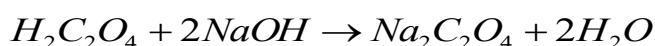


13. ALKALIMETRIE A KONDUKTOMETRIE

I. ALKALIMETRICKÉ TITRACE

13.1. Standardizace 0,1M roztoku NaOH

Roztok dvojsytné kyseliny šťavelové $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se titruje do druhého stupně odměrným roztokem NaOH na indikátor fenolftalein při pH ~ 9.



Příprava vzorku:

Navážku $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($m = \text{cca } 630 \text{ mg}$) rozpustit v kádince v cca 50 ml dest. H_2O , převést do $V_0 = 100 \text{ ml}$, doplnit dest. H_2O . Z tohoto roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest. H_2O

Postup stanovení koncentrace $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ pomocí titrátoru TitroLine Easy:

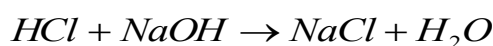
1. Zapnout titrátor TitroLine Easy tlačítkem ON/OFF (umístěný vzadu na přístroji)
2. Kádinku se vzorkem umístit na magnetickou míchačku, ponořit elektrodu do roztoku (cca 2,5 ml tak, aby byla ponořena i její referentní část) a spustit míchání.
3. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
4. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*parameters sets*) → pomocí šipek (**F4** / **F5**) na panelu vybrat metodu „*pH exact weak*“ (titrace slabé kyseliny). Výběr potvrdit tlačítky **F1** a *Stop*.
5. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na EP (automatická titrace do koncového bodu) a pomocí šipek (**F4** / **F5**) nastavit hodnotu koncového bodu pH = 8.8 (fenolftalein)
6. Stisknout *START*. Titraci provést 3x.
7. Z displeje opsat spotřebu (V_{ekv}).

Výpočet přesné koncentrace 0,1M NaOH:

$M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126,07 \text{ g/mol}$

$$c(NaOH) \cdot V_{\text{ekv}} = n(NaOH) = 2 \cdot n(H_2C_2O_4)$$

13.2. Stanovení HCl



Příprava vzorku:

Vzorek v odm.baňce ($V_0 = 100 \text{ ml}$) doplnit po rysku dest. H_2O

↓

pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest. H_2O

Postup stanovení množství HCl v neznámém vzorku

1. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
2. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*parameters sets*) → pomocí šipek (**F4 / F5**) na panelu vybrat metodu „**pH exact strong**“ (titrace silné kyseliny). Výběr potvrdit tlačítky **F1** a **Stop**.
3. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na EP (automatická titrace do koncového bodu) a pomocí šipek (**F4 / F5**) nastavit hodnotu koncového bodu pH = 10,6
4. Spustit program *TL chart* v PC.
5. Stisknout **START**.
6. Po ukončení měření stiskem tlačítka **DATA** v programu *TL chart* převést naměřená data z titrace do počítače a tlačítkem **SAVE AS** je uložit. Titraci provést 1x
7. Hodnoty uložené v PC převést do souboru v Excelu, sestojit titrační křivku, vyhodnotit ji pomocí „metody tří rovnoběžek“ a současně určit bod ekvivalence z první nebo druhé derivace titrační křivky.

Výpočet množství HCl v neznámém vzorku:

$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ g/mol}$$

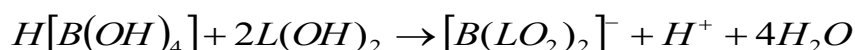
$$m(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ekv}} \cdot M(\text{HCl}) \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}}$$

13.3. Stanovení H₃BO₃

Kyselina boritá je ve vodě velmi slabou jednosytnou kyselinou a proto s vizuální indikací nelze titraci provést a při přímé potenciometrické titraci je obtížné přesně určit inflexní bod na titrační křivce:



Titrace se provádí až po přidání organických polyhydroxysloučenin (glycerinu, příp. manitolu), vznikající komplexní sloučenina (kyseliny glycerino-boritá má disociační konstantu o 3 řády vyšší než kyselina boritá:



Přibližnou hodnotu pK_a kyseliny borité získáme z titrační křivky. Vycházíme z výpočtu pK_a ze vzorce:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]}, \text{ přičemž } \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = 0$$

→ pro výpočet pK_a použijeme vztah pK_a = 1/2 V_{ekv} ~ pH, vzhledem k tomu, že koncentrace kyseliny a zásady jsou stejné

Příprava vzorku:

Vzorek v odm.baňce (V₀ = 100 ml) doplnit po rysku dest. H₂O. Z tohoto roztoku:

- a) pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest. H₂O
- b) pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml 20% glycerinu

Postup stanovení množství H₃BO₃ v neznámém vzorku:

1. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.

2. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*parameters sets*) → pomocí šipek (**F4 / F5**) na panelu vybrat metodu „*pH exact weak*“. Výběr potvrdit tlačítky **F1** a **Stop**.
3. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na *Manual Titration Mode* (manuální titrace).
4. V programu TitroLine Chart nastavit v záložce Options dávkování po 0,5 ml a 0,5 s, koncové pH 20. Spustit titraci pomocí tlačítka TitrStart. Titraci ukončit po přidavku 20 ml odměrného roztoku stlačením tlačítka TitrFinish.. Každou titraci provést 1x.
5. Právě tlačítko myši slouží k naplnění titrátoru odměrným roztokem, po každém měření titátor naplnit.
6. Získané hodnoty vyhodnotíme početní Granovou transformací (v tabulkovém procesoru MS Excel), příp. v programu CHALCO (*dle zadání vyučujícího*).

Výpočet množství H_3BO_3 v neznámém vzorku:

$$M(H_3BO_3) = 61,81 \text{ g/mol}$$

$$m(H_3BO_3) = c(NaOH) \cdot V_{ekv} \cdot M(H_3BO_3) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

13.4. Vyhodnocení bodu ekvivalence H_3BO_3 v programu CHALCO

Pri potenciometrické titraci slabé kyseliny, např. trihydrogenborité (H_3BO_3), silnou zásadou (NaOH) nemá esovitá potenciometrická titrační křivka ostrý a výrazný potenciálový skok. Vyhodnocení křivek s takovýmto průběhem lze provést početní transformací podle Grana.

Granova transformace je založena na rozdělení titrační křivky na dvě části, na část před bodem ekvivalence a na část za bodem ekvivalence. Na základě matematických transformací lze titrační křivku převést na dvě lineární funkce (přímky). Z jejich průsečíku lze poté vyčíst spotřebu titračního činidla v bodě ekvivalence.

Pro titraci slabé jednosytné kyseliny silnou jednosytnou zásadou lze Granovu transformaci provést pomocí těchto převodních vztahů:

$$\text{Pro body před bodem ekvivalence: } f(V) = V \cdot 10^{-pH}$$

$$\text{Pro body za bodem ekvivalence: } f'(V) = (V_0 + V) \cdot (10^{pH})$$

kde: V - objem přidaného titračního činidla v ml

$(V_0 + V)$ - objem roztoku V_0 , který se titruje + aktuální spotřeba titračního činidla V (ml)

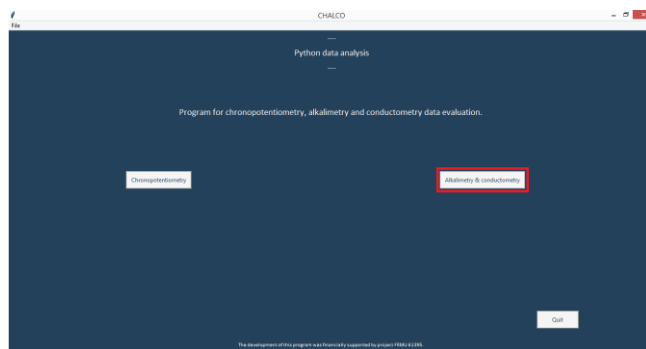
Záznam hodnot:

1. Hodnoty z titrace se zaznamenávají automaticky pomocí programu TitroLine Chart.
2. V programu MS Excel vybereme v menu Soubor\Otevrit\C:\Documents and Settings\User\Plocha\Alkalimetrie vzorové soubory a otevřeme soubor „GRAN glycerin.xlsx“ (nebo „GRAN voda.xlsx“).
3. V menu dále zvolíme Uložit jako a soubor si uložíme do své složky pod stejným názvem.
4. Ve sloupci A je uveden přidávaný objem 0,1M NaOH po 0,5 ml. Naměřené hodnoty pH zaznamenané pomocí programu TitroLine Chart, odpovídající příslušným hodnotám objemu, zkopírujeme do sloupce B.
5. Soubor uložíme.

Pozn.: Je nutné, aby v prvním řádku bylo ve sloupci A bylo uvedeno „V [ml]“ a ve sloupci B „pH“.

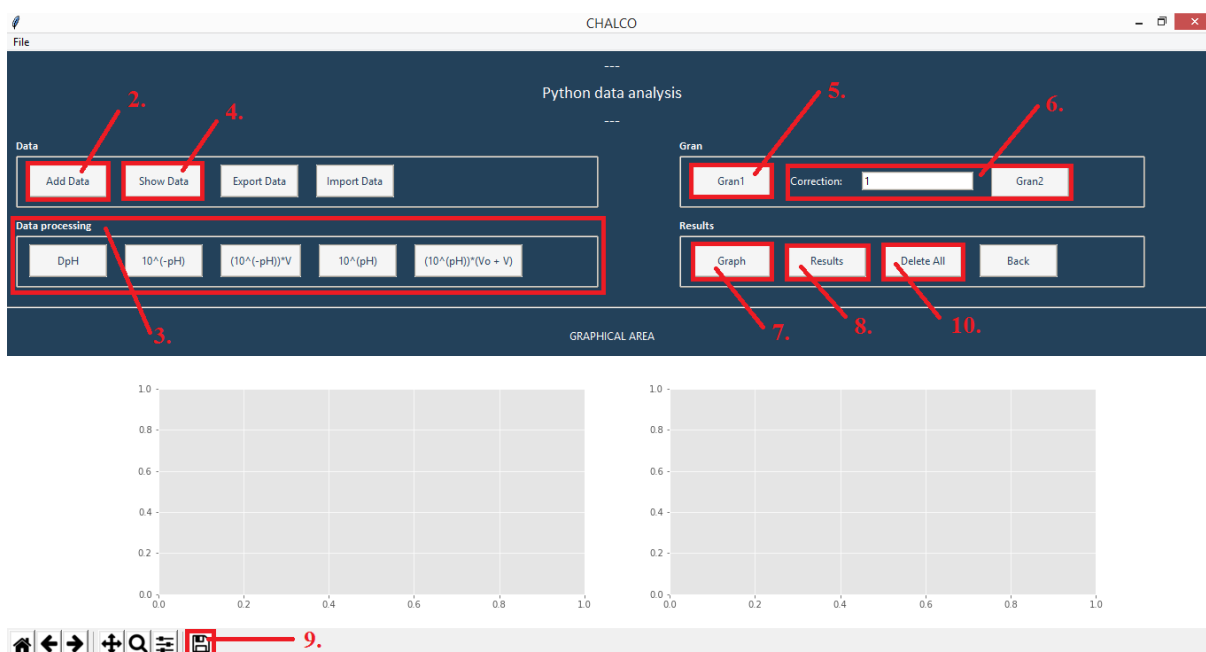
Výpočet Granových funkcí a tvorba grafu:

1. Spustíme program CHALCO a na úvodní stránce vybereme Alkalimetry & conductometry.



Obrázek 13.1: Úvodní obrazovka programu CHALCO

Podobu pracovní plochy programu lze vidět na obrázku 13.2, kde jsou současně označena tlačítka s odkazy na příslušné body v návodu.



Obrázek 13.2: Pracovní plocha programu s odkazy na body v návodu

2. Pomocí tlačítka Add data vybereme soubor, ve kterém máme uložené naměřené hodnoty. (Pozn.: Můžeme si všimnout, že se automaticky vykreslila esovitá titrační křivka.)
3. Postupně zvolíme všechna tlačítka v oddílu Data processing (DpH , $10^{(-pH)}$, $(10^{(-pH)}) \cdot V$, $10^{(pH)}$, $(10^{(pH)}) \cdot (V_0 + V)$), která odkazují na funkce, které provedou následující výpočty:

DpH pro všechny hodnoty pH vypočte rozdíl a vybere rozdíl s největší hodnotou.

$10^{(-pH)}$ pro body před bodem ekvivalence umocní číslo 10 na příslušnou hodnotu pH vynásobenou -1.

$(10^{(-pH)}) \cdot V$ pro body před bodem ekvivalence vynásobí hodnotu $10^{(-pH)}$ příslušným objemem.

$10^{(pH)}$ pro body za bodem ekvivalence, umocní číslo 10 na příslušnou hodnotu pH.

$(10^{(pH)}) \cdot (V_0 + V)$ pro body za bodem ekvivalence vynásobí hodnotu $10^{(pH)}$ příslušným objemem, tj. 100 (objem roztoku V_0 který se titruje, byl na začátku 100 ml) + aktuální spotřebou titračního činidla V .

4. Pomocí tlačítka Showdata je možné si všechny vypočtené hodnoty zobrazit. Zpět se vrátíme stiskem tlačítka Back.
5. Aby bylo možné transformaci graficky znázornit, je potřeba hodnoty Granovy funkce vynásobit vhodnou konstantou tak, aby nabyly hodnot v řádu jednotek až stovek. Jelikož násobíme pouze hodnoty Granovy funkce měníme pouze měřítko na ose y. Na ose x se nic nemění, proto průsečík přímek,

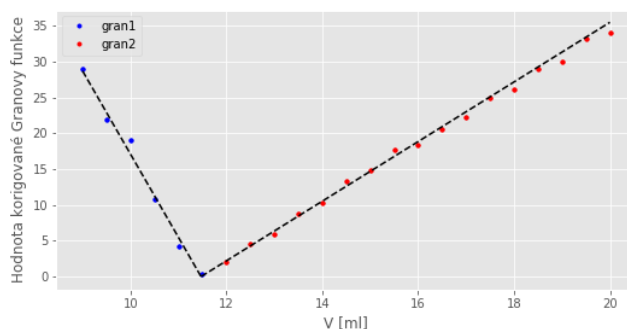
kterými prokládáme zlinearizované části titrační křivky, bude mít x-ovou hodnotu stále stejnou nezávisle na tom, jak upravíme hodnoty Granovy funkce na ose y. To provedeme tlačítkem Gran1. Takto upravíme všechny hodnoty před bodem ekvivalence.

- Totéž provedeme pro body za bodem ekvivalence, kde je potřeba vhodnou konstantu nalézt ručně na základě podoby grafu tak, aby připomínal písmeno „V“. Tuto konstantu zadáváme do pole Correction a následně stiskneme Gran2 (vhodné korekční konstanty jsou např.: 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10).

Pozn.: Jako oddělovač desetinných míst se v programu používá desetinná tečka.

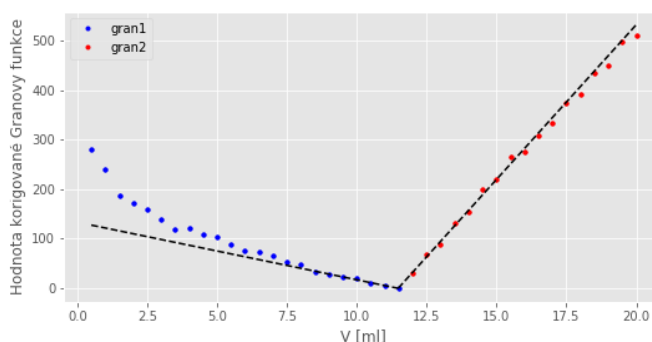
- Pomocí tlačítka Graph zobrazíme výsledný graf. Pokud nepřipomíná písmeno „V“, je nutné opakovat krok 6 s jinou korekční konstantou.

Tvar grafu při volbě malé korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.3.



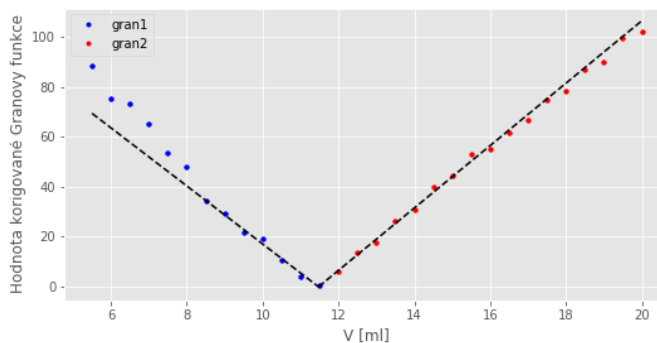
Obrázek 13.3: Tvar grafu závisí hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě malé korekční konstanty

Tvar grafu při volbě velké korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.4:



Obrázek 13.4: Tvar grafu závisí hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě velké korekční konstanty

Tvar grafu při volbě správné korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.5:



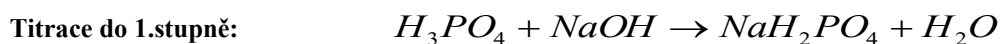
Obrázek 13.5: Tvar grafu závisí hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě správné korekční konstanty

8. Stiskem tlačítka Results se zobrazí spotřeba titračního činidla v bodě ekvivalence.
9. Stiskem tlačítka s obrázkem diskety lze oba grafy, které jsou v oblasti „GRAPHICAL AREA“ uložit ve formátu .png.
10. Stiskem tlačítka Delete All odstraníme všechny aktuální hodnoty a můžeme postup zopakovat pro nová data.

II. KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE

Konduktometrické titrace jsou založeny na měření změn vodivosti v průběhu titrace.

13.5. Stanovení H_3PO_4




Příprava vzorku:

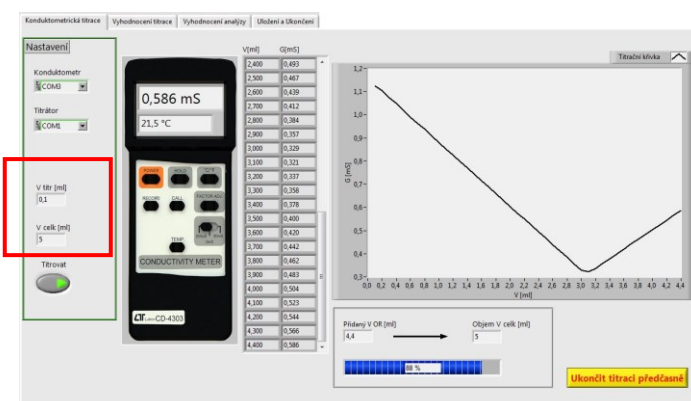
Vzorek v odm.baňce ($V_0 = 100$ ml) doplnit po rysku dest. H_2O ($M(H_3PO_4) = 97,9953$ g/mol)

↓

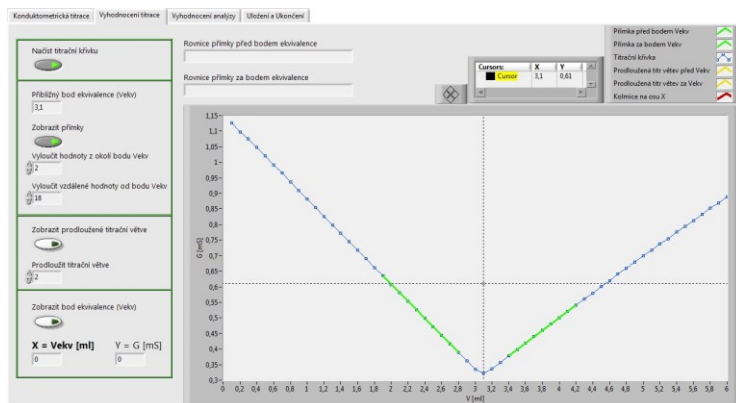
pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml + teflonové míchadlo + cca 200 ml dest. H_2O

Postup stanovení množství H_3PO_4 v neznámém vzorku pomocí konduktometru Lutron CD-4303 a programu LabView:

1. Připojit konduktometr Lutron CD-4303 přes připojovací modul (černá krabička) přes USB k PC.
2. Vodivostní elektrodu ponořit do roztoku vzorku, zapnout míchání.
3. Zapnout konduktometr tlačítkem POWER, nastavit rozsah měřené vodivosti.
4. Spustit program Konduktometrie → Konduktometrie_program LabView → Konduktometrie.
5. V *Nastavení* rozkliknout **Konduktometr** (zelený rámeček) → **Refresh** → **COM3**.
6. V *Nastavení* rozkliknout **Titrátor** (zelený rámeček) → **Refresh** → **COM1**.
7. Spustit program kliknutím na ikonu bílé šipky v levém horním rohu .
8. Zadat hodnotu jednotlivého přídavku odměrného roztoku V_{titr} (ml) = 0,1 ml a celkový objem odměrného roztoku V_{celk} (ml) = 13 ml

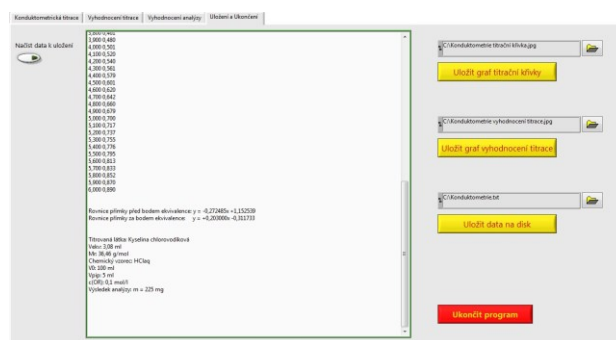


9. Spustit titraci stlačením tlačítka **Titrovat**. Titraci je možné ukončit po zobrazení předpokládaných inflexních bodů tlačítkem ve žlutém rámečku **Ukončit titraci předčasně**.
10. Během měření kontrolovat konduktometr, aby se předčasně nevypnul (ihned znovu zapnout) a také nastavené rozsahy měření.
11. Po ukončení titrace přepnout do záložky **Vyhodnocení titrace** na horní liště.



12. Pomocí tlačítka **Načíst titrační křivku** zobrazit titrační křivku (tlačítko se vysvítí zeleně) a pomocí kurzoru najít přibližný bod ekvivalence (zobrazí se v horním žlutém rámečku).
13. Tuto hodnotu zapsat do pole **Přibližný bod ekvivalence** (V_{ekv}) a sepnout tlačítko **Zobrazit přímky** → zobrazí se dvě zelené přímky, které slouží k určení lineární směrnice proložených titračních větví. Pomocí tlačítka **Vyloučit vzdálené body** upravit jednotlivé titrační větve.
14. Tlačítkem **Zobrazit prodloužené titrační větve** se zobrazí dvě černé přímky, které se protínají, současně se zobrazí rovnice regrese v displejích **Rovnice přímky před bodem ekvivalence** a **Rovnice přímky před bodem ekvivalence**.
15. Sepnout tlačítko **Zobrazit bod ekvivalence** V_{ekv} → zobrazí se červená kolmice a hledaný bod ekvivalence.
16. Pro nalezení dalších inflexních bodů opakujeme celý postup od bodu 12.
17. Pro vyhodnocení přepnout do záložky **Vyhodnocení analýzy** na horní liště.
18. V okně **Organické kyseliny** nebo **Anorganické kyseliny** vybrat titrovanou kyselinu. Vypsat pole **Molární hmotnost (g/mol)**, bod ekvivalence V_{ekv} , koncentraci odměrného činidla $c(OR)$ (mol/dm^3), **V baňky (ml)** ($V_0 = 100$ ml), **V pip (ml)** ($V_{pip} = 5$ ml) a změnit **Jednotku hmotnosti** na mg → stlačit **Vyhodnotit analýzu**.

19. V záložce **Uložení a ukončení** na horní liště → **Editovat data k uložení** → data se načtou do okna k uložení. Uložit data pomocí tlačítka **Uložit na disk** → postupně stlačit „žlutou ikonu Soubor“ a poté „žlutý rámeček Uložit data na disk“.



20. Titrační křivku ve formě grafu uložit pomocí **Uložit graf vyhodnocení titrace** → opět postupně stlačit „žlutou ikonu Soubor“ a poté „žlutý rámeček Uložit graf vyhodnocení titrace“.
21. Po uložení dat i grafů ukončit program tlačítkem **Ukončit program** v červeném rámečku. Pokud ukončíme program předčasně, přijdeme o možnost vyhodnocení měření.

Výpočet množství H_3PO_4 v neznámém vzorku:

Titrace do 1.stupně:
$$m(H_3PO_4) = c(NaOH) \cdot V_{ekv1} \cdot M(H_3PO_4) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

Titrace do 2.stupně:
$$m(H_3PO_4) = c(NaOH) \cdot (V_{ekv2} - V_{ekv1}) \cdot M(H_3PO_4) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

13.6. Stanovení CH_3COOH

Příprava vzorku:

Vzorek v odm.baňce ($V_0 = 100$ ml) doplnit po rysku dest. H_2O

↓

pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml + teflonové míchadlo + cca 200 ml dest. H_2O

Výpočet množství CH_3COOH v neznámém vzorku: $M(CH_3COOH) = 60,053$ g/mol

$$m(CH_3COOH) = c(NaOH) \cdot V_{ekv} \cdot M(CH_3COOH) \cdot \frac{V_0}{V_{pip}}$$

Postup stanovení množství CH_3COOH v neznámém vzorku pomocí konduktometru Lutron CD-4303 a programu LabView:

viz. Stanovení H_3PO_4

13.6. Vyhodnocení redoxní potenciometrické titrace

Při vyhodnocení stanovení jednotlivých kyselin v protokolu do závěru uvést:

1. Hodnoty nalezených koncentrací odměrného roztoku 0,1 M NaOH. Provést statistické vyhodnocení, všechny statistické parametry uvést do protokolu.
2. Obsah HCl stanovený metodou tří rovnoběžek v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst, současně určit bod ekvivalence pomocí druhé (příp. první) derivace titrační křivky. V protokolu také uvést tabulky výsledků měření a vyhodnocené grafy.
3. Obsah H_3BO_3 stanovený metodou Granovy funkce (bez přídavku i s přídavkem glycerinu) v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst a vyhodnocené grafy.
4. Odhad změny pK hodnoty kyseliny borité (z titrační křivky) následkem přidání glycerinu.
5. Obsah H_3PO_4 stanovený konduktometricky v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst (i tabulky a vyhodnocené grafy z programu LabView).
6. Obsah kyseliny octové stanovený konduktometricky v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst (i tabulky a vyhodnocené grafy z programu LabView).
7. Diskuze k úloze, zhodnocení možného chybného stanovení a příp. problémů během měření.