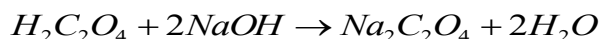


13. ALKALIMETRIE A KONDUKTOMETRIE

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

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

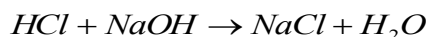
1. Zapnout titrátor TitroLine Easy tlačítkem ON/OFF (umístěný vzadu na přístroji)
2. Kádinku se vzorkem umístit na magnetickou míchačku, ponořit elektrodu do roztoku (cca 2,5 ml tak, aby byla ponořena i její referentní část) a spustit míchání.
3. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
4. Krátkce 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:

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

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

13.2. Stanovení HCl



Příprava vzorku:

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

Z tohoto roztoku 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, sestrojtit titrační křivku, vyhodnotit ji pomocí „metody tří rovnoběžek“ a současně určit bod ekvivalence z první nebo druhé derivace titrační křivky.

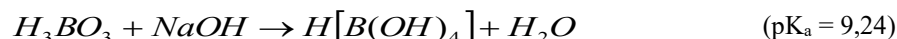
Výpočet množství HCl v neznámém vzorku:

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

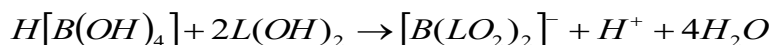
$$m(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ekv}} \cdot M(\text{HCl}) \cdot \frac{V_0}{V_{\text{pip}}}$$

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 a odm.válcem doplnit 90 ml dest. H₂O
- b) pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml a odm.válcem doplnit 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 titaci 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 titrátor 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

Při 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:

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

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)

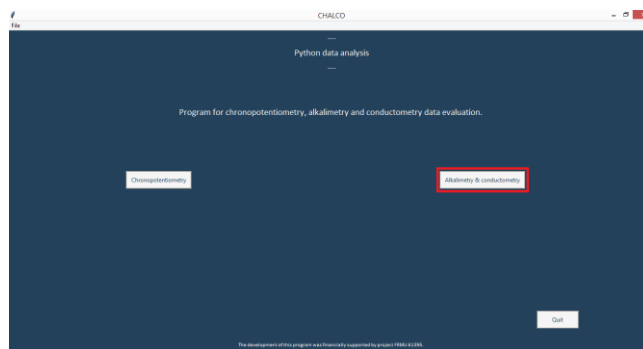
Záznam hodnot:

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“.

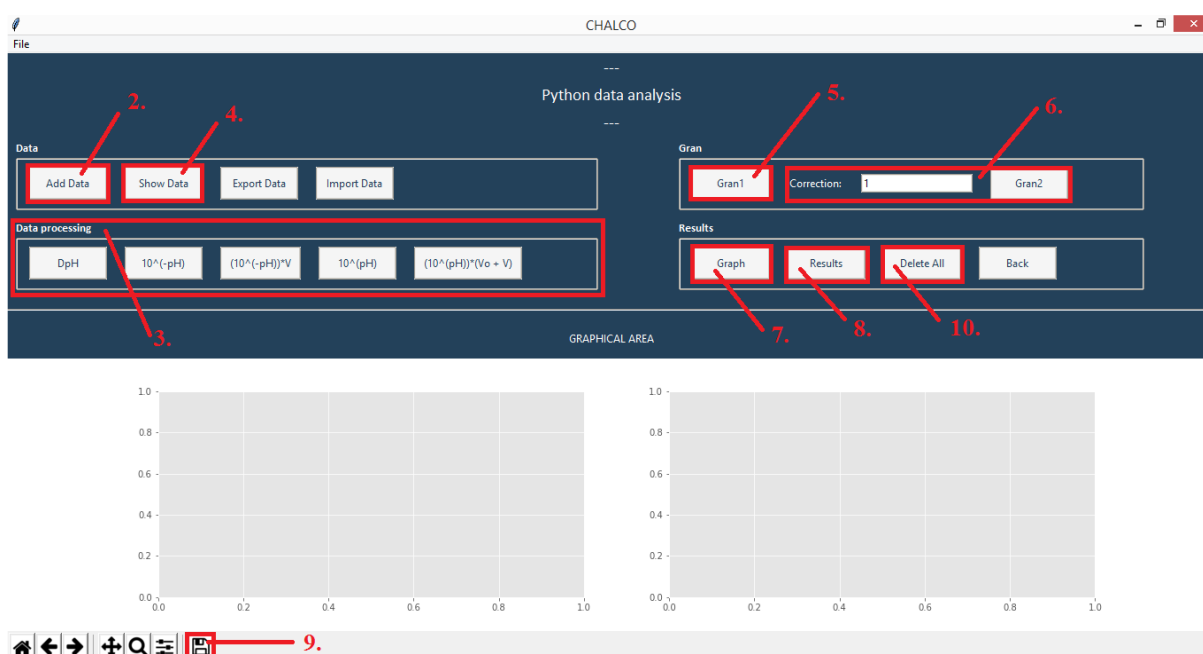
Výpočet Granových funkcí a tvorba grafu:

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,

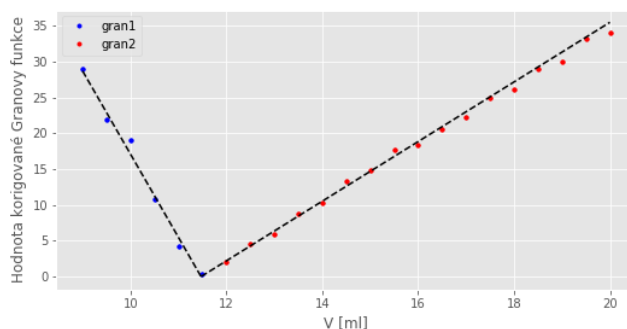
kterými prokládáme zlinearizované části titrační křivky, bude mít x-ovou hodnotu stále stejnou nezávisle na tom, jak upravíme hodnoty Granovy funkce na ose y. To provedeme tlačítkem *Gran1*. Takto upravíme všechny hodnoty před bodem ekvivalence.

- 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.

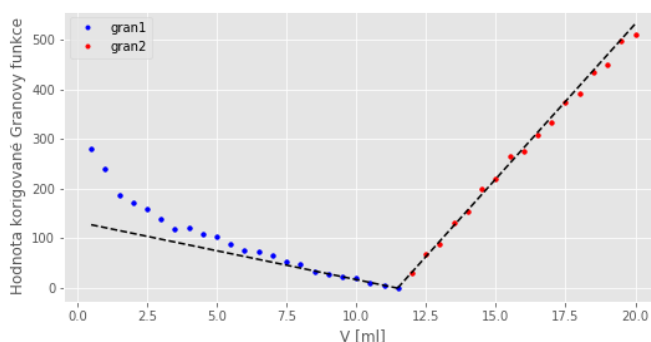
- Pomocí tlačítka *Graph* zobrazíme výsledný graf. Pokud nepřipomíná písmeno „V“, je nutné opakovat krok 6 s jinou korekční konstantou.

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



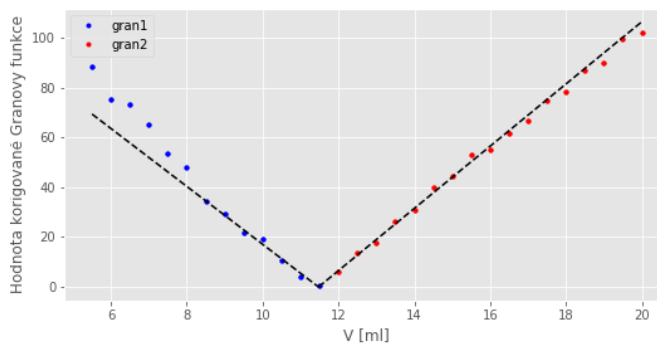
Obrázek 13.3: Tvar grafu závisí hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě malé korekční konstanty

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:



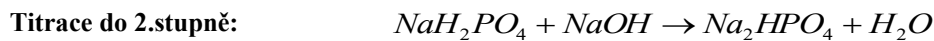
Obrázek 13.5: Tvar grafu závisí hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě správné korekční konstanty

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

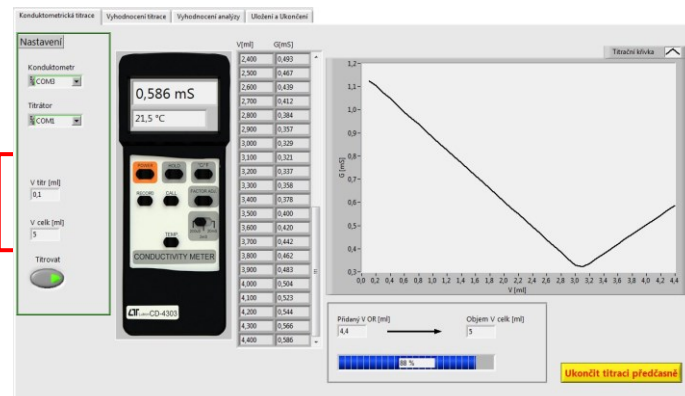


Příprava vzorku:

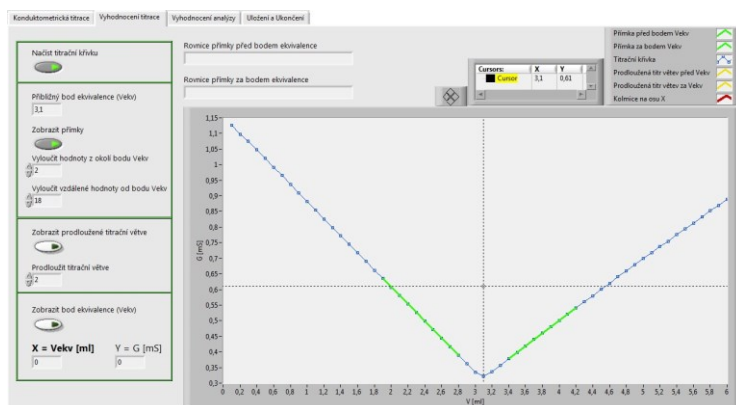
Vzorek v odm. baňce ($V_0 = 100$ ml) doplnit po rysku dest. H_2O ($M(H_3PO_4) = 97,9953$ g/mol). Z odměrné baňky pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml, vložit teflonové míchadlo a odměrným válcem přidat cca 200 ml dest. H_2O

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 **Titřátor** (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

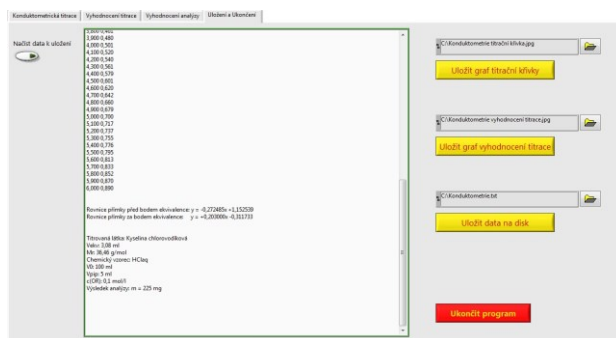


- Spustit titraci stlačením tlačítka **Titrovat**. Titraci je možné ukončit po zobrazení předpokládaných inflexních bodů tlačítkem ve žlutém rámečku **Ukončit titraci předčasně**.
- Během měření kontrolovat konduktometr, aby se předčasně nevypnul (ihned znovu zapnout) a také nastavené rozsahy měření.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



- Pomocí tlačítka **Načíst titrační křivku** zobrazit titrační křivku (tlačítko se vysvítlí zeleně) a pomocí kurzoru najít přibližný bod ekvivalence (zobrazí se v horním žlutém rámečku).
- 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.
- 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**.
- Sepnout tlačítko **Zobrazit bod ekvivalence** V_{ekv} → zobrazí se červená kolmice a hledaný bod ekvivalence.
- Pro nalezení dalších inflexních bodů opakujeme celý postup od bodu 12.
- Pro vyhodnocení přepnou do záložky **Vyhodnocení analýzy** na horní liště.
- 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**.

- 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“.



- 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“.
- 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 CH₃COOH

Příprava vzorku:

Vzorek v odm. baňce ($V_0 = 100$ ml) doplnit po rysku dest. H₂O. Z odměrné baňky pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml, vložit teflonové míchadlo a odměrným válcem přidat cca 200 ml dest. H₂O

Výpočet množství CH₃COOH 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 CH₃COOH v neznámém vzorku pomocí konduktometru Lutron CD-4303 a programu LabView:

viz. Stanovení H₃PO₄

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 H₃BO₃ 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 H₃PO₄ 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.**