

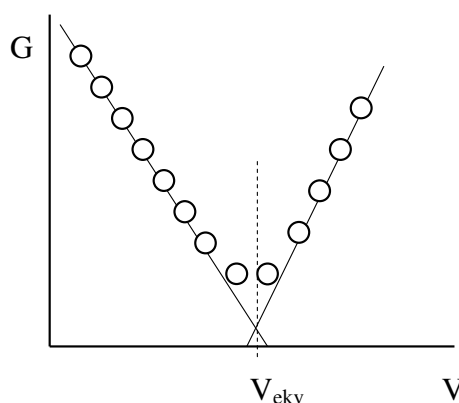
Srovnání konduktometrické a vizuální indikace při stanovení NaOH na šťavelovou kyselinu

Úkol: Konduktometrickou titrací a titrací s vizuální indikací stanovit přesnou koncentraci roztoku NaOH

Teorie: Ve zředěných roztocích elektrolytů se při některých titračních reakcích může závislost vodivosti roztoku na objemu přidávaného činidla po dosažení bodu ekvivalence značně změnit. Tuto změnu lze využít k určování konce titrace.

Vyneseme-li závislost měrné (nebo i celkové) vodivosti titračního systému na objemu přidávaného činidla graficky, získáme obvykle dvě přímkové větve, jednu před a druhou po dosažení ekvivalence; mají různou směrnici a protínají se v bodě, který odpovídá spotřebě činidla na konci titrace, tedy prakticky v bodě ekvivalence. Někdy, např. při titraci vícesytných kyselin, získáváme více titračních větví (každý zlom odpovídá ukončení titrace do jednoho stupně). Konduktometrickou indikaci lze využít u titrací acidobazických, srážecích, komplexotvorných, popř. oxidačně-redukčních.

Jeden z možných příkladů charakteristického průběhu závislosti elektrické vodivosti G titrovaného roztoku na objemu V přidaného činidla.



Pro získání přímkových větví titrační křivky je nutno vynášet do grafu hodnoty vodivosti korigované na změnu celkového objemu titrovaného roztoku v důsledku přidávání titračního činidla. Aby se s korekcí nemuselo počítat (tj. aby příslušný korekční faktor byl prakticky roven jedné), je třeba titrovat roztokem alespoň desetkrát koncentrovanějším, než je koncentrace titrované látky. Potom lze vynášet přímo hodnoty naměřené vodivosti proti objemu titračního činidla.

Obvykle se při titraci postupuje takto: Alikvotní podíl roztoku vzorku se odpipetuje do kádinky s ponornou elektrodou nebo do vhodné vodivostní nádobky a roztok se zředí čistým rozpouštědlem tak, aby elektrody byly ponořeny (v odůvodněných případech, např. při standardizaci odměrného roztoku, lze postupovat i opačně; v kádince je standard, zatímco zkoumaný roztok se použije jako titrační činidlo). Aby nebylo třeba zavádět korekci na zředění, volí se objem roztoku alespoň 10× až 20× větší, než je konečný objem titračního činidla. Po promíchání roztoku se zkontroluje teplota roztoku a změří se jeho vodivost. Potom se postupně přidává po vhodně volených dávkách titrační činidlo. Po každém přidání a promíchání se znovu změří vodivost. Je třeba proměřit dostatečný počet bodů po obou stranách bodu ekvivalence, které leží na přímkových větvích. Čím je bodů více, tím přesněji lze proložit přímkou, a tím větší je i přesnost stanovení bodu ekvivalence. Měřené hodnoty v blízkosti bodu ekvivalence často neleží přesně na přímkách a nepočítá se s nimi.

Získané hodnoty vodivosti G se vynesou proti objemu činidla do grafu. Získanými body se proloží přímkou a průsečík těchto přímek udává bod ekvivalence.

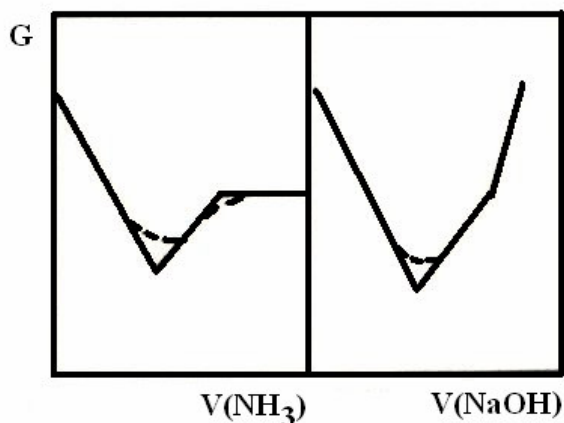
Sledování neutralizační reakce konduktometricky je umožněno tím, že molární vodivost reagujících iontů H^+ a OH^- je mnohem větší než vodivost jiných iontů a tím, že voda vznikající jako produkt reakce má vodivost zanedbatelnou. Významné jsou zvláště titrace velmi slabých kyselin a zásad; zde je konduktometrie ve vodných roztocích často vhodnější metodou než potenciometrie.

Při titraci kyselin lze použít dvojího postupu. Buď se titrují přímo roztoky volných kyselin (přímá titrace), nebo se titrují jejich amonné soli, na něž se kyseliny převedou amoniakem (tzv. vytěsňovací titrace). Titračním činidlem jsou roztoky NaOH, KOH, LiOH, $Ba(OH)_2$ a NH_3 , prosté uhličitany. Nevodné roztoky kyselin se titrují alkoholickými roztoky zásad.

Přímé titrace silných kyselin poskytují velmi dobré výsledky. Při titraci silnou zásadou má titrační křivka tvar V. Při titraci amoniakem má tvar $_$ (za bodem ekvivalence nadbytek NH_3 vodivost nemění, protože NH_3 není téměř disociován).

Při přímé titraci slabých kyselin je průběh části titrační křivky do bodu ekvivalence komplikován disociační rovnováhou slabé kyseliny. Tvar křivky závisí jednak na disociační konstantě kyseliny, jednak na její počáteční koncentraci. Čím je kyselina slabší (čím větší je hodnota pK), tím menší je počáteční vodivost jejího roztoku. Dostatečně dlouhý přímkový úsek titrační křivky před bodem ekvivalence, nutný k jeho správnému určení, lze pozorovat až u kyselin s hodnotou pK větší než 4. Při hodnotě pK větší než 7 vzrůstá vodivost přímkově již od počátku titrace. Při hodnotách pK větších než 12 však již nelze správně zjistit bod ekvivalence, protože směrnice křivky před dosažením bodu ekvivalence a po jeho dosažení jsou si velmi blízké.

Srovnáme-li tuto metodu s potenciometrickou titrací, můžeme říci, že pro kyseliny středně silné je konduktometrická titrace méně vhodná než titrace potenciometrická. Je však výhodnější pro velmi slabé kyseliny (pK 7 až 11), jako je kyselina boritá, fenoly apod.



Na obrázku jsou schematicky znázorněny titrační křivky směsí silné a slabé kyseliny. Podobný tvar mají i křivky některých dvojsytných kyselin.

Potřeby: Konduktometr s elektrodou, stojan na elektrodu, elektromagnetická míchačka, míchadélko, kádinka (250-400 cm³), stříčka, mikropipeta (20-200 μ l), šťavelová kyselina, lodička a lžička na navažování, roztok fenolftaleinu (0,1 %), zkoumaný roztok NaOH o koncentraci přibližně 1 mol dm⁻³.

Postup:

- Na analytických vahách na lodičce navážíme přibližně 0,001 mol šťavelové kyseliny (s přesností na 0,0001 g) a kvantitativně převedeme do kádinky, v níž bude probíhat titrace.
- Dolijeme destilovanou vodou na objem přibližně 200 cm³.
- Přidáme 1 kapku (20 μ l) roztoku fenolftaleinu.
- Vložíme míchadélko
- Kádinku s roztokem postavíme na střed elektromagnetické míchačky.
- Vložíme elektrodu (umístíme ji tak, aby její spodní konec byl nejméně 2 cm nad míchadélkem, ale aby celá její pracovní část byla ponořená).

- Míchačku zapneme.
- Podle instrukcí v návodu v laboratoři zapneme počítač a odpovídající software pro komunikaci s konduktometrem.
- Zapneme konduktometr a přepneme jej do režimu *autoread* (přístroj v tomto režimu nezobrazuje aktuální hodnotu vodivosti, ale vyčká jejího ustálení a zobrazí až ustálenou hodnotu, kterou současně přeneseme do počítače nebo na tiskárnu).
- Přidáváme mikropipetou po 50-ti μl roztoku NaOH o koncentraci přibližně 1 mol dm^{-3} .
- Po každém přidávku změříme vodivost a zaznamenáme barvu roztoku (hodnotíme vizuálně).
- Provedeme dostatečné množství měření (20 přidavků za bod ekvivalence určený vizuálně).
- Uložíme naměřená data na počítači do souboru určeného vyučujícím.
- Vypneme konduktometr a míchačku, očistíme elektrodu destilovanou vodou.
- Data z počítače si zkopírujeme pro možnost domácího zpracování.
- Vypneme počítač.

Protokol:

- Výpočet koncentrace NaOH z vizuálně určeného bodu ekvivalence.
- Graf závislosti vodivosti na objemu přidaného NaOH. Tvarem symbolů odlišíme změnu barvy titrovaného roztoku (např. prázdná kolečka odpovídají bezbarvému roztoku, plná kolečka roztoku růžovořialovému).
- Regresní přímky proložené všemi (třemi) přímkovými částmi grafu a jejich rovnice vypočtené pomocí Excelu (funkce spojnice trendu lineární). Při výpočtu vynecháme zaoblené části grafu v místech hlavních zlomů naměřené závislosti.
- Ze získaných regresních rovnic vypočteme body ekvivalence pro titraci do 1. a do 2. stupně.
- V grafu vyznačíme oba body ekvivalence.
- Pomocí obou bodů ekvivalence vypočteme koncentraci roztoku NaOH.
- Porovnáme všechny tři získané číselné výsledky.
- Na základě získaných výsledků a tvaru titrační křivky vyslovíme svůj názor na obě použité metody indikace ekvivalence pro konkrétní zkoumaný systém.

Literatura:

J. Zýka a kolektiv: Analytická příručka 1. SNTL/ALFA, Praha 1988.