvětlete, jak ovlivňuje ve vodě rozpuštěný CO_2 hodnotu pH a proč se povařením odstraní.

5.

Jaká bude hodnota pH roztoku, který vznikne smícháním stejných objemů dvou roztoků, z nichž první má $\text{pH}=2$ a druhý $\text{pH}=4$, jestliže:

A) oba roztoky jsou roztoky téže silné kyseliny lišící se koncentrací;

B) první roztok je roztok silné jednosytné kyseliny a druhý roztok je roztok slabé jednosytné kyseliny o stejné látkové koncentraci (mol/l), jakou má silná kyselina v prvním roztoku;

C) první roztok je roztok silné jednosytné kyseliny a druhý roztok je $0,05\text{M}$ hydrogenftalan draselný