

Titrări acido-bazice

Soluții standard

Succesul majorității metodelor de analiză depinde de modul de alegere a materialului de referință utilizat pentru etalonare. De exemplu, pentru determinarea titrimetrică a unui alcaliu este necesar de adăugat un volum măsurat de acid cu concentrația cunoscută până se ajunge la punctul de echivalență. Pentru a putea calcula conținutul de alcaliu în soluție, trebuie să se cunoască exact concentrația soluției de acid. O astfel de soluție este denumită soluție standard. Dacă pentru prepararea unei asemenea soluții a fost folosită o substanță a cărei puritate a fost verificată în prealabil, ea este numită standard primar. O substanță poate fi utilizată drept standard chimic primar, dacă îndeplinește următoarele condiții:

- să aibă o compoziție strict corespunzătoare formulei moleculare;
- să aibă o puritate cunoscută de cel puțin 99% (de preferat 99,9%);
- să fie accesibilă și la un preț convenabil;
- să fie stabilă în solventul utilizat;
- să fie stabilă în aer și nehidroscopice;
- să participe în reacții în proporții stoechiometrice;
- să posede o masă moleculară cât mai mare.

Pentru a prepara o soluție standard primar, se cântărește cu precizie la balanța analitică o anumită masă de substanță desemnată drept standard, se dizolvă și se diluiază până la un volum cunoscut într-un balon cotat. În acest mod se obține o soluție de concentrație cunoscută.

Numărul de substanțe ce satisfac cerințele enumerate anterior este limitat.

Să presupunem că se cere o soluție standard de KOH. Evident că KOH, care absoarbe din aer CO_2 și H_2O nu îndeplinește condițiile enumerate mai sus. În asemenea cazuri se prepară o soluție de KOH cu o concentrație aproximativă de ordinul celei cerute. Apoi se prepară o soluție standard primară de acid (de exemplu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) și se titrează soluția de KOH. Întrucât concentrația soluției de acid oxalic (standard primar) este cunoscută, cu ușurință se poate calcula concentrația soluției de KOH.

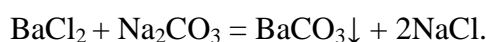
Soluția de KOH este acum etalonată și poate fi folosită pentru determinarea conținutului acizilor în soluții. Soluția de KOH este considerată acum drept un standard secundar.

Soluțiile standard primar sunt necesare pentru toate tipurile de reacții utilizate în titrimetrie.

Prepararea unei soluții de NaOH

Hidroxidul de sodiu absoarbe bioxidul de carbon din aer și întotdeauna conține o cantitate de Na_2CO_3 . Această impuritate va afecta rezultatele titrării acizilor, dacă se vor folosi indicatori diferiți – fenolftaleina sau metiloranjul. În cazul când titrările se efectuează numai cu metiloranj, impuritățile de Na_2CO_3 nu prezintă interferențe.

Cel mai potrivit procedeu pentru înlăturarea carbonatului de sodiu este adăugarea unei cantități mici de BaCl_2 care precipită carbonații:



Pentru prepararea unui litru de soluție 0,1 mol/ℓ ar trebui să cântărim 4 g de NaOH. Deoarece hidroxidul luat mai conține apă și Na₂CO₃ se va lua o masă mai mare (circa 4,5-5 g). Hidroxidul de sodiu cântărit se trece într-un păhar și se spală repede de 2-3 ori cu mici cantități de apă distilată. Prin acest procedeu se înlătură pojghița de Na₂CO₃ de pe suprafața hidroxidului de sodiu. Se trece apoi într-un vas mai mare și se dizolvă în 1000 cm³ de apă distilată. La soluția obținută se adaugă 2-3 cm³ soluție de BaCl₂ 1 mol/ℓ. Precipitatul format se sedimentează pe fundul vasului. Se controlează plenitudinea sedimentării carbonaților. În acest scop 1-2 cm³ de soluție limpezită se tratează cu câteva picături de H₂SO₄. Formarea precipitatului de BaSO₄ indică prezența în soluție a ionilor de Ba²⁺, și prin urmare o sedimentare completă.

Lichidul limpezit se trece în vasul unde urmează să fie păstrat și să protejează de contactul cu CO₂ introducând în dop un tub cu o bulă umplută cu calciu sodat, care absoarbe bioxidul de carbon.

Deseori în laborator sunt preparate și eliberate de carbonați soluții de NaOH de concentrații mai mari. De exemplu, se cere de preparat 700 cm³ de soluție de NaOH aproximativ 0,1 mol/ℓ plecând de la o soluție de 2 mol/ℓ.

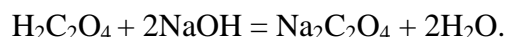
Volumul de soluție concentrată necesar pentru a fi diluat până la 700 cm³ se calculează din relația:

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{700 \cdot 0,1}{2} = 35 \text{ (cm}^3\text{)}.$$

Prin urmare pentru a prepara 700 cm³ de soluția NaOH aproximativ 0,1 mol/ℓ se vor măsura 35 cm³ de NaOH (2 moli/ℓ) și se vor dilua cu 700-35 = 665 (cm³) de apă distilată (eliberată de CO₂).

Soluția obținută se protejează de acțiunea bioxidului de carbon.

Pentru stabilirea titrului soluției de NaOH se pot folosi mai multe soluții standard primar: acidul oxalic (H₂C₂O₄·2H₂O), acidul o-clorbenzoic (C₆H₄ClCOOH), biiodatul de potasiu (KH(IO₃)₂), acidul succinic (H₂C₄H₄O₄) etc. Mai des este utilizat în acest scop acidul oxalic. Masa echivalentă a acidului oxalic este 63,033 g. Reacționează cu hidroxidul de sodiu conform ecuației:



Indicatorul potrivit pentru stabilirea punctului de echivalență este fenolftaleina.

Prepararea unei soluții standard de acid oxalic

În primul rând se face calculul masei de acid oxalic, necesară pentru a prepara 100 cm³ de soluție cu concentrația C(¹/₂H₂C₂O₄) = 0,1 mol/ ℓ.

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,033 \text{ (g/mol)} \cdot 0,1 \text{ (ℓ)} \cdot 0,1 \text{ (mol echiv./ℓ)} = 0,6303 \text{ g}.$$

Prin urmare, dacă se cântărește la balanța analitică o probă de acid oxalic de 0,6303 g și se dizolvă într-un balon cotat de 100 cm³, după aducerea nivelului soluției cu apă distilată până la cotă, se obține o soluție cu concentrația exactă (¹/₂H₂C₂O₄) = 0,1 mol echiv./ℓ.

Nu este necesar să vă străduiți să cântăriți exact 0,6303 g de H₂C₂O₄·2H₂O pentru că această minuțiozitate nu dă nici un avantaj. Se recomandă următorul mod de lucru. Cântăriți la o balanță tehnică o probă de H₂C₂O₄·2H₂O cu masa (0,63 ± 0,02) g. Treceți proba într-o fiolă specială sau pe o sticlă de ceas și cântăriți-o la o balanță analitică m₁ = m_{fiol.} + m_{prob.} Turnați cu precauție pe o pâlnie introdusă în balonul cotat solidul din fiolă. Cântăriți din nou

fiola cu unele cantități mici de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ care au rămas lipite de pereții fiolei $m_2 = m_{\text{fiol}} + m_{\text{rămas}}$. Din diferența $m_1 - m_2 = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ determinăm masa exactă de acid oxalic, care a fost trecut pe pânlie. Cu ajutorul stropitorii proba se trece de pe pânlie cantitativ în balonul cotate, se dizolvă și nivelul soluției se aduce cu apă distilată până la cotă.

Balonul se agită de câteva ori pentru a omogeniza soluția.

Concentrația soluției preparate se determină din relația:

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{63,03 \cdot V_{(1)}},$$

unde V este volumul (ℓ) balonului cotate. Pentru a determina concentrația soluției preparate de NaOH se umple biureta cu soluție, respectând modul de lucru cu biuretele descris anterior și măsurile de precauție privitoare la soluția de alcaliu. Nivelul soluției în biuretă se stabilește la cifra „0”.

Din balonul cotate se trece cu pipeta un volum $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ de 10 cm^3 (parte alicotă) într-un balon Erlenmayer, se adaugă 4-5 picături de soluție de fenolftaleină și se titrează cu NaOH până la virarea indicatorului (prima nuanță de roz). Se notează volumul de hidroxid de sodiu consumat $V_1(\text{NaOH})$. Lichidul se evacuează din balon, se spală cu apă din robinet și se clătește bine cu apă distilată. Din nou se trec din balonul cotate 10 cm^3 de soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ și titrarea se repetă. La titrarea fiecărei părți alicote de soluție nivelul titrantului din biuretă se aduce la zero. Nu uitați să scoateți pânlia din biureta după umplere. Pentru a obține un rezultat bun e necesar să se facă minimum 3 titrări și măsurătorile de volum $V_1(\text{NaOH})$; $V_2(\text{NaOH})$ și $V_3(\text{NaOH})$ să fie apropiate (diferența maximală a volumelor consumate la titrarea părților alicote nu trebuie să depășească $0,2 \text{ cm}^3$). În caz contrar titrările se repetă de mai multe ori. Pentru calcule se folosește volumul mediu

$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{V_1(\text{NaOH}) + V_2(\text{NaOH}) + V_3(\text{NaOH})}{3};$$

sau

$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i(\text{NaOH}).$$

Concentrația soluției de NaOH se calculează folosind formula:

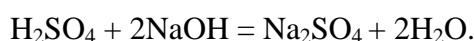
$$C(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{NaOH})} \text{ (moli/ } \ell \text{)}.$$

Soluția de NaOH este astfel etalonată și servește mai departe pentru dozarea acizilor, fiind denumită standard secundar.

Dozări cu ajutorul unei soluții standardizate de alcaliu

Dozarea masei acidului sulfuric

Dozarea acidului sulfuric se bazează pe următoarea reacție de neutralizare:



Proba primită pentru analiza se trece cantitativ într-un balon cotate de 100 cm^3 , se aduce până la cotă cu apă distilată și se agită bine. Se ia o parte alicotă cu pipeta (10 cm^3) se trece în balonul Erlenmayer, se adaugă 4-5 picături de fenolftaleină și se titrează cu soluția de NaOH standardizată anterior până la virarea culorii indicatorului. Se notează volumul de

soluție de alcaliu consumat. Titrările se repetă de cel puțin trei ori și se calculează volumul mediu

$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i(\text{NaOH}),$$

unde n este numărul de titrări considerate pentru calcul.

Din măsurătorile efectuate se calculează concentrația $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ acidului sulfuric în soluția din balonul cotate.

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

unde $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ este volumul de acid luat pentru titrare. Titul soluției de acid sulfuric se va calcula din relația:

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

unde $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ reprezintă masa echivalentă a acidului sulfuric, egală cu 49,04 g.

Masa acidului sulfuric din balonul cotate, care anterior se găsea în proba propusă pentru analiză va fi:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_b,$$

unde V_b este volumul balonului cotate în cm^3 . În mod analog poate fi determinată și masa acidului clorhidric.

Dozări cu ajutorul unei soluții standardizate de HCl

Prepararea unei soluții de HCl

Pentru a prepara o soluție de 0,1 mol/l de acid clorhidric se folosesc soluții de acid mai concentrate. Concentrația acidului de la care se pleacă trebuie să fie cunoscută. În cazul când concentrația nu este precizată se măsoară cu ajutorul unui densimetru densitatea soluției ρ și din tabele se determină conținutul de acid fie în părți de masă (ω) fie în moli/l. Acidul clorhidric concentrat poate atinge un conținut de circa 40%, ceea ce corespunde molarității 13,14 moli/l (densitatea 1,198 g/cm³). În scopuri de analiză se prepară o soluție intermediară cu $C(\text{HCl}) = 2$ moli/l. Pentru a calcula gradul de diluare a acidului concentrat până la 2 moli/l poate fi folosită metoda diagonalelor sau legea maselor echivalente. De exemplu, se cere să fie preparat un volum de 1000 cm³ soluție diluată de acid HCl cu $C(\text{HCl}) = 2$ moli/l, prin diluare cu apă distilată a acidului concentrat cu densitatea 1,175 g/cm³. Din îndreptar se determină că acestei densități îi corespunde concentrația 11,34 moli/l. Aplicăm legea diagonalelor:

Din schemă este evident că la 2 volume de acid cu concentrația 11,34 moli/l urmează a fi adăugate 9,34 volume de apă distilată pentru a avea în final 11,34 volume de soluție cu concentrația 2 moli/l.

Prin urmare, pentru a prepara 1000 volume (cm³) se va consuma volumul V de acid concentrat calculat din relația:

$$V(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 1000}{11,34} = 176,36 \text{ (cm}^3\text{)}.$$

Acest volum de acid clorhidric concentrat se diluează cu apă distilată până la un litru. Același rezultat se obține și în cazul când se aplică legea maselor echivalente:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

unde V_1 și C_1 reprezintă volumul și concentrația soluției finale, iar V_2 și C_2 – aceiași parametri pentru soluția inițială.

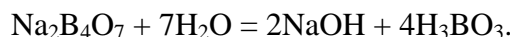
$$V_2 = \frac{V_1 \cdot C_1}{C_2}; \quad V_2 = \frac{1000 \cdot 2}{11,34} = 176,36 \text{ (cm}^3\text{)}.$$

Din soluția intermediară se prepară o soluție mai diluată, care mai apoi se standardizează. Calculul se efectuează prin una din metodele menționate. Spre exemplu, pentru a prepara 700 cm³ de soluție de HCl cu $C = 0,1$ moli/l pornind de la o soluție cu concentrația 2 moli/l este necesar un volum V de acid cu concentrația indicată egal cu $700 \cdot 0,1/2 = 35$ cm³ și de 700-35 = 665 (cm³). Ambele componente se amestecă și se agită bine.

Standardizarea unei soluții de HCl

Pentru stabilirea concentrației unei soluții de HCl pot fi folosite mai multe substanțe etalon. Mai des se folosește boraxul ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), carbonatul de sodiu (Na_2CO_3), oxalatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) etc.

Boraxul poate fi ușor recristalizat din soluții cu temperaturi moderate (60°C), este suficient de stabil și are o masă molară a echivalentului destul de mare. Fiind dizolvat în apă boraxul hidrolizează conform ecuației:



Acidul boric H_3BO_3 este foarte slab ($\text{p}K_1 = 9,15$) și nu influențează semnificativ rezultatele titrării. Deoarece fiecare mol de borax produce la hidroliza 2 moli de bază tare, masa echivalentă a etalonului va fi $\frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,67$ (g/mol echiv.).

Pentru a prepara 100 cm³ de soluție de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ cu concentrația $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ moli/l în primul rând se face calculul masei necesare de borax cu formula:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V;$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,67 \text{ (g/mol echiv.)} \cdot 0,1 \text{ (mol echiv./l)} \cdot 0,1 \text{ (l)} = 1,9067 \text{ g.}$$

Nu se va insista să se cântărească anume 1,9067 g de borax. Este important ca masa etalonului să fie de acest ordin și să fie cunoscută exact. Pentru aceasta în fiolă se introduce o probă de borax cântărită la o balanță tehnică cu masa de circa 1,9 g. Mai apoi fiola cu borax se cântărește exact la balanța analitică.

Substanța cântărită se trece cu precauție pe o pâlnie uscată în balonul cotate. După trecere se cântărește fiola din nou la balanța analitică. Din diferența primei și a doua cântăriri se determină masa boraxului trecut pe pâlnie. Deoarece boraxul este rău solubil în apă rece, proba de pe pâlnie se trece în balonul cotate cu apă fierbinte. Se spală atent pâlnia de câteva ori cu scopul de a trece cantitativ boraxul în balonul cotate. Dizolvarea probei se face în apă fierbinte, volumul căreia nu va depăși 2/3 din volumul balonului cotate. Pentru a accelera dizolvarea se recomandă agitarea soluției, produsă prin mișcări line circulare a balonului cotate. După dizolvarea totală a boraxului soluție se răcește până la temperatura camerei și se aduce cu apă distilată până la semnul circular și se omogenizează prin agitare. Concentrația soluției preparate se calculează din relația:

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{190,67 \cdot 0,1}$$

Pentru a determina concentrația soluției pregătite de HCl se umple biureta cu soluție de acid respectând modul de lucru cu biureta descris anterior. Nivelul soluției de acid se stabilește la zero.

Din balonul cotate ce trece cu pipeta o parte alicotă de soluție de borax (10 cm^3) în balonul Erlenmayer, se adaugă 2 picături de soluție de metiloranj și se titrează cu soluția de acid din biuretă până la virarea indicatorului din galben în roz pal. Pentru fixarea mai exactă a punctului de echivalență se folosește soluția martor. Pentru a prepara o asemenea soluție într-un alt balon Erlenmayer se introduc circa 20 cm^3 de apă distilată, 2 picături de indicator și o picătură de acid HCl. Volumul de acid necesar pentru atingerea punctului de echivalență se va determina prin compararea culorii soluției care se titrează cu a soluției martor. Este important să fie fixat momentul, când în urma adăugării unei singure picături de acid clorhidric soluția care se titrează capătă o nuanță roză, asemenea colorației soluției martor. Titrarea se repetă de cel puțin 3 ori pentru a obține rezultate mai exacte. Pentru calculul concentrației acidului clorhidric se folosește volumul mediu $\bar{V}(\text{HCl})$, care se determină cu relația:

$$\bar{V}(\text{HCl}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i(\text{HCl}),$$

unde n este numărul de titrări, iar V_i – volumul consumat de acid.

Concentrația soluției de acid clorhidric se calculează folosind formula:

$$C(\text{HCl}) = \frac{10 \cdot C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{\bar{V}(\text{HCl})} \text{ (moli/ } \ell \text{)}.$$

Dacă este necesar se face calcul titrului soluției de acid clorhidric $T(\text{HCl})$:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 36,46}{1000} \text{ (g/cm}^3\text{)}.$$

Oxalatul de sodiu se folosește pentru stabilirea titrului soluției de acid tare în varianta titrării directe a probei. Pentru aceasta se cântăresc exact la o balanță analitică într-un creuzet de platină 0,2 g de oxalat de sodiu. Creuzetul se acoperă cu un capac puțin înclinat și se calcinează la flacăra unui bec de gaz până la topire. Are loc reacția:



Conținutul creuzetului se umectează și se trece într-un balon, se răcește și se titrează cu HCl în prezența metiloranjului.

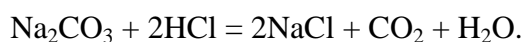
Masa echivalentă a oxalatului de sodiu este 66,9996 g/mol echiv. Concentrația soluției de acid se determină folosind relația:

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{66,9996 \cdot V},$$

unde V este volumul de acid exprimat în litri, consumat pentru titrare.

Carbonatul de sodiu are masa molară a echivalentului 52,994. Pentru a obține carbonat de o calitate satisfăcătoare pentru a fi folosit ca substanță etalon se pleacă de la hidrogenocarbonat de sodiu pur NaHCO_3 , care în prealabil se calcinează timp de o oră într-un cuptor electric la temperatura $270\text{-}300^\circ\text{C}$.

Ca și în cazul oxalatului de sodiu la titrare are loc reacția:

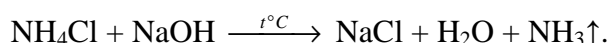


Pentru a minimiza eroarea produsă de prezența bioxidului de carbon dozlat, se recomandă fierberea soluției (2 min.) înainte de a atinge punctul de echivalență.

Determinarea amoniacului în sărurile de amoniu

Există mai multe variante de determinare a conținutului amoniacului. Unele din ele au fost descrise anterior. Ne vom opri aici la o metodă de titrare inversă în varianta titrării probelor cântărite.

Se cântărește pe balanța analitică o probă de sare de amoniu (masa aproximativă a probei variază în funcție de conținutul amoniacului, și în cadrul lucrărilor de laborator este indicată de conducătorul de lucrări). Proba cântărită se trece cantitativ în balonul pentru titrare și se dizolvă în 50 cm³ de apă distilată. Se adaugă un volum exact (cu biureta sau pipeta) de soluție de NaOH cu concentrația cunoscută (de exemplu 40 cm³) și se încălzește pe un reșou electric până la înlăturarea completă a amoniacului care se produce conform ecuației:



Pentru a stabili prezența amoniacului se folosește o hârtie de filtru umezită cu Hg₂(NO₃)₂. În prezența amoniacului hârtia introdusă la ieșirea din balonul de titrare se înnegește. Dacă eliminarea amoniacului s-a sfârșit, hârtia umezită nu-și schimbă culoarea. Poate fi folosită în acest scop și hârtie roză de turnesol, care, fiind umezită, în contact cu amoniacul devine albastră. După înlăturarea completă a amoniacului soluția se răcește și se titrează cu o soluție standardizată de HCl în prezența metiloranjului.

Pentru a efectua calculul conținutului de amoniac se folosește raționamentul următor. Se exprimă numărul de moli echivalenți de hidroxid de sodiu $n(\text{NaOH})$ introduși în balonul pentru titrare:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}), \text{ml}}{1000},$$

și numărul de moli echivalenți de acid clorhidric consumat pentru titrarea hidroxidului de sodiu rămas după eliminarea amoniacului:

$$n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}), \text{ml}}{1000},$$

Evident că $n(\text{HCl}) < n(\text{NaOH})$ pentru că o parte de hidroxid a fost consumat pentru eliminarea amoniacului conform ecuației scrise mai sus. Aceeași ecuație indică că numărul de moli de hidroxid de sodiu consumat și poate fi calculat din diferența:

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}.$$

Masa molară a amoniacului este 17,03 g/mol. Prin urmare, masa amoniacului $m(\text{NH}_3)$ va fi:

$$m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot 17,03 \text{ (g)}.$$

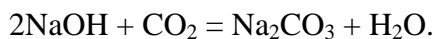
Rezultatul poate fi exprimat în părți de masă $\omega(\text{NH}_3)$ a amoniacului în proba analizată:

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{probei})} \cdot 100\%.$$

Metoda este mai puțin precisă ca cele descrise anterior. În timpul încălzirii o parte din NaOH poate reacționa cu sticla, reducând masa de hidroxid care rămâne și majorând conținutul amoniacului. În schimb este mai simplă și mai rapidă.

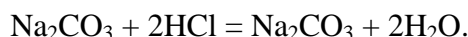
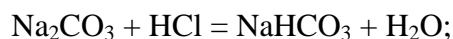
Analiza unui amestec de carbonat și hidroxid de sodiu

Fiind în contact cu aerul, soluțiile de alcalii absorb dioxidul de carbon CO_2 , transformându-se parțial în carbonați. De exemplu, hidroxidul de sodiu conține ca impuritate carbonatul de sodiu, format în urma reacției:



Pentru a determina conținutul unui carbonat și a unui alcaliu în amestec se folosesc mai multe metode. Propunem mai jos una din ele.

Este cunoscut că pe curba de titrare a Na_2CO_3 există două salturi de titrare care corespund celor două puncte de echivalență a reacțiilor:



Primul punct de echivalență poate fi fixat în prezență de metiloranj. Din ecuații este evident că pentru a atinge al doilea punct de echivalență consumul de acid va fi dublu, în comparație cu cel necesar pentru primul punct. Prin urmare se poate afirma că în prezență de fenolftaleină se titrează numai o jumătate din cantitatea totală de Na_2CO_3 . Pentru un alcaliu tare (de exemplu NaOH) titrarea va fi totală cu ambii indicatori.

Modul de lucru. Soluția propusă pentru analiză, care conține hidroxid și carbonat de sodiu, se trece cantitativ într-un balon cotat, se aduce până la cota cu apă distilată ce nu conține CO_2 și se agită bine.

Se măsoară cu pipeta o parte alicotă din soluția de analizat (V_{pip}) se trece în balonul pentru titrare, se adaugă 8-10 picături de fenolftaleină și se titrează cu HCl până la dispariția culorii roze. Se înregistrează de pe biuretă consumul de HCl $V_1(\text{HCl})$. Acest volum reprezintă cantitatea de HCl consumată pentru neutralizarea totală a hidroxidului de sodiu și a unei jumătăți de carbonat de sodiu. După înregistrarea volumului $V_1(\text{HCl})$, la soluția decolorată se adaugă 1-2 picături de metiloranj. Soluția capătă o colorație galbenă. Titrarea continuă până la apariția unei colorații roze. Se înregistrează volumul de HCl (total) $V_2(\text{HCl})$. Este evident că $V_2(\text{HCl}) \gg V_1(\text{HCl})$ și diferența ($V_2 - V_1$) reprezintă cantitatea de Na_2CO_3 rămasă după titrarea în prezență de fenolftaleină. Titrările se repetă minimum de 3 ori.

Pentru calcul este important să fie corect exprimat volumul de HCl consumat pentru NaOH $V_3(\text{HCl})$ și pentru Na_2CO_3 $V_4(\text{HCl})$.

Ținând cont de cele spuse mai sus vor fi corecte relațiile:

$$V_4(\text{HCl}) = 2[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})],$$

$$V_3(\text{HCl}) = V_2(\text{HCl}) - V_4(\text{HCl}) = V_2(\text{HCl}) - 2V_2(\text{HCl}) + 2V_1(\text{HCl}) = 2V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})$$

sau

$$V_3(\text{HCl}) = V_1(\text{HCl}) - \frac{1}{2} V_4(\text{HCl}) = V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl}) + V_1(\text{HCl}) = 2V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl}).$$

Conținutul hidroxidului de sodiu și al carbonatului de sodiu în soluția propusă pentru analiză poate fi calculat folosind expresiile:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl}/\text{NaOH}) \cdot V_3(\text{HCl}) \cdot V_{\text{bal}}/V_{\text{pip}};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_4(\text{HCl}) \cdot V_{\text{bal}}/V_{\text{pip}}.$$

Această metodă poate fi folosită în cazul când conținutul carbonatului este mic față de cel al hidroxidului. Pentru a minimiza erorile este necesar să fie respectate următoarele condiții:

- a) să se evite sau să se reducă la minimum, contactul cu aerul (se folosește apa distilată, care nu conține CO_2 , se lucrează mai repede ca de obicei și nu se recomandă o amestecare intensă a soluției de titrare).
- b) spre sfârșitul titrării cu fenolftaleină, acidul se adaugă încet, pentru a evita formarea acidului carbonic H_2CO_3 .
- c) se folosește o cantitate destul de mare de fenolftaleină, pentru a evita decolorarea pretimpurie a soluției.