

Úloha č. 10

POTENCIOMETRICKÁ TITRAČNÍ KŘIVKA

Stanovení hydroxidu a uhličitanu vedle sebe dle Wardera

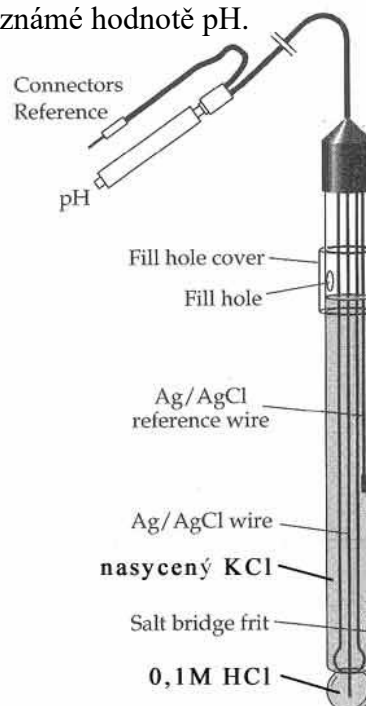
Princip

Potenciometrické titrace jsou jednou z nejrozšířenějších elektrochemických metod kvantitativního stanovení látek. Princip metody spočívá v tom, že do titrovaného roztoku je ponořena elektroda měrná (indikační), jejíž potenciál je závislý na koncentraci některé ze složek titrační směsi, jejíž koncentrace se v průběhu titrace mění. Pomocí voltmetru se měří rozdíl potenciálů (elektrické napětí) mezi touto měrnou elektrodou a elektrodou referentní (srovnávací). Referentní elektroda musí mít v průběhu celého měření konstantní potenciál, což je zajištěno jejím ponořením do roztoku s konstantní koncentrací příslušného iontu. S titrovaným roztokem je referentní elektroda vodivě spojena pomocí solného můstku nebo frity. Titrační činidlo je do směsi přidáváno po malých podílech, a po každém přidavku je odečten potenciál a zaznamenán do grafu. V ekvivalenčním bodě dojde k prudkému potenciálovému skoku. Přesnou polohu ekvivalenčního bodu je možno na základě naměřených dat a grafu vyhodnotit graficky, výpočtem, případně za použití vhodného software. Metoda, na rozdíl od vizuální indikace, umožňuje objektivní vyhodnocení ekvivalenčního bodu, a je možno provádět také titrace, kde potenciálový skok není tak výrazný (např. titrace velmi slabých bází a velmi slabých kyselin), kde by vizuální indikace nebyla možná. Potenciometrické titrace lze rovněž automatizovat. Automatický titrátor přidává samočinně titrační činidlo, zaznamenává potenciál a data jsou následně vyhodnocena pomocí zabudovaného programu přímo v titrátoru nebo v připojeném počítači (Obr. 1).

V této konkrétní úloze je jako indikační elektroda použita elektroda skleněná a jako referentní elektroda tzv. elektroda argentschloridová. Obě elektrody jsou spojeny do jednoho funkčního modulu, který je označován jako kombinovaná skleněná elektroda pro měření pH (Obr. 2). Potenciál skleněné elektrody je v širokém rozmezí hodnot pH téměř lineární funkcí koncentrace H^+ iontů, což umožňuje snadný přepočet změřeného napětí na hodnotu pH s využitím kalibrace pomocí dvou tlumivých roztoků o přesně známé hodnotě pH.



Obr. 1: Automatický titrátor



Obr. 2: Kombinovaná pH elektroda

Stanovení hydroxidu vedle uhličitanu dle Wardera je klasickou metodou kvantitativní chemické analýzy. Na rozdíl od stanovení dle Winklera (viz předchozí úloha č. 9) je tato metoda založena na titraci pouze jednoho alikvotního podílu vzorku, do kterého se jako indikátory přidávají fenolftalein (FF) a methyloranž (MO). Vzorek obsahuje na počátku hydroxid a uhličitan, je tudíž alkalický a přítomný FF způsobí, že je zbarven červeně (barevný přechod pH 9,8-8,2; červený-bezbarvý). Odbarvení titrovaného roztoku, čili první bod ekvivalence, nastává tehdy, když je již zneutralizován veškerý hydroxid a uhličitan je kompletně přeměněn na hydrogenuhličitan:

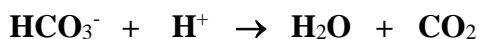


Aby se potlačila rušivá hydrolyza vznikajícího hydrogenuhličitanu a jeho případný rozklad při lokálním nadbytku kyseliny, přidává se k titrovanému roztoku nadbytek NaCl a titrace se provádí za chlazení na 0°C.

Rušivá hydrolyza:



Možný rozklad:

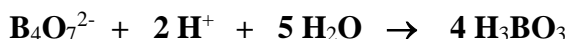


Po dosažení prvního bodu ekvivalence se k titrovanému roztoku přidá druhý indikátor - MO a pokračuje se dál v titraci. Barevná změna MO (pH 4,4 - 3,1; žlutá → červená) nastane při přeměně přítomného hydrogenuhličitanu na kyselinu uhličitou:



Spotřeba odměrného roztoku HCl na indikátor FF tedy odpovídá součtu látkových množství hydroxidu a uhličitanu ve vzorku, spotřeba na MO odpovídá celkové alkalitě, to jest množství silné jednosytné kyseliny potřebnému pro úplnou neutralizaci vzorku. Rozdíl spotřeb na MO a na FF pak odpovídá obsahu samotného uhličitanu ve vzorku. Při potenciometrické titraci je princip stanovení z chemického hlediska stejný, ovšem příslušné body ekvivalence se určí ne pomocí indikátorů, ale ze změřené titrační křivky.

V této úloze se titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové, která pochopitelně není primárním standardem. K standardizaci (to jest ke zjištění přesné koncentrace odměrného roztoku HCl) se využívá titrace navážky primárního standardu dekahydrátu tetraboritanu sodného na indikátor MO:



Chemikálie a činidla:

odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci cca 0,1 mol/l
dekahydrát tetraboritanu sodného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (primární standard)
NaCl
fenolftalein (1% roztok v 70% ethanolu)
methyloranž (0,1% roztok ve vodě)

Pracovní postup

1. Standardizace cca 0,1M HCl na navážku tetraboritanu sodného

V praxi se nejčastěji připravují roztoky kyselin přibližné normality a jejich skutečná přesná koncentrace v okamžiku použití se zjišťuje na primární standard. V této úloze se používá jako standard tetraboritan sodný, jehož výhodou je velká ekvivalentová hmotnost. Při standardizaci proběhne reakce:



Titruje se na indikátor methylovanž (pH 4,4-3,1). Je-li koncentrace uvolněné kys. borité menší než 0,1 mol/l, lze použít i methylové červeně (pH 6,2-4,4).

Vypočítá se velikost navážky $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ odpovídající spotřebě 20 ml 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové:

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \cdot M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot A$$

kde:

$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ - navážka $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [g],

$M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ - molární hmotnost $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [g/mol],

c_{HCl} - předpokládaná koncentrace odměrného roztoku HCl [0,1 mol/l],

A - požadovaná spotřeba odměrného roztoku HCl [$20 \cdot 10^{-3}$ l].

Naváží se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ blízká vypočtené navážce, kvantitativně se převede do čisté titrační nádoby, přidá se cca 30 ml destilované vody a po kompletním rozpuštění celé navážky se vzniklý roztok ztitruje odměrným roztokem HCl na indikátor methylovanž (barevná změna ze žluté do oranžové). Zjištěná hodnota spotřeby odměrného roztoku HCl v bodě ekvivalence se, spolu s přesnou hodnotou navážky primárního standardu při této titraci, zaznamená do tabulky. Standardizace se zopakuje ještě jednou, s novou (mírně odlišnou) navážkou $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Pro každou hodnotu navážky $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a příslušné spotřeby odměrného roztoku HCl se vypočítá hodnota koncentrace HCl, která se rovněž zapíše do tabulky.

Tab. 1: Standardizace cca 0,1N-HCl na navážky $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

i	m_i [g]	A_i [l]	c_i [mol/l]
1			
2			

Koncentrace HCl se počítá dle vzorce:

$$c_{\text{HCl}} = 2 \cdot \frac{m_i}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot A_i}$$

Jednotlivé hodnoty koncentrací HCl by se neměly navzájem lišit o více než **0,5 %**; je-li tato podmínka splněna, vypočítáme výslednou koncentraci odměrného roztoku HCl jako aritmetický průměr jednotlivých stanovených hodnot N_1 a N_2 . Pokud tomu tak není, je nutno celý postup standardizace opakovat.

2. Příprava roztoku vzorku

Zadaný vzorek ve 100ml odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a důkladně se promíchá.

3. Orientační titrace vzorku na indikátory

Do čisté titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje 20 ml roztoku vzorku, přidá 0,5 g pevného NaCl (stačí navažovat na předvážkách), 3-4 kapky indikátoru fenolftalein a titruje se odměrným roztokem HCl za stálého míchání až se fialový roztok odbarví - zaznamená se spotřeba A_0 ml. K odbarvenému roztoku se přidají 3 kapky indikátoru methylovaný a pokračuje se v titraci až do okamžiku, kdy se změní barva titrovaného roztoku ze žluté na oranžovou - zaznamená se spotřeba B_0 .

4. Kalibrace pH-metru

Před započítím měření hodnot pH pomocí pH-metru je nutná je nutná kalibrace. Kombinovaná elektroda připojená k pH-metru se opatrně vyjme z ochranného pouzdra (zkumavka s uchovávacím roztokem) a upevní se do připraveného držáku na stojanu. Zapne se pH-metr stisknutím přepínače "ON/OFF", přepínač "mV/pH" se přepne do polohy "pH" a poslední přepínač ("ABS/REL" resp. "ISO pH") zůstává vypnutý; ovládací prvek "TEMP" se nastaví na aktuální teplotu vzduchu v laboratoři. Pracovní část elektrody se opláchne nejprve destilovanou vodou a poté malým množstvím pufru o hodnotě $pH=7,00$ pomocí stříčky s tímto pufrem. Do měrné nádoby (25ml kádinka, označená číslicí "7", s magnetickým míchadélkem) se nalije pufr o hodnotě $pH=7,00$ ze zásobní lahvičky s tímto pufrem, měrná nádoba s nalitým pufrem se postaví na míchadlo a opatrně se do ní ponoří pracovní část elektrody (musí být ponořena i fritka na boční stěně elektrody, ale současně musí být elektroda dostatečně vysoko, aby rotující magnetické míchadélko nerozbilo skleněnou baňku na spodní části elektrody). Zapne se míchání a na displeji pH-metru se zkontroluje naměřená hodnota pH - pokud není v rozsahu $7,00 \pm 0,02$, je nutno pomocí kalibračního šroubu na přední straně pH-metru upravit nastavení tak, aby se na displeji ukazovala hodnota v rozmezí $7,00 \pm 0,02$. Vypne se míchání, elektroda se z pufru vytáhne, opláchne se důkladně destilovanou vodou a poté malým množstvím pufru o hodnotě $pH=9,00$ pomocí stříčky s tímto pufrem. Do druhé měrné nádoby (25ml kádinka, označená číslicí "9", s magnetickým míchadélkem) se nalije pufr o hodnotě $pH=9,00$ ze zásobní lahvičky s tímto pufrem, měrná nádoba s nalitým pufrem se postaví na míchadlo a opatrně se do ní ponoří pracovní část elektrody. Zapne se míchání a na displeji pH-metru se zkontroluje naměřená hodnota pH - pokud není v rozsahu $9,00 \pm 0,02$, je nutno pomocí ovládacího prvku "SLOPE" na horní straně pH-metru upravit nastavení tak, aby se na displeji ukazovala hodnota v rozmezí $9,00 \pm 0,02$. Vypne se míchání, elektroda se z pufru vytáhne a opláchne se důkladně destilovanou vodou. Pufry z měrných nádobek se přelijí zpět do příslušných zásobních lahviček (toto je úsporné "školní" opatření, v praxi se nikdy použitý pufr zpět do zásobní nádoby nevrací).

5. Potenciometrická titrace vzorku

Do čisté titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje 20 ml roztoku vzorku a přidá se 0,5 g pevného NaCl (stačí navažovat na předvážkách). Po rozpuštění přidaného NaCl se do roztoku opatrně ponoří pracovní část elektrody a přidá se destilovaná voda tak, aby byla ponořena i fritka na boční stěně elektrody.

Zapne se míchání a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se zaznamená hodnota pH příslušející spotřebě odměrného roztoku HCl $0,0$ ml; změřená hodnota se запиše do tabulky a zakreslí do grafu titrační křivky $pH = f(V_{HCl})$. Z byrety se přidá zvolený objem

odměrného roztoku HCl (např. 1 ml) a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se opět zaznamená změřená hodnota pH do tabulky a zakreslí se další bod do grafu titrační křivky. Takto se v titraci pokračuje až do spotřeby přibližně 2 ml před prvním očekávaným bodem ekvivalence **A**₀, zjištěným orientačně při titraci na vizuální indikátor v bodě 3 pracovního postupu. Poté je nutno snížit velikost přidávaného množství odměrného roztoku HCl na **0,1** ml, aby se co nejpřesněji zjistil bod, kdy dojde k prudkému poklesu hodnoty pH titrovaného roztoku v bodě ekvivalence. Jakmile na vykreslované titrační křivce vidíme, že již k tomuto prudkému poklesu hodnoty pH došlo a s dalšími přídávky odměrného roztoku HCl se hodnota pH mění jen mírně, je možno velikost přídávku odměrného roztoku HCl opět zvýšit. Pokračujeme v titraci dál až do spotřeby přibližně 2 ml před druhým očekávaným bodem ekvivalence **B**₀, kdy opět snížíme velikost přidávaného množství odměrného roztoku HCl na **0,1** ml. Jakmile na vykreslované titrační křivce vidíme, že jsme už i za druhým bodem ekvivalence a s dalšími přídávky odměrného roztoku HCl se hodnota pH opět mění jen mírně, můžeme velikost přídávku odměrného roztoku HCl opět zvýšit. Titrace se ukončí přibližně 3 ml za druhým bodem ekvivalence. Vypne se míchání, elektroda se z titrovaného roztoku vytáhne, opláchne se důkladně destilovanou vodou a uloží se zpět do ochranného pouzdra.

Z vykresleného grafu titrační křivky se určí spotřeba odměrného roztoku HCl v jednotlivých bodech ekvivalence - spotřeby **A** a **B** (v laboratoři stačí odhadem, do protokolu bude vyžadováno exaktní matematické vyhodnocení - návod lze nalézt na webových stránkách předmětu: <http://analchem.cz/files/bodekv.doc>). Spotřeba **A** odpovídá vytitrování hydroxidu a poloviny uhličitanu (přeměna uhličitanu na hydrogenuhličitan). Spotřeba **B** pak odpovídá celkové alkalitě, tedy vytitrování veškerého hydroxidu i uhličitanu. Obsahy hydroxidu a uhličitanu se vypočítají následovně:

$$m_{\text{OH}^-} = M_{\text{OH}^-} \cdot [\mathbf{A} - (\mathbf{B} - \mathbf{A})] \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f$$

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

kde:

- m_{OH^-} - obsah hydroxidových iontů ve vzorku [mg],
- $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ - obsah uhličitanových iontů ve vzorku [mg],
- M_{OH^-} - molární hmotnost hydroxidových iontů [g/mol],
- $M_{\text{CO}_3^{2-}}$ - molární hmotnost uhličitanových iontů [g/mol],
- A, B** - spotřeby odměrného roztoku HCl zjištěné z titrační křivky [ml],
- c_{HCl} - koncentrace odměrného roztoku HCl, stanovená v bodě 1 [mol/l],
- f** - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

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

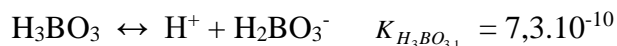
$$\text{CELKOVÁ_ALKALITA} = \mathbf{B} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f$$

Výsledkem analýzy jsou obsahy hydroxidových a uhličitanových iontů ve vzorku (hlásí se v mg) a celková alkalita vzorku. Chyba stanovení bude počítána z hodnoty celkové alkality. Spolu s výsledky analýzy se ke kontrole předkládá také obrázek titrační křivky!

Doplňkové příklady:

1.

Vypočítejte hodnotu pH 0,1M-H₃BO₃ ; zjednodušený výraz pro výpočet je uveden ve skriptech na str. 60. Dle tohoto výrazu budete počítat pouze s disociací do prvního stupně:



2.

Vypočítejte hodnotu pH 0,1M-vodného roztoku ethylaminu (slabá zásada), jehož pK_Z = 3,30. Technické výrazy pro výpočet pOH a pH slabých zásad jsou odvozeny ve skriptech na str. 58.

3.

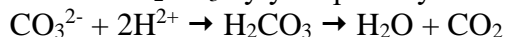
Podrobně popište kvalitativní složení titrovaného roztoku v bodech A a B. Ověřte v tabulkách, zda pro titraci s vizuální indikací byly zvoleny vhodné indikátory, případně se pokuste navrhnout vhodnější.

4.

Z vámi zjištěného obsahu OH⁻ a CO₃²⁻ ve vzorku vypočítejte, jaké hodnotám by teoreticky (na základě disociačních konstant) mělo být rovno pH v bodech A a B Vaší titrační křivky. Vypočtené hodnoty porovnejte s vaší titrační křivkou a případné rozdíly vysvětlete.

5.

3 mmol Na₂CO₃ byly rozpuštěny v 40 ml vody a titrovány 0,1M HCl:



vypočítejte pH:

- v bodě ekvivalence,
- 2 kapky (~0,1 ml) za bodem ekvivalence,
- naleznete vhodný vizuální indikátor.

6.

Slabá zásada BOH má molární hmotnost 125,00 g/mol. Roztok připravený rozpuštěním 0,5000 g BOH v 50 ml vody má pH 11,30. Vypočítejte disociační konstantu BOH.

7.

Vysvětlete, proč chlazení titrovaného roztoku zabraňuje rozkladu hydrogenuhličitanu a unikání plynného CO₂ do ovzduší.

8.

Odvoďte a podrobně vysvětlete všechny vzorce používané pro výpočty v této laboratorní úloze.