

PROTOMETRIA APOASĂ

Soluția standard de NaOH 10⁻¹M

$$(M_{rNaOH} = 40,00)$$

Hidroxidul de sodiu este foarte coroziv. Poate provoca iritații la nivelul ochilor, pielii și mucoasei, arsuri ale ochilor și pielii sau o reacție alergică.

NaOH nu este substanță standard primar, deoarece nu este stabil în prezența aerului atmosferic; în prezența dioxidului de carbon din aer, se carbonatează:



astfel că la suprafața peletelor de NaOH se formează un strat variabil de carbonat de sodiu. Din acest motiv, întotdeauna la prepararea soluției standard de NaOH se folosește apă distilată proaspăt fiartă și răcită (prin fierbere se îndepărtează dioxidul de carbon care se poate dizolva în timp în apa distilată).

Prepararea soluției

Prepararea soluției de NaOH 10⁻¹M se poate face din reactiv în stare solidă, după îndepărtarea carbonatului de sodiu sau prin diluarea unei soluții concentrate. La preparare, se folosește apă distilată proaspăt fiartă și răcită (lipsită de CO₂).

- Se calculează cantitatea de NaOH necesară în funcție de concentrația și de volumul soluției care se prepară. Astfel, 1L de soluție NaOH 0,1M trebuie să conțină cantitatea de substanță corespunzătoare la 0,1 moli NaOH, deci $M_{rNaOH} \cdot 0,1 = 40,00 \cdot 0,1 = 4g$. Deoarece NaOH nu este substanță standard primar, la cantitatea obținută prin calcul se adaugă un exces de 10-15%, deci se vor lua în lucru 4,5-5g NaOH.

- Cantitatea de NaOH solid (4,5-5g) se cântărește la balanța farmaceutică.
- Dizolvarea în solvent: înainte de dizolvare este necesară îndepărtarea carbonatului de sodiu format pe suprafața peletelor de NaOH. Cantitatea cântărită se aduce într-o capsulă, se spală de 2-3 ori cu câțiva mililitri de apă distilată și se dizolvă în 10-15 mL de apă distilată. Dizolvarea hidroxidului de sodiu solid în apă este o reacție puternic exotermă, în care se eliberează o cantitate mare de căldură.
- Completarea la volum: soluția astfel obținută se transvazează cantitativ într-un flacon de polietilenă de 1 L și se completează la volum cu apă distilată. Volumul de 1000mL de apă distilată necesar pentru prepararea soluției se măsoară cu cilindrul gradat.
- Soluția se păstrează într-un flacon de polietilenă sau într-un flacon de sticlă cu dop de polietilenă sau de cauciuc, închis ermetic pentru a evita dizolvarea CO₂ din atmosferă în soluție în timp și formarea Na₂CO₃ (în timpul carbonatării, în soluție se depune Na₂CO₃ și scade concentrația NaOH).

Soluția preparată conține cantități mici, variabile, de carbonat.

Observații

- Pentru obținerea unei soluții practic lipsite de carbonat, se recomandă diluarea unei soluții cca. 50% de NaOH. Carbonatul de sodiu este insolubil în soluție concentrată de NaOH și se depune pe fundul vasului. Soluția concentrată (cca. 19M) se lasă în repaus câteva zile până la o săptămână. 5 mL din supernatant se diluează cu apă distilată la 1000 mL.
- FE 10 prevede prepararea soluției de NaOH 10⁻¹M prin diluarea soluției 1 M: 100,0mL soluție 1M se diluează la 1000,0mL cu apă distilată lipsită de CO₂. Soluția de NaOH 1M se obține din 42 g NaOH care se dizolvă în apă distilată lipsită de CO₂ și se completează la 1000mL cu același solvent.

Standardizarea (determinarea concentrației) soluției de

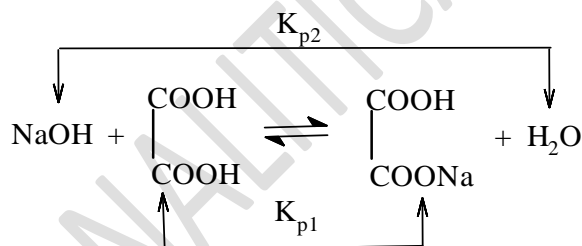
NaOH 0,1M prin titrare cu acid oxalic

((COOH)₂·2H₂O; K_{a1} = 5,6·10⁻²; K_{a2} = 5,42·10⁻⁵; Mr = 126,07)

Principiul metodei

Acidul oxalic (C₂O₄H₂) este un acid slab diprotic, cu constantele de aciditate, K_{a1} și K_{a2}, mai mari de 10⁻⁸, K_{a1} = 5,6·10⁻²; K_{a2} = 5,42·10⁻⁵.

Dacă titrarea dintre NaOH și acid oxalic se va opri la formarea sării protonate - hidrogenoxalat de sodiu - reacția care are loc este:



Pentru ca reacția să conducă la formarea hidrogenoxalatului de sodiu, constanta de aciditate a acidului oxalic la prima treaptă, K_{a1}, trebuie să fie mai mare de 10⁻⁸ și raportul $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$.

✓ K_{a1} = 5,6·10⁻² ≥ 10⁻⁸, deci pK_{p2}-pK_{p1} ≥ 6, ceea ce înseamnă că reacția este cantitativă

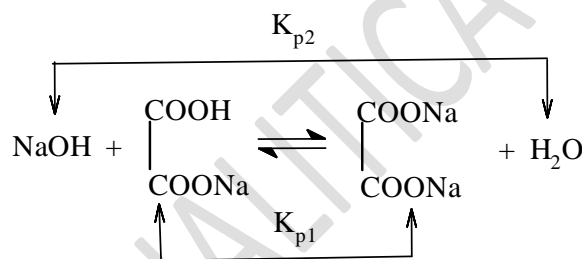
$$K_{p1C_2O_4H_2/C_2O_4H^-} = K_{a1} \text{ acid oxalic} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ și } pK_{p1} = -\lg K_{a1} = -\lg 5,6 \cdot 10^{-2} = 1,25$$

$$K_{p2H_2O/OH^-} = K_w = 10^{-14} \text{ și } pK_{p2} = -\lg 10^{-14} = 14$$

$$pK_{p2} - pK_{p1} = 14 - 1,25 = 12,75 > 6$$

- ✓ Raportul $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-2}}{5,42 \cdot 10^{-5}} = 1,033 \cdot 10^3 < 10^4$, deci nu există o diferență suficientă între cele două constante succesive de aciditate, astfel încât reacția să poată fi condusă până la sare protonată. Între funcțiile acide ale acidului oxalic și hidrogenoxalatului de sodiu este o diferență care nu permite titrarea lor diferențiată (pe măsură ce se formează hidrogenoxalat de sodiu, pe parcursul titrării, soluția standard de NaOH adăugată poate reacționa cu acidul oxalic sau cu hidrogenoxalatul de sodiu care se formează din reacție). Din acest motiv, deși reacția este cantitativă, titrarea nu se face corect la prima treaptă de ionizare a acidului oxalic.

Pentru ca titrarea să ducă la formarea de sare neutră, oxalat disodic, reacția trebuie să fie cantitativă, deci K_{a2} trebuie să fie mai mare sau egală cu 10^{-8} , respectiv $pK_{p2} - pK_{p1} \geq 6$:



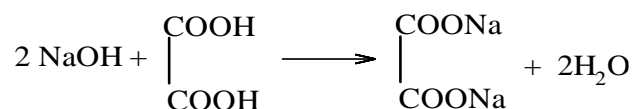
- ✓ $K_{a2} = 5,42 \cdot 10^{-5} > 10^{-8}$, deci $pK_{p2} - pK_{p1} > 6$, ceea ce înseamnă că reacția este cantitativă

$$K_{p_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = K_{a2} \text{ acid oxalic} = 5,42 \cdot 10^{-5} \text{ și } pK_{p1} = -\lg K_{a2} = -\lg 5,42 \cdot 10^{-5} = 4,27$$

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}} = K_w = 10^{-14} \text{ și } pK_{p2} = -\lg 10^{-14} = 14$$

$$pK_{p2} - pK_{p1} = 14 - 4,27 = 9,73 > 6$$

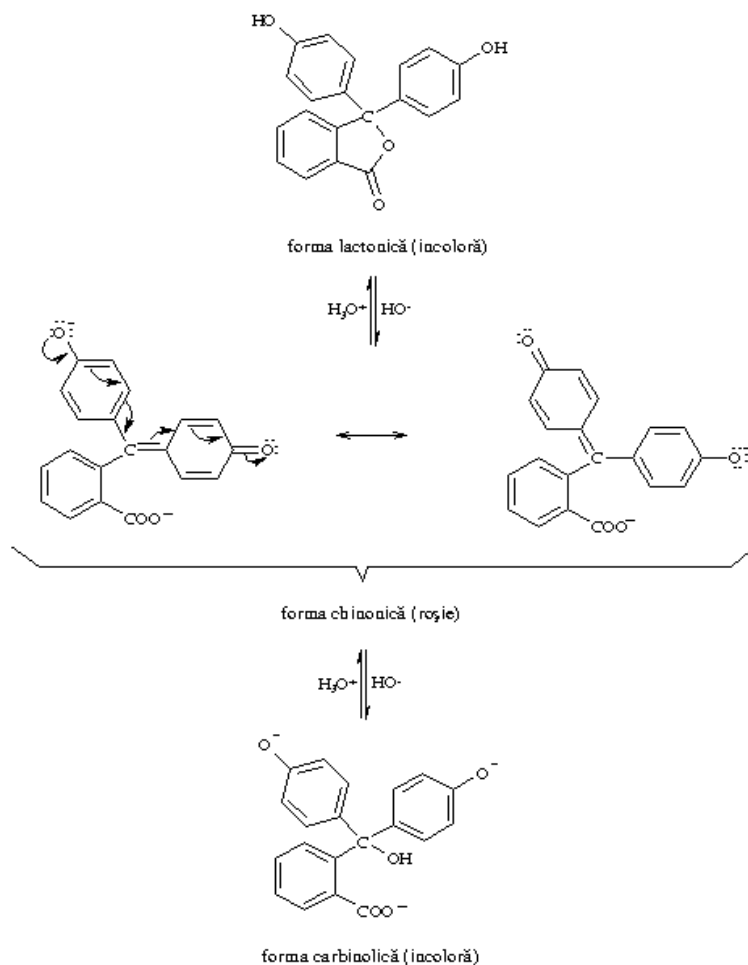
Deci, titrarea cu hidroxid de sodiu se face la sare neutră. Astfel, reacția care are loc la titrarea soluției de NaOH cu acid oxalic este:



pH-ul la punctul de echivalență este determinat de oxalatul disodic, sare cu anion bazic, și este pus în evidență cu fenolftaleină, virajul de culoare fiind de la incolor la roz deschis.

$$\begin{aligned}
 \text{pOH} &= -\lg \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_{a2}} \cdot C_s} \\
 \text{pH} &= \text{p}K_w + \lg \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_{a2}}} = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a2}}{C_s}} = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,42 \cdot 10^{-5}}{3,33 \cdot 10^{-2}}} = -\lg \sqrt{1,627 \cdot 10^{-17}} = \\
 &= -\lg \sqrt{16,27 \cdot 10^{-18}} = 9 - \lg 4,03 = 8,39
 \end{aligned}$$

Indicatorul folosit pentru a pune în evidență punctul de echivalență este fenolftaleina (domeniu de viraj 8,2-10), cu viraj de culoare de la incolor la slab roz. Mecanismul de funcționare a fenolftaleinei este următorul:



Procedeu de lucru

- ▶ Se cântăresc la balanța analitică probe de acid oxalic de 0,10 - 0,13 g (*a* g).
- ▶ Se dizolvă în 50 mL apă distilată.
- ▶ Se adaugă 2-3 picături soluție de fenolftaleină.
- ▶ Se titrează cu soluția de NaOH 10⁻¹M până la virajul fenolftaleinei (de la incolor la roz-deschis persistent).
- ▶ Se încălzește soluția pentru îndepărtarea CO₂; dacă soluția se decolorează, se continuă titrarea, după răcire, până la virajul persistent al indicatorului.
- ▶ Se notează volumul de echivalență de soluție standard NaOH 10⁻¹M folosit la titrare (*V* mL).

Calculul concentrației

2 moli NaOH.....reacționează cu.....1 mol (COOH)₂·2H₂O
(2 · 40,00)= 80,00 g NaOH.....126,07 g (COOH)₂·2H₂O
x g NaOH.....*a* g (COOH)₂·2H₂O

$$x = \frac{80 \cdot a}{126,07}$$

x g NaOH.....se găsesc în volumul de echivalență de soluție NaOH..... *V* mL

T' g NaOH.....1 mL

$$T' = \frac{x}{V} = \frac{80 \cdot a}{126,07 \cdot V}$$

$$T^0 = \frac{Mr_{\text{NaOH}} \cdot 0,1}{1000} = \frac{40,00 \cdot 0,1}{1000} = 0,004000$$

$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{M_{rNaOH}}$$

$$E_{gNaOH} = M_{rNaOH}; N'_{NaOH} = M'_{NaOH}$$

$$M^0 = N^0 = 0,1000$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{T^0} = \frac{M'}{M^0} = \frac{N'}{N^0}$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{0,004000} = \frac{M'}{0,1000} = \frac{N'}{0,1000}$$

Datele obținute experimental se notează într-un tabel:

Tabel cu datele obținute experimental la determinarea factorului volumetric al soluției de NaOH 0,1M ($F_{NaOH 0,1M}$)

Nr. crt.	a g (COOH) ₂ ·2H ₂ O	V mL soluție NaOH 0,1M	T' (cu 6 zecimale)	M' (cu 4 zecimale)	N' (cu 4 zecimale)	F _{NaOH 0,1M} (cu 4 zecimale)
1						
2						
3
4				
....					

FE 10 prevede că pentru calculul factorului volumetric al soluției, se determină media aritmetică a *cel puțin trei valori* pentru care repetabilitatea exprimată prin RSD% este maxim 0,2%.

Diferența valorii medii a factorului volumetric determinat față de valoarea teoretică este de maxim ±10% (factorul volumetric are valori cuprinse între 0,9 și 1,1)

Soluția standard de HCl 10⁻¹M

$$(M_{r\text{HCl}} = 36,46)$$

Acidul clorhidric (acidul muriatic) este un gaz incolor, corosiv, neinflamabil, cu miros caracteristic înțepător. Este solubil în apă. Reactivul comercial este o soluție aproximativ 38% de HCl gazos în apă, care fumează în aer; poate fi colorată în galben datorită urmelor de Fe^{III}, clor sau substanțe organice.

Prepararea soluției

Prepararea soluției de HCl 10⁻¹M se poate face din reactivul comercial, o soluție apoasă de HCl în apă.

- Calculul cantității de HCl necesar se face în funcție de concentrația și de volumul soluției care se va prepara. Astfel, 1L de soluție HCl 0,1M trebuie să conțină o cantitate de substanță corespunzătoare la 0,1 moli HCl, egală cu $M_{r\text{HCl}} \cdot 0,1$, deci $36,46 \cdot 0,1 = 3,646\text{g HCl}$.
- Se determină densitatea reactivului comercial (ρ , g/cm³) și se află concentrația procentuală aproximativă, $c\%$ (în manualele de chimie se găsesc tabele care corelează densitatea reactivilor cu concentrația.) Se calculează cantitatea de reactiv necesară preparării unui volum de soluție standard 10⁻¹M. Pentru 1L soluție, calculul se face astfel:

c g HCl gaz 100 g soluție HCl cu densitatea ρ

3,646 g HCl..... x g soluție

$$x = \frac{3,646 \cdot 100}{c} \text{ g soluție}$$

- Măsurarea reactivului HCl calculat: cantitatea x g se poate cântări la balanța farmaceutică folosind un exces de aproximativ 10% soluție față de cantitatea rezultată din calcul sau se poate măsura volumul corespunzător, v (mL) = x/ρ . Volumul v mL se măsoară cu ajutorul unui cilindru gradat și se aduce într-un flacon de sticlă de 1L.
- Se diluează cu apă distilată la volum (până la 1000 mL) și se agită pentru omogenizare; solventul se măsoară cu un cilindru gradat de capacitate corespunzătoare.
- Flaconul se închide etanș cu un dop.

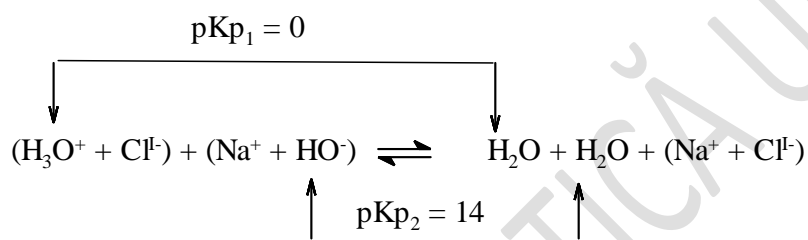
Observație

În FE 10 soluția de HCl 10^{-1} M se obține prin diluarea soluției 1M. Aceasta se prepară prin cântărirea unei cantități de 103,0 g HCl concentrat care se aduce într-un flacon de reactiv și se completează cu apă distilată la 1L.

*Determinarea concentrației (standardizarea) soluției de HCl 0,1M
cu soluție standard de NaOH 0,1M*

Principiul metodei

Soluția de acid clorhidric se poate standardiza prin titrare cu o bază tare, de exemplu, NaOH 10⁻¹M. Determinarea punctului final se face în prezența roșului de metil sau a fenolftaleinei. Acidul clorhidric se neutralizează cu o soluție standard de hidroxid de sodiu. Reacția care are loc la titrare este:



Pentru ca reacția să fie cantitativă, diferența pKp₂-pKp₁ trebuie să fie ≥ 6:

$$K_{\text{p}_{1\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}}} = 10^0 = 1$$

$$\text{pKp}_1 = -\lg K_{\text{p}_1} = 0$$

$$K_{\text{p}_{2\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}} = K_w = 10^{-14} \text{ si } \text{pKp}_2 = -\lg 10^{-14} = 14$$

$$\text{pKp}_2 - \text{pKp}_1 = 14 - 0 = 14 \gg 6$$

Deci, reacția este cantitativă.

La punctul de echivalență acidul a reacționat cu cantitatea echivalentă de bază, iar neutralizarea este cantitativă. În soluție se găsesc ionii unei sări care nu hidrolizează (NaCl), pH-ul fiind determinat de concentrația ionilor hidroniu rezultați din autodisocierea apei:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_w}$$

$$\text{pH} = 7 \text{ la } 25^\circ\text{C}$$

Pentru a pune în evidență punctul de echivalență se poate folosi un indicator care cuprinde pH-ul la punctul de echivalență în domeniul de viraj (de exemplu roșu neutral) sau, deoarece la titrarea acizilor tari cu baze tari saltul de pH în jurul punctului de echivalență este

mare (mai multe unități de pH) se pot alege indicatori care au domeniul de viraj cuprins în saltul de pH din jurul punctului de echivalență.

Pentru a alege corect indicatorul, se calculează pH-ul la 99,9% și la 100,1% titrare ($\Delta\text{pH} \pm 0,1\%$).

Astfel, dacă se titrează 20,0 mL soluție HCl 0,1M cu soluție standard NaOH 0,1M, pentru 99,9% titrare, volumul de NaOH adăugat este:

$$v_{\text{NaOH}} = \frac{99,9}{20} \cdot 20 = 19,98 \text{ mL soluție NaOH } 0,1\text{M}$$

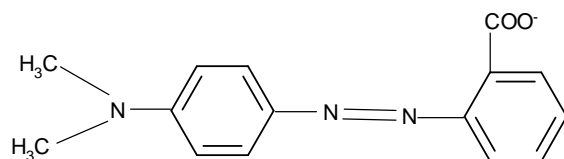
și

$$\text{pH} = -\lg \frac{C_a \cdot v_a - C_b \cdot v_b}{v_t} = -\lg \frac{20 \cdot 0,1 - 19,98 \cdot 0,1}{39,98} = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = 4,30$$

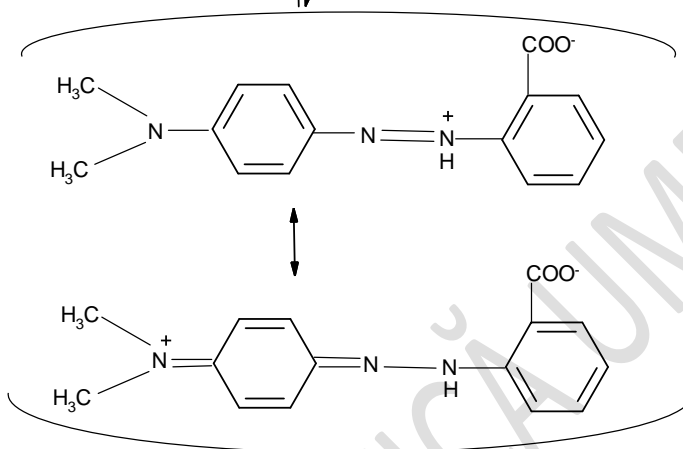
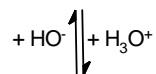
Pentru momentul 100,1% titrare (s-a adăugat un exces de 0,1% reactiv titrant, respectiv $v_{\text{NaOH}} = \frac{100,1}{20} \cdot 20 = 20,02$ mL soluție NaOH 0,1M adăugați), pH-ul va fi:

$$\text{pH} = \text{pK}_w + \log \frac{C_b \cdot v_b - C_a \cdot v_a}{v_t} = 14 + \lg \frac{20,02 \cdot 0,1 - 20 \cdot 0,1}{40,02} = 14 + \lg 5 \cdot 10^{-5} = 14 - 4,30 = 9,70$$

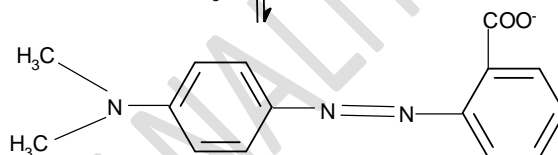
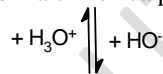
Așadar, în jurul punctului de echivalență, între 99,9 și 100,1% titrare (pentru $\pm 0,1\%$ titrare), se produce un salt de pH de la 4,30 la 9,70 ($\Delta\text{pH} = 5,4$ unități). Se pot folosi la titrare indicatori care au domeniul de viraj cuprins în acest salt de pH; se poate folosi roșu de metil, indicator care are domeniul de viraj cuprins între 4,4 și 6,2, cu viraj de la roșu la galben-portocaliu:



forma azoica (galbena)



forma chinonica protonata (rosie)



forma azoica (galbena)

Procedeu de lucru

- ▶ Se măsoară, cu biureta în pahare de titrare, volume de 18,0 - 22,0 mL soluție HCl 0,1M (V_{HCl}).
- ▶ Se diluează cu 20 - 30 mL apă distilată.
- ▶ Se adaugă 3 - 4 picături roșu de metil.
- ▶ Se titrează cu soluția standard de NaOH 0,1M până la virajul indicatorului de la roșu la galben-portocaliu.
- ▶ Se notează volumul de soluție standard de NaOH 0,1M folosit la titrare (V_{NaOH}).

Calculul concentrației

$$M'_{\text{HCl}} = \frac{M'_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$E_{\text{gHCl}} = M_{\text{rHCl}}, \text{ deci } N' = M'$$

$$M^0 = N^0 = 0,1$$

$$T' = \frac{M' \cdot M_{\text{rHCl}}}{1000}$$

$$T^0 = \frac{M_{\text{rHCl}} \cdot 0,1}{1000} = 0,003646$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{T^0} = \frac{M'}{M^0} = \frac{N'}{N^0} \quad F_{0,1M} = \frac{T'}{0,003646} = \frac{M'}{0,1000} = \frac{N'}{0,1000}$$

Datele obținute experimental se notează într-un tabel:

Nr. crt.	V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	M' (cu 4 zecimale)	N' (cu 4 zecimale)	T' (cu 6 zecimale)	F_{HCl0,1M} (cu 4 zecimale)

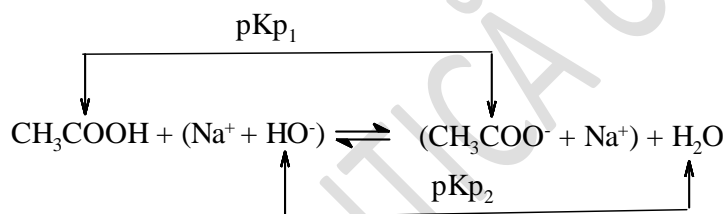
Se calculează media aritmetică folosind cel puțin trei valori individuale ale F_{HCl0,1M}.

Dozarea acidului acetic
(CH₃COOH; M_r = 60,05; K_a = 1,8 · 10⁻⁵)

Acidul acetic este un lichid incolor, limpede, volatil, cu miros înțepător. Produce arsuri la contactul cu pielea.

Principiul metodei

Dozarea acidului acetic se face prin neutralizare cu soluția standard de NaOH, folosind ca indicator fenolftaleina, cu viraj de la incolor la slab roz:



Pentru ca reacția să fie cantitativă, diferența pKp₂-pKp₁ trebuie să fie ≥ 6:

$$K_{\text{P1CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^-} = K_{\text{aCH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pKp}_1 = -\lg K_{\text{aCH}_3\text{COOH}} = 4,75$$

$$K_{\text{P2H}_2\text{O/OH}^-} = K_w = 10^{-14} \text{ si } \text{pKp}_2 = -\lg 10^{-14} = 14$$

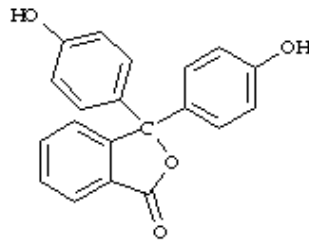
$$\text{pKp}_2 - \text{pKp}_1 = 14 - 4,75 = 9,75 > 6$$

Deci, reacția este cantitativă și se poate doza acidul acetic prin titrare directă în soluție apoasă cu NaOH. pH-ul la punctul de echivalență este determinat de acetatul de sodiu (sare cu anion bazic) și este deplasat în mediu bazic, fiind cuprins în domeniul de viraj al fenolftaleinei:

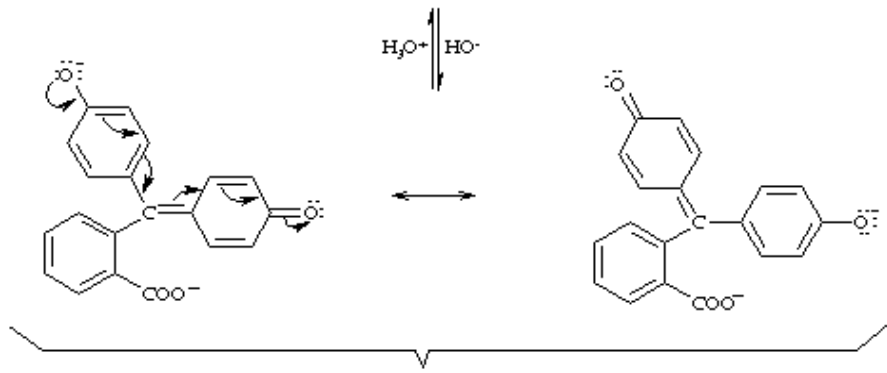
$$pOH = -\lg \sqrt{K_b \cdot C_b} = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$$

$$pH = pK_w + \lg \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_a}} = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_s}} = \lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = -\lg \sqrt{0,36 \cdot 10^{-17}} = -$$

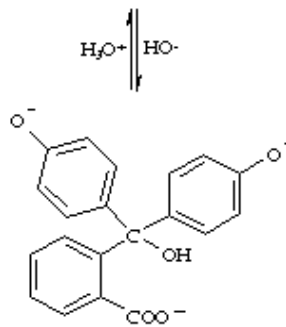
$$\lg \sqrt{3,6 \cdot 10^{-18}} = 9 - \lg 1,897 = 8,72$$



forma lactonică (incoloră)



forma chinonică (roșie)



forma carbinolică (incoloră)

Procedeu de lucru

- ▶ Se determină densitatea probei (ρ) cu ajutorul unui densimetru;
- ▶ Se află din tabele concentrația aproximativă ($c\%$) corespunzătoare densității;
- ▶ Se calculează cantitatea de probă de acid acetic necesară pentru prepararea la balon cotat a unei soluții cu concentrația aproximativ egală cu cea a soluției standard de bază cu care se titrează; astfel, pentru obținerea unei soluții aproximativ 10^{-1}M de CH_3COOH la balon cotat de 250,0 mL, cantitatea de soluție de probă se calculează astfel:

c g CH_3COOH100 g soluție probă

$$\frac{M_{\text{rCH}_3\text{COOH}} \cdot 0,1000}{4} \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH} \dots\dots a \text{ g soluție probă}$$

- ▶ Se măsoară cu exactitate a g (într-o fiolă cu dop rodat, prin cântărire la balanța analitică) sau volumul corespunzător de soluție (cu pipeta sau biureta): $a/\rho = u$ mL probă; se aduce cantitativ într-un balon cotat de 250,0 mL care conține 30-40 mL apă distilată.
- ▶ Se completează cu apă distilată la cotă.
- ▶ Se măsoară cu exactitate (cu biureta sau pipeta) volume $v_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (10,0-15,0 mL) din soluția din balonul cotat în vasele de titrare.
- ▶ Se diluează cu apă distilată (30-50 mL).
- ▶ Se adaugă 3-4 picături soluție de fenolftaleină.
- ▶ Se titrează cu soluția standard $\text{NaOH } 10^{-1}\text{M}$ până la virajul indicatorului de la incolor la slab roz.
- ▶ Se notează volumul de soluție standard folosit la titrare cu V_{NaOH} mL.

Calculul

1 mol NaOH.....reacționează cu.....1 mol CH₃COOH

1 mL soluție NaOH 0,1M..... $T_{\text{NaOH}0,1\text{M}/\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{M_{\text{rCH}_3\text{COOH}} \cdot 0,1}{1000} = 0,006005$ g CH₃COOH

V mL NaOH · F_{NaOH 0,1M}.....x g CH₃COOH

$$x = V \text{ mL NaOH} \cdot F_{\text{NaOH } 0,1\text{M}} \cdot 0,006005$$

x g CH₃COOH se găsesc în volumul de soluție măsurat din balonul cotateat.....v mL_{CH₃COOH}
mL

y g CH₃COOH se vor găsi în.....250 mL (volumul balonului cotateat,
V_b)

$$y = \frac{x \cdot 250}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

y g CH₃COOH se găsesc în cantitatea de probă luată în lucru.....(u mL · ρ g/mL) g probă

z g CH₃COOH se vor găsi în.....100 g probă

$$z\% \text{ CH}_3\text{COOH} = \frac{100 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot F_{0,1\text{MNaOH}} \cdot 0,006005}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot u \cdot \rho}$$

Datele obținute experimental se înscriu într-un tabel

Nr. crt.	v _{CH₃COOH} (mL)	V _{NaOH} (mL)	z% CH ₃ COOH (cu 2 zecimale)

Se va face media aritmetică din cel puțin 3 valori.

Observație

În monografia înscrisă în FE 10 pentru acid acetic glacial (99,0-100,5% CH_3COOH) se recomandă următorul *procedeu de lucru*:

Într-un pahar de titrare cu dop rodat care conține 25 mL apă, cântărit în prealabil la balanța analitică, se aduce 1,0 mL acid acetic glacial și se cântărește din nou. Se titrează cu soluție standard de NaOH 1M în prezența fenolftaleinei (viraj de la incolor la slab roz).

CHIMIE ANALITICĂ UMFCD

Dozarea amoniacului

(NH_3 ; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $M_r = 17,03$)

Amoniacul este un gaz incolor, foarte solubil în apă. Soluția apoasă cu concentrația 28-29% se prezintă ca un lichid incolor, cu miros puternic sufocant.

Principiul metodei

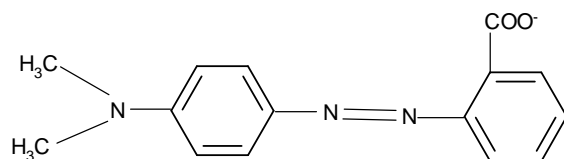
Amoniacul este o bază slabă pentru care este îndeplinită condiția titrării directe cu o soluție standard de acid tare: $pK_{p2} - pK_{p1} = 9,25$.

În soluție concentrată se poate doza prin procedeul direct, dar în soluții mai diluate, pentru a evita erorile de titrare datorate volatilității, se recomandă procedeul prin diferență: proba de analizat se tratează cu un exces determinat de soluție standard de HCl, iar excesul de HCl se retitrează cu o soluție standard de NaOH:

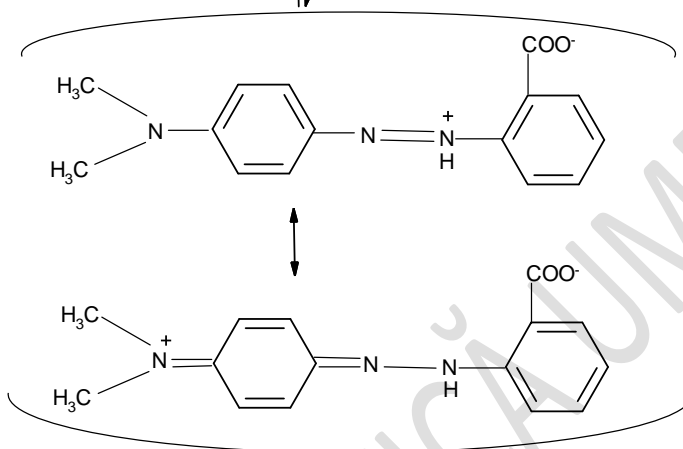
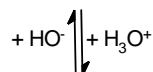


La punctul de echivalență, pH-ul este deplasat în mediu acid datorită NH_4Cl (și nu este influențat de NaCl, sare formată din ioni fără funcții acido-bazice). Pentru soluții 10^{-1}M de amoniac, la detecția punctului de echivalență ($\text{pH}_{pe} = 5,43$), se folosește roșul de metil (viraj de la roșu la galben-portocaliu).

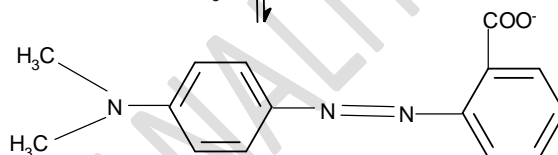
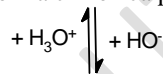
$$\text{pH} = -\lg \sqrt{K_a \cdot C_a} = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_{b\text{NH}_3}} \cdot C_s} = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = -\lg \sqrt{13,75 \cdot 10^{-12}} = 6 - \lg 3,71 = 5,43$$



forma azoica (galbena)



forma chinonica protonata (rosie)



forma azoica (galbena)

Procedeu de lucru

- ▶ Se determină densitatea probei (ρ) cu ajutorul unui densimetru.
- ▶ Se află din tabele concentrația aproximativă ($c\%$) corespunzătoare densității.
- ▶ Se calculează cantitatea de probă de amoniac necesară pentru prepararea la balon cotat a unei soluții cu concentrația aproximativ egală cu cea a soluției standard folosite la titrare.
- ▶ Se măsoară cu exactitate a g probă (într-o fiolă cu dop rodat, prin cântărire la balanța analitică) sau volumul corespunzător de soluție (cu pipeta sau biureta):

$a/\rho = u$ mL.

- ▶ Se aduce cantitativ într-un balon cotat de 250,0 mL care conține 30-40 mL apă distilată.
- ▶ Se completează la volum cu apă distilată.
- ▶ Se măsoară cu exactitate volume v_1 mL (25,0 mL) de soluție standard de HCl 10^{-1} M în vasele de titrare.
- ▶ Se adaugă volume de 12,0-15,0 mL (v mL) din soluția de amoniac din balonul cotat.
- ▶ Se diluează cu 20-30 mL apă distilată.
- ▶ Se adaugă 3-4 picături soluție de roșu de metil.
- ▶ Se titrează excesul de HCl 10^{-1} M cu soluție standard de NaOH 10^{-1} M până la virajul indicatorului de la roșu la galben-portocaliu.
- ▶ Se notează cu v_2 mL volumul de soluție standard NaOH 10^{-1} M folosit la titrare.

Calcul

$$1,00 \text{ mL HCl } 0,1000\text{M} \dots\dots\dots T_{\text{HCl}10^{-1}\text{M}/\text{NH}_3} = \frac{M_{\text{rNH}_3} \cdot 0,1000}{1000} \text{ g} = 0,001703 \text{ g NH}_3$$

$$(v_1 \cdot F_{\text{HCl}0,1\text{M}} - v_2 \cdot F_{\text{NaOH}0,1\text{M}}) \dots\dots\dots x \text{ g NH}_3$$

$$x = (v_1 \cdot F_{\text{HCl}0,1\text{M}} - v_2 \cdot F_{\text{NaOH}0,1\text{M}}) \cdot 0,001703$$

x g NH_3 se găsesc în volumul de soluție măsurat din balonul cotat..... v mL $_{\text{NH}_3}$ mL

y g NH_3 se găsesc în.....250 mL (volumul balonului cotat, V_b)

$$y = \frac{x \cdot 250}{v_{\text{NH}_3}}$$

y g NH_3 se găsesc în cantitatea de probă luată în lucru.....(u mL $\cdot \rho$ g/mL) g probă

z g NH_3 se găsesc în.....100 g probă

$$z\% \text{ NH}_3 = \frac{100 \cdot (V_{\text{HCl}} \cdot F_{0,1\text{M}\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot F_{0,1\text{M}\text{NaOH}}) \cdot 0,001703}{v_{\text{NH}_3} \cdot u \cdot \rho}$$

Datele obținute experimental se înscriu într-un tabel:

Nr. crt.	V_{NH_3} (mL)	V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)	$z\% \text{NH}_3$ (cu 2 zecimale)

Se va face media aritmetică din cel puțin 3 valori.

Observații

- Pentru a evita volatilizarea amoniacului din probă, la titrarea prin diferență se măsoară întâi soluția standard de HCl luată în exces, peste care se aduce soluția de amoniac; în continuare se titrează excesul de acid cu soluția standard de bază tare;
- În soluție apoasă, amoniacul se găsește în prezența acidului său conjugat, ionul NH_4^+ . De aceea, unii cercetători recomandă deplasarea amoniacului din sarea de amoniu cu ajutorul unei baze tari și distilarea lui. NH_3 este prins în exces cunoscut de soluție standard de acid tare care se retitrează cu soluție standard de NaOH;
- În FE 10 este înscrisă monografia pentru soluția de amoniac concentrat (25,0 -30,0%).

Procedeu de lucru (FE 10)

Se cântărește la balanța analitică un vas cu dop rodat care conține 50,0 mL soluție HCl 1M, se adaugă 2,0 mL soluție concentrată de amoniac și se cântărește din nou. Se adaugă roșu de metil și se titrează cu soluție standard de NaOH 1M până la virajul indicatorului de la roșu la galben-portocaliu.

Calculul se face ținând cont că:

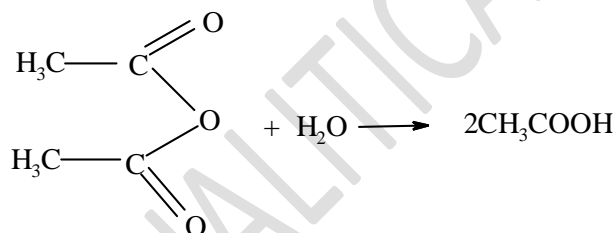
1,00 mL HCl 1,0000M..... 0,017030 g NH_3

PROTOMETRIA ANHIDRĂ

Soluția standard de HClO_4 0,1M în acid acetic anhidru

$$(M_{\text{rHClO}_4} = 100,46)$$

Acidul percloric **nu este substanță standard primar**; reactivul comercial este o soluție care conține 28-30% apă (deci concentrația de acid percloric este 70-72%), ceea ce corespunde aproximativ formulei $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De aceea, pentru a obține soluția standard folosită în protometria în mediu anhidru, la preparare se adaugă anhidridă acetică:



Prepararea soluției

- Se calculează cantitatea necesară de soluție de acid percloric: pentru 1000 mL soluție 0,1M sunt necesare 10,046 g HClO_4 .
- Reactivul comercial acid percloric este de concentrație 70% și densitate $1,650\text{g/cm}^3$:
$$100 \text{ g soluție reactiv} \dots\dots\dots 70\text{g HClO}_4$$
$$x \text{ g reactiv} \dots\dots\dots 10,046 \text{ g HClO}_4$$
$$x = \frac{10,046 \cdot 100}{70} = 14,35 \text{ g reactiv de concentrație } 70\% \text{ necesare}$$
$$\frac{x}{\rho} = \frac{14,35}{1,650} = 8,69 \cong 9 \text{ mL reactiv de concentrație } 70\% \text{ necesare}$$
- Se măsoară din reactivul comercial 9 mL, cu cilindru gradat.

- Se adaugă 500 mL CH₃COOH anhidru (măsurat cu cilindru gradat), se adaugă în porțiuni mici, agitând și răcind amestecul continuu, 30-40 mL anhidridă acetică (măsurată cu cilindru gradat).
- Se lasă amestecul în repaus pentru anhidrizare timp de 24 de ore, apoi se completează la volum cu CH₃COOH anhidru.

Observații

- Se recomandă anhidrizarea prealabilă a CH₃COOH, care poate să conțină între 2 și 4% H₂O.
- FE 10 admite maxim 0,4% H₂O (se determină apa prin metoda Karl-Fischer și dacă este necesar se mai adaugă anhidridă acetică).
- Vesela cu care se lucrează în protometria anhidră trebuie să fie curată și uscată (să nu existe urme de apă)

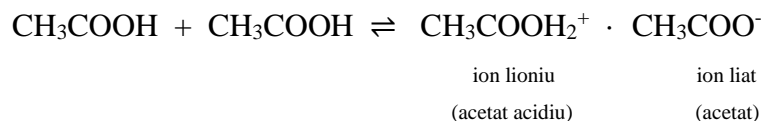
Standardizarea soluției de HClO₄ 0,1M cu KHCO₃

(Mr_{KHCO₃}= 100,12)

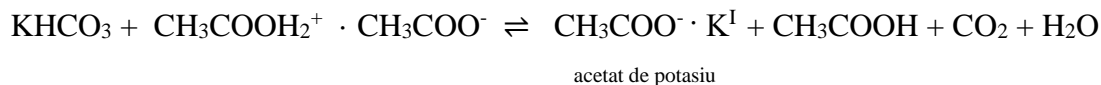
Principiul metodei

Acidul percloric reacționează cu hidrogenocarbonatul de potasiu printr-o reacție tipică acido-bazică, reacția având loc între perechile de ioni formate la dizolvarea substanțelor în solventul acid acetic; pentru evidențierea punctului de echivalență se folosește indicatorul galben de metanil, cu viraj de la galben la violet.

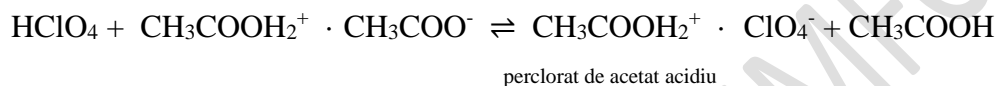
- Acidul acetic este un solvent protogenic (cu Ka > Kb), puțin disociant (ε = 6,20); indicele produsului ionic al solventului, pK_s=12,60:



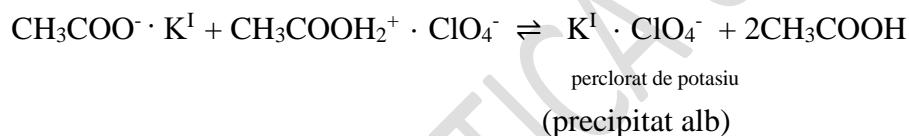
- La dizolvarea KHCO_3 în CH_3COOH , se formează ionul acetat (ionul negativ al solventului), deci substanța dizolvată în acid acetic se comportă ca o bază:



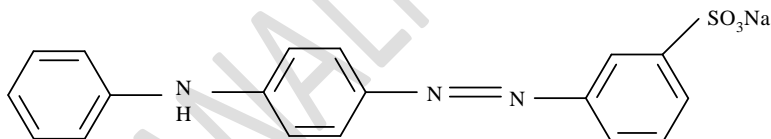
➤ În soluția de HClO_4 preparată în CH_3COOH , se formează perechea de ioni perclorat de acetat acidu, deci acidul percloric se comportă în acid acetic ca un acid:



Reacția care are loc la titrare:



Galbenul de metanil:



Procedeu de lucru

- ▶ Se cântăresc la balanța analitică probe de 0,10-0,12 g KHCO_3 (*a* g), substanță standard primar.
- ▶ Se aduc cantitativ în vase de titrare.
- ▶ Se dizolvă în 20 mL CH_3COOH anhidrizat.
- ▶ Se adaugă 3-4 picături indicator galben de metanil.
- ▶ Se titrează cu soluția standard de HClO_4 0,1M până la virajul indicatorului de la galben la violet.
- ▶ Se notează volumul de echivalență de soluție standard folosit la titrare cu V_{HClO_4} .

Calcul

1 mol HClO_4reacționează cu.....1 mol KHCO_3

100,46 g HClO_4100,12 g KHCO_3

x g HClO_4a g KHCO_3

$$x = \frac{100,46 \cdot a}{100,12}$$

x g HClO_4se găsesc în volumul de echivalență de soluție HClO_4V mL

T' g HClO_41 mL

$$T' = \frac{x}{V} = \frac{100,46 \cdot a}{100,12 \cdot V}$$

$$T^0 = \frac{M_{\text{rHClO}_4} \cdot 0,1}{1000} = \frac{100,46 \cdot 0,1}{1000} = 0,010046$$

$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{M_{\text{rHClO}_4}}$$

$$E_{\text{g HClO}_4} = M_{\text{rHClO}_4}; N'_{\text{HClO}_4} = M'_{\text{HClO}_4}$$

$$M^0 = N^0 = 0,1000$$

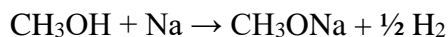
$$F_{0,1M} = \frac{T'}{T^0} = \frac{M'}{M^0} = \frac{N'}{N^0}$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{0,010046} = \frac{M'}{0,1000} = \frac{N'}{0,1000}$$

Soluția standard de CH₃ONa 0,1M în toluen

(Mr_{CH₃ONa} = 54,02; A_{Na} = 23)

Metoxidul de sodiu nu este substanță standard primar; se obține prin reacția dintre metanol și sodiu metalic:



În timp, sub influența CO₂ din aer, metoxidul de sodiu se carbonatează.

Prepararea soluției

➤ Se calculează cantitatea necesară de Na metalic necesar pentru obținerea CH₃ONa; pentru 1000 mL soluție 0,1M sunt necesare 5,402 g CH₃ONa, care se obțin din 0,1 atomi-gram de Na, deci sunt necesare 2,3 g Na metalic; se adaugă un exces și se vor cântări aproximativ 2,5 g Na metalic.

- Se cântărește Na metalic la balanța farmaceutică.
- Se dizolvă în aproximativ 150 mL CH₃OH (care se măsoară cu cilindru gradat).
- După dizolvare și răcire se completează la 1000 mL cu toluen (850 mL măsurați cu un cilindru gradat).
- Se agită, se omogenizează și se lasă în repaus câteva zile.

Observație

- Sodiul metalic se păstrează în petrol; este ușor oxidabil și exploziv; manipularea Na metalic necesită atenție deosebită.
- Reacția de dizolvare a Na metalic în metanol este o reacție puternic exotermă, de aceea vasul în care are loc reacția se menține pe o baie de gheață.

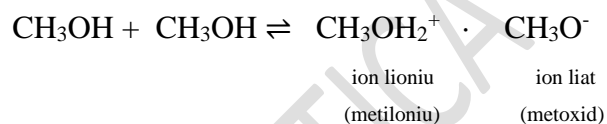
Standardizarea soluției de CH_3ONa 0,1M cu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

($M_{\text{rC}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 122,11$)

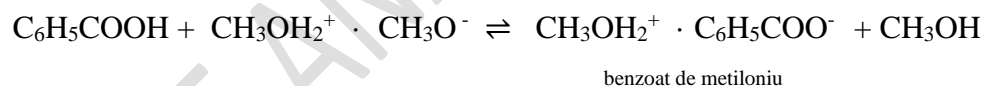
Principiul metodei

Metoxidul de sodiu reacționează cu acidul benzoic printr-o reacție tipică acido-bazică, reacția având loc între perechile de ioni formate la dizolvarea substanțelor în solventul metanol; pentru evidențierea punctului de echivalență se folosește indicatorul albastru de timol, cu viraj de la galben la albastru:

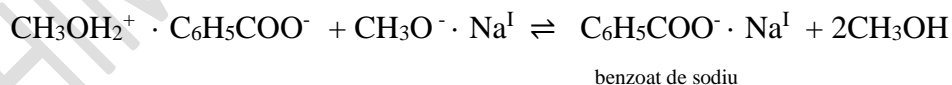
- Metanolul este un solvent amfiprotic (cu $K_a \approx K_b$), puțin disociant ($\epsilon = 33,60$); indicele produsului ionic al solventului, $pK_s=16,70$:



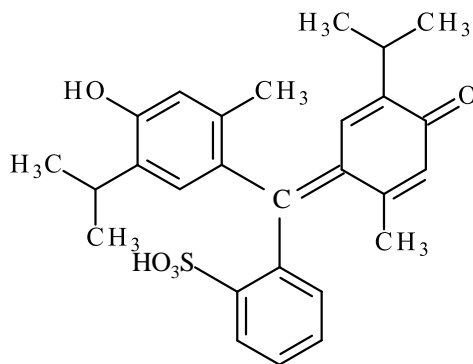
- La dizolvarea $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ în CH_3OH , se formează ionul metiloniu (ionul pozitiv al solventului), deci substanța dizolvată în metanol se comportă ca un acid:



- Reacția care are loc la titrare:



Albastrul de timol:



Procedeu de lucru

- ▶ Se cântăresc la balanța analitică probe de 0,12-0,15 g C_6H_5COOH (a g), substanță standard primar.
- ▶ Se aduc cantitativ în vase de titrare.
- ▶ Se dizolvă în 20 mL CH_3OH neutralizat.
- ▶ Se titrează cu soluția standard de CH_3ONa 0,1M până la virajul indicatorului de la galben la albastru.
- ▶ Se notează volumul de echivalență de soluție standard folosit la titrare cu v_{CH_3ONa} .

Calcul

1 mol CH_3ONareacționează cu.....1 mol C_6H_5COOH
 54,02 g CH_3ONa122,11 g C_6H_5COOH
 x g CH_3ONaa g $KHCO_3$

$$x = \frac{54,02 \cdot a}{122,11}$$

x g CH_3ONase găsesc în volumul de echivalență de soluție CH_3ONaV mL

T' g CH_3ONa1 mL

$$T' = \frac{x}{V} = \frac{54,02 \cdot a}{122,11 \cdot v}$$

$$T^0 = \frac{Mr_{CH_3ONa} \cdot 0,1}{1000} = \frac{54,02 \cdot 0,1}{1000} = 0,005402$$

$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{Mr_{CH_3ONa}}$$

$$Eg_{CH_3ONa} = Mr_{CH_3ONa}; N'_{CH_3ONa} = M'_{CH_3ONa}$$

$$M^0 = N^0 = 0,1000$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{T^0} = \frac{M'}{M^0} = \frac{N'}{N^0}$$

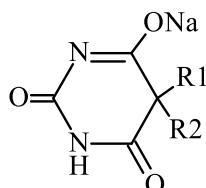
$$F_{0,1M} = \frac{T'}{0,005402} = \frac{M'}{0,1000} = \frac{N'}{0,1000}$$

Observații

- Metanolul trebuie neutralizat înainte de a fi utilizat ca solvent; neutralizarea se execută astfel: se măsoară un volum de 20 mL CH₃OH într-un vas de titrare, se adaugă 3-4 picături indicator albastru de timol și apoi soluție standard de CH₃ONa 0,1M până când culoarea indicatorului este albastră.
- Acest solvent neutralizat se folosește la dizolvarea C₆H₅COOH, substanța standard primar; la adăugarea metanolului neutralizat peste probele de acid benzoic, soluția se colorează în galben.

Dozarea sărurilor de sodiu ale derivaților barbiturici

Sărurile de sodiu ale derivaților barbiturici sunt substanțe cu funcție bazică, $K_b \approx 10^{-6}$, cu formula generală:

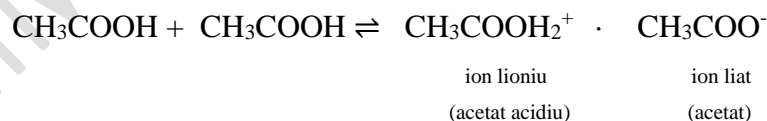


Sunt solubile în apă și deoarece au $K_b > 10^{-8}$, se pot doza în apă, cu soluție standard de acid tare; la punctul de echivalență se formează însă forma acidă a derivatului, care este insolubilă în apă și deoarece se formează un sistem eterogen, nu se poate evidenția corect punctul final al titrării. De aceea, dozarea acestor substanțe se face în mediu anhidru.

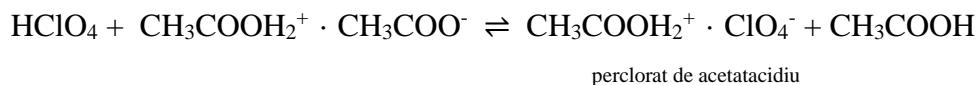
Principiul metodei

Titrarea are la bază o reacție de neutralizare între sarea de sodiu a derivatului barbituric și acidul percloric, în mediu de acid acetic; se utilizează ca indicator galbenul de metanil, cu viraj de la galben la violet.

- Acidul acetic este un solvent protogenic (cu $K_a > K_b$), puțin disociant ($\epsilon=6,20$); indicele produsului ionic al solventului, $pK_s=12,60$:



- În soluția de HClO_4 preparată în CH_3COOH , se formează perechea de ioni perclorat de acetat acidu, deci acidul percloric se comportă în acid acetic ca un acid:



Calcul

- la dozarea barbitalului sodic (BNa): $R_1 = R_2 = -C_2H_5$; $Mr_{BNa} = 206,2$)

1 mol $HClO_4$1 mol BNa

1 mL soluție $HClO_4$ 0,1M..... $T_{HClO_4,0,1M/BNa} = \frac{Mr_{BNa} \cdot 0,1}{1000} = 0,020620$ g BNa

v mL $HClO_4$ $\cdot F_{HClO_4\ 0,1M}$ x g BNa

$$x = v \text{ mL } HClO_4 \cdot F_{HClO_4\ 0,1M} \cdot 0,020620$$

x g BNa se găsesc în cantitatea de probă luată în lucru..... a g probă

y g BNa se vor găsi în.....100 g probă

$$yg\% \text{ BNa} = \frac{100 \cdot v \text{ mL } HClO_4 \cdot F_{HClO_4\ 0,1M} \cdot 0,020620}{a}$$

CHIMIE ANALITICĂ UMFCB

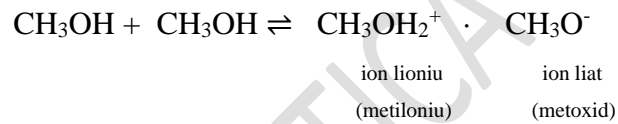
Dozarea în mediu anhidru a barbitalului acid

(BH; $M_{rBH} = 184,20$)

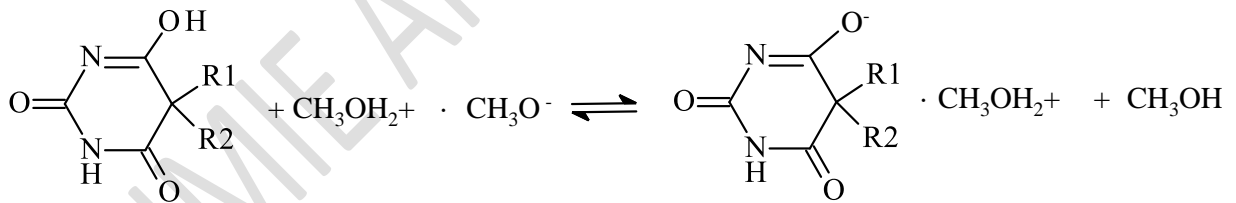
Principiul metodei

Titrare are la bază o reacție de neutralizare între derivatul barbituric și metoxidul de sodiu, în mediu de metanol; se utilizează ca indicator albastrul de timol, cu viraj de la galben la albastru.

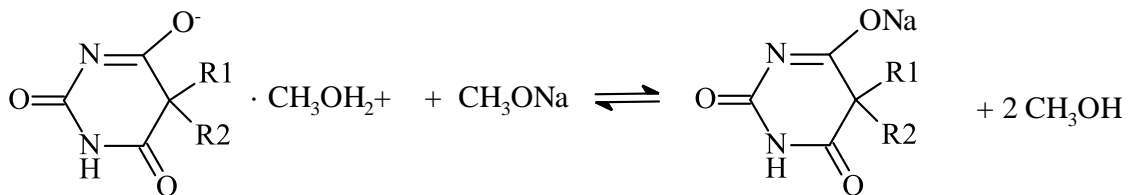
- Metanolul este un solvent amfiprotic (cu $K_a \approx K_b$), puțin disociant ($\epsilon=33,60$); indicele produsului ionic al solventului, $pK_s=16,70$:



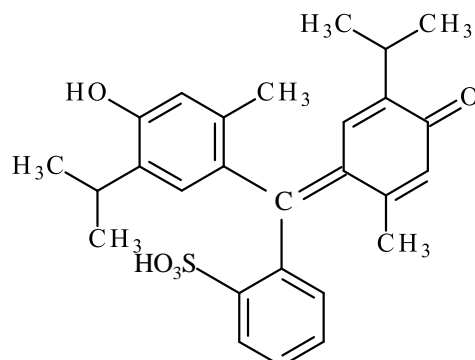
- La dizolvarea barbitalului acid în CH_3OH , se formează ionul metilioniu (ionul negativ al solventului), deci substanța dizolvată în metanol se comportă ca un acid:



- Reacția care are loc la titrare:



Albastrul de timol:



Procedeu de lucru

- ▶ Se cântăresc la balanța analitică probe de aproximativ 0,20 g probă de barbital acid (*a* g).
- ▶ Se dizolvă în 20 mL metanol neutralizat în prezența albastrului de timol.
- ▶ Se titrează cu soluția standard de CH₃ONa 0,1M până la virajul indicatorului de la galben la albastru.
- ▶ Se notează volumul de echivalență, *v*_{CH₃ONa}.

Calcul

- la dozarea barbitalului acid (BH): R₁ = R₂ = -C₂H₅; Mr_{BH} = 184,2)

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ mol CH}_3\text{ONa} \dots\dots\dots 1 \text{ mol BH} \\
 & 1 \text{ mL soluție CH}_3\text{ONa } 0,1\text{M} \dots\dots\dots T_{\text{CH}_3\text{ONa}0,1\text{M}/\text{BH}} = \frac{M_{\text{rBH}} \cdot 0,1}{1000} = 0,018420 \text{ g BH} \\
 & v \text{ mL CH}_3\text{ONa} \cdot F_{\text{CH}_3\text{ONa } 0,1\text{M}} \dots\dots\dots x \text{ g BH} \\
 & \qquad \qquad \qquad x = v \text{ mL CH}_3\text{ONa} \cdot F_{\text{CH}_3\text{ONa } 0,1\text{M}} \cdot 0,018420
 \end{aligned}$$

x g BH se găsesc în cantitatea de probă luată în lucru.....*a* g probă
y g BH se găsesc în.....100 g probă

$$yg\% \text{ BH} = \frac{100 \cdot v \text{ mLCH}_3\text{ONa} \cdot F_{\text{CH}_3\text{ONa } 0,1\text{M}} \cdot 0,018420}{a}$$

Observații

- Metanolul trebuie neutralizat înainte de a fi utilizat ca solvent; neutralizarea se execută astfel: se măsoară un volum de 20 mL CH₃OH într-un vas de titrare, se adaugă 3-4 picături indicator albastru de timol și apoi soluție standard de CH₃ONa 0,1M până când culoarea indicatorului este albastră.
- Acest solvent neutralizat se folosește la dizolvarea barbitalului acid; la adăugarea metanolului neutralizat peste probele de barbital acid, soluția se colorează în galben.

CHIMIE ANALITICĂ UMFRO

ARGENTOMETRIE

Soluția standard de AgNO_3 10^{-1}M

$$(M_{\text{rAgNO}_3} = 169,87)$$

Este oficializată în FE 10.

Nitratul de argint este o sare stabilă care se prezintă sub formă de cristale incolore, slab higroscopice, ușor solubile în apă. Când îndeplinește condițiile de puritate (cel puțin 99,9%), nitratul de argint poate fi utilizat ca standard primar. Dacă aceste condiții nu sunt îndeplinite, se prepară o soluție de concentrație aproximativă căreia i se determină concentrația exactă cu ajutorul unui standard primar.

Prepararea soluției

- Când AgNO_3 este standard primar

Se calculează cantitatea de AgNO_3 pentru a prepara un anumit volum de soluție 0,1M. Se cântărește la balanța analitică o cantitate (a g) cât mai apropiată de cea calculată și se transferă cantitativ într-un balon cotat de V_b mL. Se dizolvă într-o cantitate mică de apă distilată, apoi se completează la volum cu același solvent.

Calculul concentrației:

$$T'_{\text{AgNO}_3} = \frac{a}{V_b} \quad M' = \frac{T' \cdot 1000}{169,87} \quad N' = M' \quad F_{0,1\text{M AgNO}_3} = \frac{T'}{0,016987}$$

- Când AgNO_3 nu este standard primar

- Se calculează cantitatea de substanță necesară, în funcție de concentrația și volumul soluției care se prepară. Pentru 1 L soluție standard de AgNO_3 10^{-1}M sunt necesare $0,1\text{moli} \cdot M_{\text{rAgNO}_3} = 0,1\text{moli} \cdot 169,87 \approx 17\text{ g AgNO}_3$. Deoarece nitratul de argint nu este standard primar, la cantitatea obținută prin

calcul se adaugă un exces de 10-15%, deci se vor lua în lucru 18,7 – 19,55g AgNO₃.

- Se cântărește cantitatea de AgNO₃ (18,7 – 19,55g) la balanța farmaceutică.
- Se dizolvă în apă distilată (aproximativ o treime), în flaconul de reactiv de 1L
- Se completează soluția la volum cu aproximație, cu cilindrul.

Observație

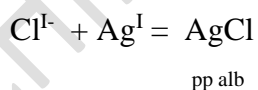
- Soluția de AgNO₃ se păstrează în flacoane de sticlă de culoare brună, bine închise, ferite de lumină.

Standardizarea soluției prin metoda Mohr, folosind ca standard primar KCl

(Mr = 74,55)

Principiul metodei

Metoda Mohr se bazează pe precipitarea fracționată a ionilor Cl⁻ și CrO₄²⁻. La adăugarea soluției de AgNO₃ peste soluția care conține KCl și o cantitate mică de anion CrO₄²⁻ (indicator), datorită solubilității mai mici a AgCl comparativ cu cea a Ag₂CrO₄, primul care reacționează cu AgNO₃ este ionul Cl⁻, care precipită sub formă de AgCl:



$$K_{ps(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,82 \cdot 10^{-10}$$

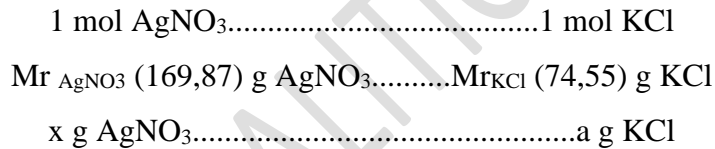
$$S = \sqrt{K_{ps_{\text{AgCl}}}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/L}$$

La punctul de echivalență ionii de Ag^I reacționează cu indicatorul, K₂CrO₄, culoarea roșu- cărămizie a precipitatului de Ag₂CrO₄ indicând punctul final al titrării:

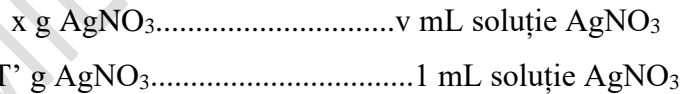
Procedeu de lucru

- ▶ În pahare Erlenmeyer se cântăresc la balanța analitică a g KCl (astfel încât să consume la titrare volume 20 mL soluție AgNO_3).
- ▶ Se adaugă 50 mL apă distilată și se agită pentru dizolvare.
- ▶ Se adaugă 1,5 mL soluție K_2CrO_4 .
- ▶ Se titrează cu soluția de AgNO_3 adăugată în porțiuni mici și sub agitare continuă, mai energică în apropierea punctului final, când culoarea roșie-cărămizie, observată după fiecare picătură, dispare mai lent; se continuă adăugarea titrantului picătură cu picătură până când se observă schimbarea slabă, dar distinctă și persistentă a culorii precipitatului în roșu-cărămiziu; se notează volumul de soluție de AgNO_3 consumat (v).

Calcul



$$x = \frac{a \cdot 169,87}{74,55} \text{ g AgNO}_3$$



$$T'_{\text{AgNO}_3} = \frac{x}{v} = \frac{a \cdot 169,87}{v \cdot 74,55}$$

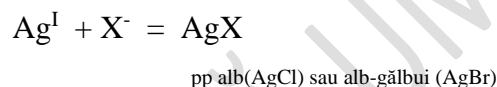
$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{169,87} \quad M' = \frac{a \cdot 1000}{v \cdot 74,55} \quad N' = M' \quad F_{0,1M} = \frac{T'}{0,016987} = \frac{M'}{0,1000}$$

Dozarea clorurilor și bromurilor prin metoda Mohr

($A_{Cl} = 35,45$, $A_{Br} = 79,90$, $M_{rKBr} = 119,0$, $M_{rNaBr} = 102,9$, $M_{rNH_4Br} = 97,94$, $M_{rKCl} = 74,6$,
 $M_{rNaCl} = 58,44$)

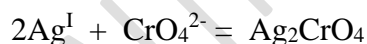
Principiul metodei

Clorurile și bromurile se titrează direct cu o soluție standard de $AgNO_3$ în prezența indicatorului K_2CrO_4 .



$$K_{ps(AgCl)} = [Ag^I][Cl^{I-}] = 1,82 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{ps(AgBr)} = [Ag^I][Br^{I-}] = 5 \cdot 10^{-13}$$



(a se vedea mai sus principiul metodei Mohr).

Procedeu de lucru

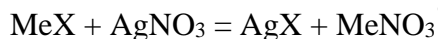
- În vasele de titrare (pahare Erlenmeyer) se cântăresc la balanța analitică probe de 0,1 g pentru cloruri, 0,11-0,13 g pentru bromuri și 0,16-0,18 g pentru ioduri alcaline sau de amoniu (dacă se folosește o biuretă de 25 mL).
- Se dizolvă în 50 mL apă distilată.
- Se adaugă 1,5 mL soluție K_2CrO_4 .
- Se titrează cu soluția de $AgNO_3$ adăugată în porțiuni mici și sub agitare continuă, mai energică în apropierea punctului final, când culoarea roșie-cărămizie, observată după fiecare picătură, dispare mai lent; se continuă adăugarea titrantului picătură cu picătură până când se observă schimbarea slabă, dar distinctă și persistentă a culorii precipitatului în roșu-cărămiziu; se notează volumul de soluție de $AgNO_3$ consumat (v mL).

Calcul

$$1,00 \text{ mL AgNO}_3 \text{ } 0,1000 \text{ M} \dots\dots T_{\text{AgNO}_3 10^{-1}\text{M}/\text{Cl}^-} = \frac{A_{\text{Cl}^-} \cdot 0,1000}{1000} \text{ g} = 0,003545 \text{ g Cl}^-$$

$$1,00 \text{ mL AgNO}_3 \text{ } 0,1000 \text{ M} \dots\dots T_{\text{AgNO}_3 10^{-1}\text{M}/\text{Br}^-} = \frac{A_{\text{Br}^-} \cdot 0,1000}{1000} \text{ g} = 0,007990 \text{ g Br}^-$$

Calculul concentrației la dozarea argentometrică a unei halogenuri MeX:



$$1 \text{ mol AgNO}_3 \dots\dots\dots 1 \text{ mol MeX}$$

$$1 \text{ mL AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M} \dots\dots\dots 1 \text{ mL MeX } 0,1\text{M}$$

$$1 \text{ mL AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M} \dots\dots\dots T_{\text{AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M}/\text{MeX}} = \frac{M_{r\text{MeX}} \cdot 0,1}{1000} \text{ g MeX}$$

$$V \cdot F_{0,1\text{M}\text{AgNO}_3} \text{ mL} \dots\dots\dots x \text{ g MeX}$$

$$x = V \cdot F_{0,1\text{M}\text{AgNO}_3} \cdot T_{\text{AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M}/\text{MeX}}$$

$$x \text{ g MeX} \dots\dots\dots a \text{ g probă}$$

$$y \text{ g MeX} \dots\dots\dots 100 \text{ g probă}$$

$$y \text{ gMeX}\% = \frac{100 \cdot V \cdot F_{0,1\text{M}\text{AgNO}_3} \cdot T_{\text{AgNO}_3 \text{ } 0,1\text{M}/\text{MeX}}}{a}$$

COMPLEXONOMETRIE

Soluția standard de complexonă III $10^{-2}M$

($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$, $M_r = 336,21$; $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, $M_r = 372,25$)

Cea mai folosită soluție standard în complexonometrie este soluția de complexonă III (Na_2EDTA , CIII), datorită solubilității mari în apă sării disodice a acidului etilendiaminotetraacetic și posibilității de obținere în stare pură a substanței.

Pentru prepararea soluției se poate utiliza sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic cristalizată cu două molecule de apă ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) sau sarea anhidră ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$), obținută prin uscarea la $120-140^\circ C$. Când îndeplinesc condițiile de puritate, ambele substanțe pot fi standard primar.

Prepararea soluției

Când complexona III nu este standard primar

- Se calculează cantitatea de substanță necesară în funcție de concentrația și volumul de soluție care se va prepara. Pentru prepararea unui volum de 1L soluție de concentrație 0,01M este necesară o cantitate de aproximativ 3,75 g $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ sau 3,36 g Na_2EDTA anh.
- Se cântărește cantitatea de CIII necesară la balanța farmaceutică.
- Se aduce substanța cântărită într-un flacon de reactiv de capacitate corespunzătoare (1 L). Se dizolvă într-o porțiune de apă distilată, se adaugă 100 mL $NaOH$ 1M și se diluează la 1000 mL cu apă distilată. Determinarea concentrației se face după un repaus 24 de ore.

Observații

- Soluția se poate prepara și din acidul liber ($EDTA$, CII), greu solubil în apă: la

2,92 g acid etilendiaminotetraacetic se adaugă 9 g NaOH, se dizolvă în apă distilată și se completează la 1000 mL.

- Se recomandă ca apa folosită la prepararea soluției să nu conțină urme de ioni ai metalelor polivalente (de exemplu, Ca^{2+} , Cu^{2+} etc.); deionizarea apei se face prin trecerea ei peste rășini schimbătoare de ioni (cationiți puternic acizi).
- Pentru conservare se pot folosi vase de polietilenă (flacoanele din sticlă obișnuită eliberează ioni de Ca^{2+} care formează complexonați stabili, determinând astfel modificarea titrului soluției).

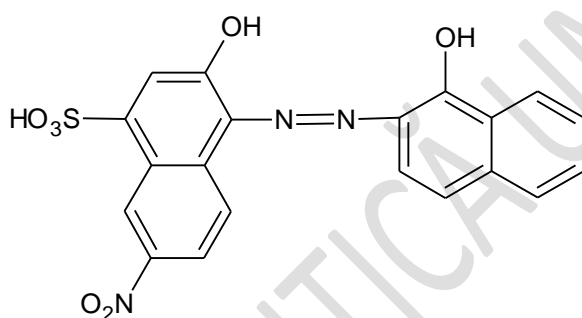
CHIMIE ANALITICĂ UMFCO

Standardizarea soluției de CIII $10^{-2}M$ cu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

$$(M_{rMgSO_4 \cdot 7H_2O} = 246,47)$$

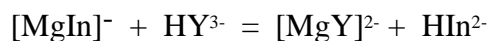
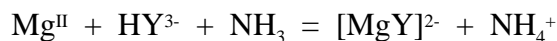
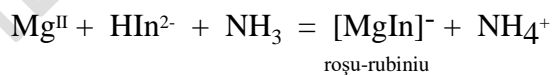
Principiul metodei

Cationul Mg^{II} se titrează cu soluția de complexonă III, la $pH=10$ realizat de amestecul tampon NH_3/NH_4Cl , în prezența indicatorului negru de eriocrom T.



Complexul pe care cationul îl formează cu indicatorul este mai puțin stabil ($K'_{f(MgIn)^-} = 10^7$) decât complexonatul de magneziu ($K'_{f(MgY)^{2-}}(pH10) = 1,72 \cdot 10^8$).

Reacțiile care au loc la titrare:



albastru-azur

Procedeu de lucru

- ▶ Într-un balon cotate de 250,0 mL se prepară o soluție de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ de concentrație 0,01M (a g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în V_b mL).

- ▶ În paharele de titrare, se măsoară cu biureta volume de soluție între 10 și 15 mL din balonul cotate (u mL).
- ▶ Se adaugă 10 mL sistem tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 10$).
- ▶ Se adaugă 20 mL apă distilată.
- ▶ Se adaugă 50 mg indicator negru de eriocrom T.
- ▶ Se titrează cu soluție de CIII 0,01 M până la virajul indicatorului de la roșu-rubiniu la albastru-azur net (V mL).

Calcul

1 mol $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 mol CIII

$M_{\text{rMgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ g M_{rCIII} g

246,47 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 372,25 g CIII

$\frac{a \text{ g}}{V_b} \cdot u \text{ g}$ $x \text{ g}$

$$x = \frac{a \cdot u \cdot 372,25}{V_b \cdot 246,47}$$

$x \text{ g CIII}$ $V \text{ mL CIII}$

$T' \text{ g}$ 1 mL

$$T' = \frac{x}{V} = \frac{a \cdot u \cdot 372,25}{246,47 \cdot V_b \cdot V}$$

$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{372,25}$$

$$N' = \frac{T' \cdot 1000}{372,25}$$

$$F_{0,01M} = \frac{T'}{0,003723} = \frac{M'}{0,01} = \frac{N'}{0,01}$$

Determinarea complexonometrică a durtății totale a apei

$$(M_{rCaO} = 56,08; M_{rCaCO_3} = 100,1)$$

Apa datorită proprietăților ei, este solvenul cel mai folosit în analiză. Are o foarte mare răsândire și se poate obține cu ușurință în stare de puritate avansată prin procedee ieftine. În natură apa nu există în stare pură. Datorită interacțiunilor cu mediul, apa constituie un sistem dinamic complex, care conține gaze, substanțe minerale și organice dizolvate sau în suspensie. Compoziția apelor naturale este diferită în funcție de proveniența lor, de anotimp și de condițiile climatice, ca și de tipurile de activitate umană desfășurată într-o anumită regiune. Apele naturale conțin: săruri anorganice (cationi: Ca^{II} , Mg^{II} , Na^I , K^I , Fe^{II} , Fe^{III} etc. și anioni: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_4^{4-}); săruri organice; gaze (O_2 , CO_2); particule în suspensie; materii coloidale; microorganisme.

Duritatea apei este dată de totalitatea sărurilor de calciu și magneziu dizolvate în ea.

Duritatea apei este de trei tipuri: temporară, permanentă și totală.

Duritatea temporară se datorează hidrogenarbonaților de calciu și magneziu dizolvați în apă. Se numește duritate temporară deoarece prin fierbere hidrogenarbonații formează carbonați de calciu și magneziu, care sunt greu solubili în apă și se depun.

Duritatea permanentă este reprezentată de totalitatea celorlalte săruri de calciu și magneziu dizolvate în apă.

Duritatea temporară și cea permanentă constituie împreună **duritatea totală**.

Exprimarea conținutului în săruri de calciu și magneziu se face sub forma gradelor de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO dizolvate la 1 litru de apă, sau la 10 mg $CaCO_3$ dizolvate la 1 litru de apă.

După duritate, apele se pot clasifica astfel:

- ▶ ape foarte moi (cu duritate totală de 0-4 grade, în mg CaO),
- ▶ ape moi (4-8 grade),
- ▶ ape mijlocii (8-12 grade),
- ▶ ape relativ dure (12-18 grade),
- ▶ ape dure (18-30 grade),
- ▶ ape foarte dure (peste 30 grade).

Apa potabilă este o apă moale.

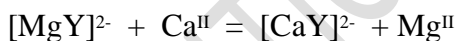
O apă dură se recunoaște după gustul sălcii, nu face spuma cu săpunul, depune precipitat la fierbere și nu fierbe legumele.

Principiul metodei

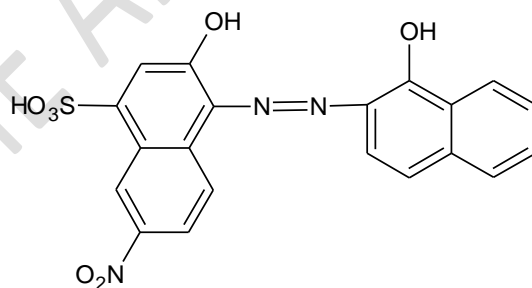
Pentru determinarea complexometrică a durtății totale a apei se aplică un procedeu prin substituție.

Conținutul total în ioni de Ca^{II} și Mg^{II} , exprimat în grade de durtate, se determină complexometric, la pH 10, realizat de amestecul tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.

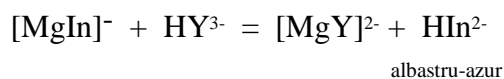
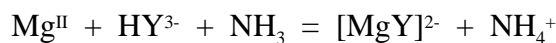
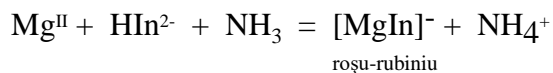
Ca^{II} formează cu CIII, la pH 10, un complex mai stabil ($K_f = 4,91 \cdot 10^{10}$) decât complexonatul de magneziu ($K_f = 1,72 \cdot 10^8$). Probei de apă i se adaugă complexonatul de magneziu, iar Ca^{II} deplasează ionii Mg^{II} :



Mg^{II} total (Mg^{II} prezent în probă și Mg^{II} deplasat de ionii de Ca^{II} din probă) se titrează cu o soluție de CIII 0,01M la pH 10, realizat de amestecul tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, în prezența indicatorului negru de eriocrom T.



Reacțiile care au loc la titrare:



Procedeu de lucru

- ▶ În vasul de titrare se măsoară o probă de apă de 25,0 mL.
- ▶ Se adaugă 10 mL soluție tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 10).
- ▶ Se adaugă 10 mL complexonat de magneziu 0,01M și se agită puternic)
- ▶ Se adaugă 10 mL de apă distilată.
- ▶ Se adaugă 50 mg indicator negru de eriocrom T.
- ▶ Se titrează cu soluție standard de complexonă III 0,01 M până la virajul indicatorului de la roșu-rubiniu la albastru-azur.

Calcul

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol CIII} \dots\dots\dots 1 \text{ mol CaO} \\ 1 \text{ mL CIII } 0,01\text{M} \dots\dots\dots 1 \text{ mL CaO } 0,01\text{M} \dots\dots\dots T^0 = \frac{0,01 \cdot M_{r\text{CaO}}}{1000} \\ V \cdot F_{0,01\text{M}} \text{ mL} \dots\dots\dots x_1 \text{ g CaO} \end{array}$$

$$x_1 = V \cdot F_{0,01\text{M}} \cdot 0,000561 \text{ g CaO}$$

$$x_1 \dots\dots\dots 25 \text{ mL}$$

$$y_1 \dots\dots\dots 1000 \text{ mL}$$

$$y_1 = \frac{1000 \cdot V \cdot F_{0,01\text{M}} \cdot 0,000561}{25} \text{ g CaO}$$

$$y_1 \cdot 1000 = z_1 \text{ mg CaO}$$

$$10 \text{ mg CaO} \dots\dots\dots 1 \text{ grad de duritate german}$$

$$z_1 \text{ mg CaO} \dots\dots\dots t \text{ grade de duritate germane}$$

$$t = z_1/10 \text{ grade de duritate germane}$$

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ mol CaCO}_3 \dots\dots\dots 1 \text{ mol CaCO}_3 \\
 &1 \text{ mL CaCO}_3 \text{ 0,01M} \dots\dots\dots 1 \text{ mL CaCO}_3 \text{ 0,01M} \dots\dots\dots T^0 = \frac{0,01 \cdot M_{rCaCO_3}}{1000} \\
 &V \cdot F_{0,01M} \text{ mL} \dots\dots\dots x_2 \text{ g CaCO}_3
 \end{aligned}$$

$$x_2 = V \cdot F_{0,01M} \cdot 0,001001 \text{ g CaCO}_3$$

$$x_2 \dots\dots\dots 25 \text{ mL}$$

$$y_2 \dots\dots\dots 1000 \text{ mL}$$

$$y_2 = \frac{1000 \cdot V \cdot F_{0,01M} \cdot 0,001001}{25} \text{ g CaCO}_3$$

$$y_2 \cdot 1000 = z_2 \text{ mg CaCO}_3$$

$$10 \text{ mg CaCO}_3 \dots\dots\dots 1 \text{ grad de duritate francez}$$

$$z_2 \text{ mg CaCO}_3 \dots\dots\dots t \text{ grade de duritate franceze}$$

$$t = z_2/10 \text{ grade de duritate franceze}$$

Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO dizolvate la 1 litru de apă (grad de duritate german), sau la 10 mg CaCO₃ dizolvate la 1 litru de apă (grad de duritate francez).

Observație

- Se poate determina duritatea permanentă a apei după ce proba se menține la ușoară fierbere 20-30 minute, apoi se aplică același procedeu de lucru. Se calculează duritatea temporară a apei din diferența dintre duritatea totală și duritatea permanentă;

REDOXOMETRIA

IODOMETRIE

Soluția standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-1}M

$$(M_{\text{rNa}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,17)$$

Tiosulfatul de sodiu nu îndeplinește condițiile unui standard primar; este o substanță cristalină eflorescentă (pierde apa de cristalizare în timpul conservării), ușor solubilă în apă.

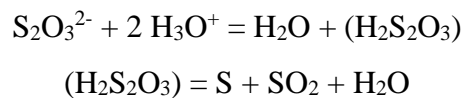
Prepararea soluției standard

- Se calculează cantitatea de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ necesară, în funcție de volumul și concentrația soluției pe care o preparăm. Pentru 1 L soluție standard 10^{-1}M este necesară o cantitate de tiosulfat de sodiu echivalentă la 0,1 moli: $0,1 \cdot M_{\text{rNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,1 \cdot 247,68 = 24,768\text{g} \approx 24,8\text{ g}$.
- Se cântăresc 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și 0,2 g Na_2CO_3 la balanța farmaceutică.
- Se aduc substanțele cântărite într-un flacon de reactiv de capacitate corespunzătoare (1 L).
- Se dizolvă în apă distilată lipsită de CO_2 și, după dizolvare, se completează soluția la volum cu aproximație, cu cilindrul.

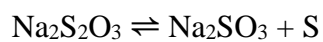
Soluția de tiosulfat de sodiu este puțin stabilă; înainte de întrebuințare este necesară verificarea concentrației.

Observații

- La pH acid are loc dismutația ionului tiosulfat:



- Gazele dizolvate în soluție (CO_2 , O_2) determină descompunerea tiosulfatului; lumina accelerează descompunerea tiosulfatului în soluție.
- Soluția se poate contamina ușor cu bacterii consumatoare de sulf care pot metaboliza tiosulfatul:



Sulfitul de sodiu este apoi oxidat la sulfat de sodiu. Prevenirea contaminării se face cu conservanți: borat de sodiu 3%, carbonat de sodiu 0,2 g/L, cloroform sau alcool amilic 0,5%.

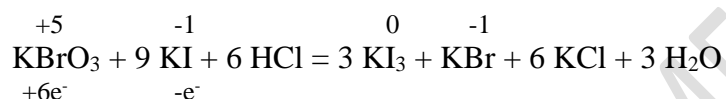
CHIMIE ANALITICĂ UMFCD

Standardizarea soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-1}M cu soluție de KBrO_3 $3,3 \cdot 10^{-2}\text{M}$

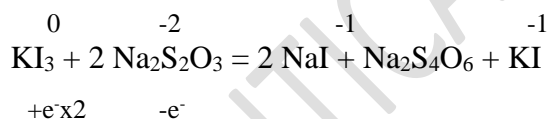
$$(M_{\text{rKBrO}_3} = 167,00)$$

Principiul metodei

Bromatul de potasiu oxidează, în mediu acid, iodura la iod:



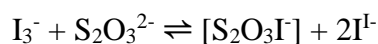
Iodul format este titrat cu soluție standard de tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului, până la decolorarea soluției:



Mecanismul de transfer al electronilor în reacția dintre iod și tiosulfat de sodiu corespunde unei reacții autocatalizate.

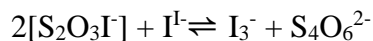
Etapa I (determinantă de viteză)

Are loc scindarea heterolitică a moleculei de iod. Ionul I^- se fixează pe ionul tiosulfat și formează un ion cu stabilitate redusă (reactat), ionul iodtiosulfat, care joacă rolul de catalizator intern:



Etapa a II-a (rapidă)

În prezența iodurii, ionul iodtiosulfat eliberează iod elementar, care formează molecula de iod. Radicalii tiosulfat se unesc câte doi și formează ionul tetrataionat:



Procedeu de lucru

- ▶ Se prepară într-un balon cotat de 250,0 mL o soluție $3,3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ din KBrO_3 care îndeplinește condițiile unei substanțe standard primar (a g; V_b mL).
- ▶ În vase de titrare cu dop rotat se măsoară (cu pipeta sau biureta) 10,0 mL soluție de KBrO_3 $3,3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ (u mL).
- ▶ Se adaugă 40 mL de apă.
- ▶ Se adaugă 10 mL KI 100g/L.
- ▶ Se adaugă 5 mL HCl concentrat.
- ▶ Se acoperă vasele și se țin la întuneric 10-15 minute.
- ▶ Se titrează cu soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-1}M până la galben-pai, se adaugă 1-2 mL amidon și se continuă titrarea până la decolorarea soluției (V mL).

Calcul

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol } \text{KBrO}_3 \dots\dots\dots 3 \text{ moli } \text{KI}_3 \dots\dots\dots 6 \text{ moli } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\
 M_r \text{KBrO}_3 \dots\dots\dots 6 \cdot M_r \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\
 167,00 \text{ g } \text{KBrO}_3 \dots\dots\dots 6 \cdot 248,17 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\
 \frac{a}{V_b} \cdot u \text{ g } \text{KBrO}_3 \dots\dots\dots x \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3
 \end{array}$$

$$x = \frac{a \cdot u \cdot 6 \cdot 248,17}{167,00 \cdot C_b}$$

$$x \text{ g} \dots\dots\dots V \text{ mL}$$

$$T' \text{ g} \dots\dots\dots 1 \text{ mL}$$

$$T' = \frac{x}{V} = \frac{a \cdot u \cdot 6 \cdot 248,17}{V \cdot V_b \cdot 167,00}$$

$$M' = N' = \frac{T' \cdot 1000}{248,17}$$

$$F_{0,1M} = \frac{T'}{0,024817}$$

CHIMIE ANALITICĂ UMFCO

Dozarea peroxidului de hidrogen

($M_r = 34,01$)

Peroxidul de hidrogen este considerat, în general, o substanță cu toxicitate redusă. În concentrații mari, ingerată sau inhalată, este corozivă și puternic iritantă. Are efect iritant și poate produce arsuri la nivelul pielii. În contact cu alte substanțe poate provoca reacții de oxidare nedorite sau explozive.

Peroxidul de hidrogen este antiseptic local și dezinfectant, cu acțiune mai puternică asupra germenilor anaerobi. În Farmacopeea Europeană ediția a 10-a (FE 10) sunt oficializate soluțiile de peroxid de hidrogen 30% (*perhidrol*) și 3% (*apă oxigenată*). Soluția 3% intră în compoziția unor ape de gură sau paste de dinți.

Principiul metodei

Peroxidul de hidrogen este un acid slab, care are atât funcție reducătoare:



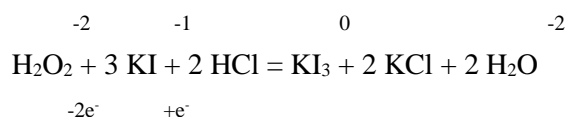
$$E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^0 = 0,68\text{V}$$

cât și funcție oxidantă:

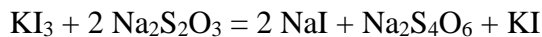


$$E_{\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,77\text{V}$$

În dozarea iodometrică a peroxidului de hidrogen, acesta oxidează iodura la iod molecular:



Iodul format este titrat cu soluție standard de tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului, până la decolorarea soluției:



Procedeeul de lucru

- ▶ Într-un balon cotat de 250,0 mL se prepară o soluție $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ din H_2O_2 din proba cu densitate și concentrație aproximativă cunoscute (a mL).
- ▶ În vasele de titrare cu dop rodat se măsoară (cu pipeta sau biureta) 10,0 -15,0 mL soluție din balonul cotat (V_1 mL).
- ▶ Se adaugă 20 mL de apă.
- ▶ Se adaugă 20 mL KI 100g/L.
- ▶ Se adaugă 10 mL H_2SO_4 diluat.
- ▶ Se acoperă flacoanele și se mențin la întuneric 10-15 minute.
- ▶ Se titrează cu soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-1}M până la galben-pai, se adaugă 1-2 mL amidon și se continuă titrarea până la decolorarea soluției (V mL).

Calcul

2 moli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 mol KI_3 1 mol H_2O_2

1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5 moli H_2O_2

1 mL soluție 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5 mL soluție 0,1M H_2O_2 $T^0 = \frac{0,5 \cdot 0,1 \cdot 34,01}{1000}$ g

$V \cdot F_{0,1M}$ mL x g H_2O_2

$$x = V \cdot F_{0,1M} \cdot T^0 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

x g V₁ mL

y V_b mL

$$y = \frac{x \cdot V_b}{V_1} = \frac{V_b \cdot V \cdot F_{0,1M} \cdot T^0}{V_1}$$

y g a · ρ g probă

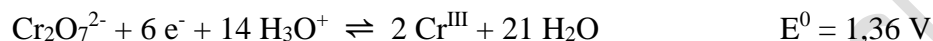
z g 100 g probă

$$z \% = \frac{100 \cdot V_b \cdot V \cdot F_{0,1M} \cdot T^0}{a \cdot \rho \cdot V_1}$$

CHIMIE ANALITICA UMFCO

DICROMATOMETRIA

Dicromatometria este metoda redoxometrică bazată pe funcția oxidantă a dicromatului de potasiu. Dicromatul de potasiu este oxidant puternic în mediu acid:



Echilibrul cu transfer de electroni este influențat de pH-ul mediului. La pH 0 echilibrul este deplasat spre dreapta. La pH > 2 scade viteza reacției de reducere, concomitent cu formarea $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cantitativă la pH \approx 4,6). În mediu bazic este favorizată oxidarea Cr^{III} la CrO_4^{2-} .

Soluția standard de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,67 \cdot 10^{-2}\text{M}$

($M_r = 294,18$)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este puternic coroziv pe tegumente și mucoase. Ingerat, determină gastroenterite violente, colaps vascular periferic, vertij, crampe musculare, comă și ulterior nefrită toxică și glicozurie. Pot apărea de asemenea reacții alergice.

Dicromatul de potasiu este o substanță care îndeplinește condițiile unui standard primar. Este stabil (nehigroscopic, nedelicvescent), ușor solubil în apă (soluțiile apoase sunt stabile timp îndelungat) și se poate purifica ușor în laborator prin dublă recristalizare din soluție apoasă, urmată de uscare la 150-200°C.

Prepararea soluției

Prepararea soluției standard de dicromat de potasiu se face conform procedurii recomandată pentru soluțiile standard primare.

- Se calculează cantitatea de $K_2Cr_2O_7$ necesară în funcție de concentrația și de volumul soluției care se prepară. Pentru 1L de soluție $1,67 \cdot 10^{-2}M$ de $K_2Cr_2O_7$ sunt necesare $0,0167 \cdot M_{rK_2Cr_2O_7} = 0,0167 \cdot 294,18 = 4,9128$ g $K_2Cr_2O_7$.
- Se cântărește, la balanța analitică, o cantitate de $K_2Cr_2O_7$ cât mai apropiată de cea calculată și se aduce cantitativ într-un balon cotat de 1000,0 mL.
- $K_2Cr_2O_7$ se dizolvă în apă distilată.
- Soluția obținută se completează la volum cu apă distilată.

Calculul concentrației

$$T' = \frac{a}{1000}$$

$$M' = \frac{T' \cdot 1000}{294,18}$$

$$N' = \frac{T' \cdot 1000}{49,03}$$

$$F_{0,0167M} = \frac{T'}{0,004903} = \frac{M'}{0,0167} = \frac{N'}{0,1}$$

Observație

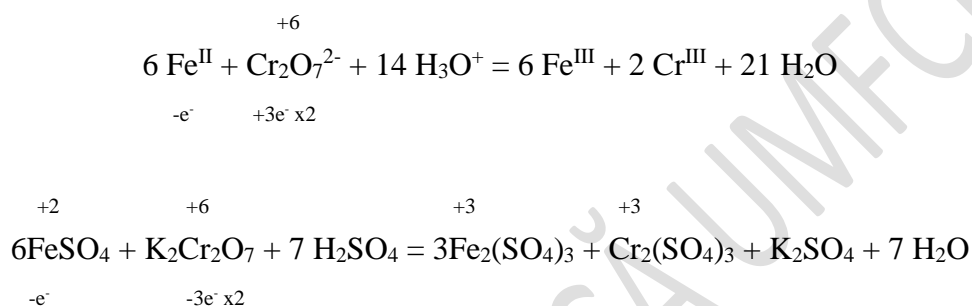
- Deoarece soluția de dicromat de potasiu este deosebit de stabilă, nu este necesară verificarea titrului înainte de utilizare.

Dozarea sărurilor de Fe^{II}

$$(A_{\text{Fe}} = 55,85)$$

Principiul metodei

În mediu acid (amestec de H₃PO₄ și H₂SO₄), dicromatul de potasiu oxidează Fe^{II} la Fe^{III}:

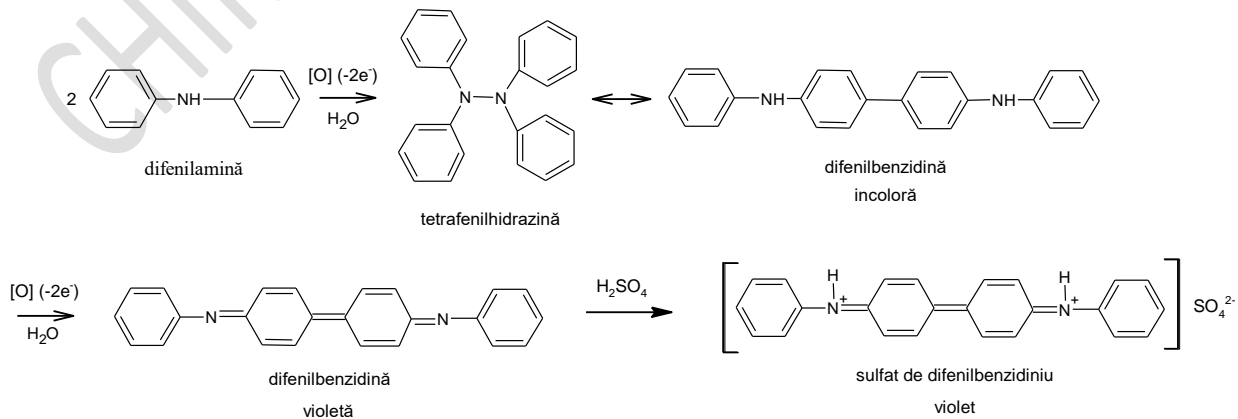


Reacția este cantitativă:

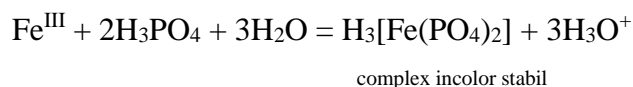
$$K = 10^{\frac{1 \cdot 6(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{\text{III}} - E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}})}{0,0592}} = 10^{\frac{1 \cdot 6(1,36 - 0,68)}{0,0592}} = 10^{68,92} = 8,30 \cdot 10^{68}$$

$$(E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}^0 = 0,68 \text{ (la pH 0)})$$

Detecția punctului final se face cu ajutorul difenilaminei (indicator redoxometric, E⁰ = 0,76V la pH 0), care virează de la incolor la violet.



H₃PO₄ adăugat în mediul de reacție face ca detecția punctului final cu ajutorul indicatorului să se facă mai exact, deoarece maschează ionul Fe^{III}, colorat în galben-portocaliu:



Procedeeul de lucru

- ▶ Se cântăresc în vasele de titrare probe care să conțină 0,10 g ioni Fe^{II} (de exemplu, 0,70 g sare Mohr).
- ▶ Se dizolvă în 50 mL apă distilată.
- ▶ Se adaugă 10 mL H₂SO₄ 2M, 5 mL H₃PO₄ concentrat (85%) și câteva picături de difenilamină.
- ▶ Se titrează cu soluția de K₂Cr₂O₇ 1,67·10⁻²M până la virajul culorii indicatorului la albastru (violet) persistent.

Calcul

1 mol K₂Cr₂O₇ 6 ionig Fe^{II}

1 mL soluție K₂Cr₂O₇ 0,0167M 6 mL soluție Fe^{II} 0,0167M $T^0 = \frac{6 \cdot 0,0167 \cdot 55,85}{1000} = 0,005585 \text{ g Fe}^{\text{II}}$

V · F_{0,0167M} mL x g Fe^{II}

x g Fe^{II} a g probă

y g Fe^{II} 100 g probă

$$y \text{ g Fe}^{\text{II}} \% = \frac{100 \cdot V \cdot F_{0,0167M} \cdot T^0}{a}$$