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:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

$$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

V druhém alikvotním podílu vzorku se nejprve přítomný uhličitan vysráží přídavkem roztoku $BaCl_2$:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3\,(s)$$

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

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

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 $KHCO_3$ na indikátor methyloranž, při které probíhá následující chemická reakce:

$$KHCO_3 + HCl \rightarrow KCl + H_2O + CO_2\,(aq)$$

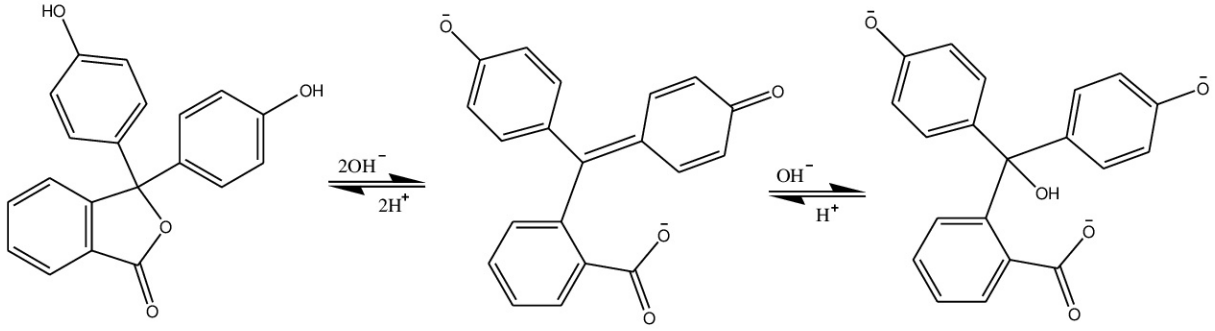
Přesnost určení bodu ekvivalence při standardizaci se zvýší povařením titrovaného roztoku těsně před ukončením titrace, při kterém dojde k odstranění rozpuštěného oxidu uhličitého.

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.

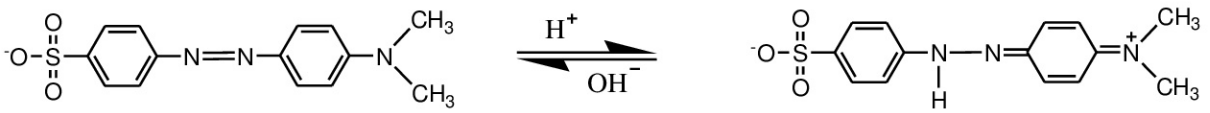
Fenoftalein je v kyselém roztoku bezbarvý. V alkalickém roztoku dochází k odštěpení dvou protonů, což umožní otevření laktamového kruhu a rozšíření delokalizovaného systému elektronů na větší část molekuly, což se projeví posunem absorbčního maxima molekuly do viditelné oblasti spektra (vlnová délka λ_{max} = 553 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 fenoftalein opět bezbarvý:



bezbarvý (pH 1 - 8.2) | červenofialový (pH 8.2 - 12) | bezbarvý (pH > 12)

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:



žluto-oranžová (pH > 4,4) | červená (pH < 3,1)

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. **<u>Příprava 100 ml cca 0,05M roztoku $KHCO_3$</u>**

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:

$$c_{KHCO_3} = \frac{m_{KHCO_3}}{M_{KHCO_3} \cdot V}$$

kde:

$\mathbf{m_{KHCO_3}}$ - navážka primárního standardu $KHCO_3$ [g],

$\mathbf{M_{KHCO_3}}$ - molární hmotnost $KHCO_3$ [g/mol],

$\mathbf{V}$ - objem připraveného odměrného roztoku [100.10^{-3} l],

$\mathbf{c_{KHCO_3}}$ - 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 $\mathbf{D_1}$. 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 zanášela 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:

$$\mathbf{c_{HCl} = \frac{V_{KHCO_3} \cdot c_{KHCO_3}}{D}}$$

kde:

$\mathbf{V_{KHCO_3}}$ - pipetovaný objem odměrného roztoku $KHCO_3$ [20 ml],

$\mathbf{c_{KHCO_3}}$ - koncentrace odměrného roztoku $KHCO_3$ vypočtená v bodě 1 [mol/l],

$\mathbf{D}$ - průměrná spotřeba odměrného roztoku HCl při standardizaci [ml],

$\mathbf{c_{HCl}}$ - 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 nádobky 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 $\mathbf{A_1}$ 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 $\mathbf{A_i}$ se vypočítá aritmetický průměr.

Následuje stanovení samotného hydroxidu: do čisté titrační nádobky 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 zabarvení fenolftaleinu, bílá sraženina v roztoku zůstane) - zaznamená se spotřeba $\mathbf{B_1}$ ml. Takto se ztitrují rovněž 2 až 3 alikvotní podíly vzorku a ze získaných hodnot spotřeb odměrného roztoku HCl $\mathbf{B_i}$ 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:

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

$$\mathbf{m_{Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} \cdot (A - B) \cdot c_{HCl} \cdot f}$$

kde:

$\mathbf{m_{NaOH}}$ - obsah NaOH ve vzorku [mg],

$\mathbf{m_{Na_2CO_3}}$ - obsah Na_2CO_3 ve vzorku [mg],

$\mathbf{M_{NaOH}}$ - molární hmotnost NaOH [g/mol],

$\mathbf{M_{Na_2CO_3}}$ - molární hmotnost Na_2CO_3 [g/mol],

A, B - průměrné spotřeby odměrného roztoku HCl při příslušných titracích [ml],

$\mathbf{c_{HCl}}$ - 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):

$$\mathbf{CELKOVÁ_ALKALITA = A \,.\, c_{HCl} \,.\, f}$$

Výsledkem analýzy jsou tedy obsahy NaOH a Na_2CO_3 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 Na_2O by musel vzorek obsahovat, aby měl celkovou alkalitu shodnou s vaším výsledkem.

2.

Vypočítejte rozpustnost $BaCO_3$ v mol/l a mg/l; $S_{BaCO_3} = 5{,}1.10^{-9}$. Tato rozpustnost se rovná koncentraci nasyceného roztoku $BaCO_3$, který je v rovnováze s pevnou fází $BaCO_3$. Vypočítejte také koncentraci Ba^{2+} a CO_3^{2-} iontů v mol/l a mg/l. Srážecí rovnováha málo rozpustného $BaCO_3$:

$$BaCO_3\,(s) \leftrightarrow Ba^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$

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 pH = 7. Vypočítejte, jaké relativní chyby se dopustíme, ukončíme-li titraci při odbarvení fenolfteleinu, tj. při hodnotě pH = 8,2. Předpokládejte koncentrace HCl i NaOH přibližně 0,05 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 pH=2 a druhý 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 0,05M hydrogenftalan draselný

6.
Vypočítejte a popište, jak připravíte přibližně 200 ml vodného roztoku chloridu barnatého o koncentrací přibližně 10 hmotnostních procent $BaCl_2$, máte-li k dispozici pevný (krystalický) dihydrát chloridu barnatého.