

Úloha č. 5

Stanovení silných kyselin konduktometrickou titrací

Princip

Konduktometrické metody jsou založeny na měření elektrické vodivosti roztoku. Hodnota elektrické vodivosti (G) je rovna převrácené hodnotě elektrického odporu (R) a její základní jednotkou je siemens [S]. Vodivost lze určit na základě měření elektrického proudu (I) protékajícího vodičem (v tomto případě roztokem elektrolytu) při vloženém elektrické napětí (U) pomocí Ohmova zákona:

$$G = R^{-1} = \frac{I}{U}$$

Aby se předešlo polarizaci elektrod, používá se při konduktometrických měřeních střídavé elektrické napětí o frekvenci 50 - 10⁴ Hz. Celková hodnota vodivosti závisí pochopitelně na rozměrech vodiče (v případě konduktometrie na velikosti elektrod a jejich vzdálenosti), proto se k charakterizaci vodiče (roztoku elektrolytu) z hlediska schopnosti vést elektrický proud používá veličina zvaná měrná vodivost (γ), která se určí z hodnoty vodivosti dle vzorce:

$$\gamma = \frac{d}{S} \cdot G = k \cdot G,$$

kde d je délka vodiče a S je plocha průřezu vodiče, respektive k je konstanta daná tvarem a rozměry vodiče (v konduktometrii měrné nádoby). Jednotkou měrné vodivosti je pak S/m.

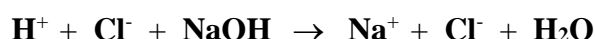
Elektrický proud v roztocích je přenášen pohybem přítomných iontů mezi elektrodami. Elektrická vodivost roztoku je veličina aditivní, její velikost je ovlivněna koncentrací (c_i), nábojem (z_i) a pohyblivostí (λ_i) jednotlivých iontů:

$$\gamma = \sum |z_i| c_i \lambda_i$$

Hodnota λ_i je molární vodivost příslušného iontu i . Molární vodivosti navíc nejsou konstantní - klesají s rostoucí koncentrací elektrolytů, a závisí samozřejmě také na teplotě. V tabulkách lze nalézt tzv. molární vodivosti iontů při nekonečném zředění, tj. při koncentraci blízké se 0.

V případě roztoku jediného elektrolytu lze konduktometricky stanovit jeho koncentraci např. metodou kalibrační křivky (tzv. přímá konduktometrie) nebo se dá měření vodivosti využít též v odměrné analýze k určení bodu ekvivalence (tzv. konduktometrické titrace). Konduktometrické titrace se zpravidla provádějí se vzorkem zředěným na co největší objem a s co nejkonzentrovanejším odměrným roztokem standardu, aby měření probíhalo za podmínek blízkých "nekonečnému zředění", a aby změny vodivosti způsobené ředěním v průběhu titrace byly zanedbatelné.

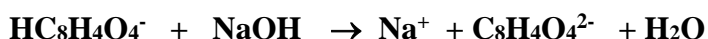
Při konduktometrické titraci silné kyseliny, např. HCl, dochází před dosažením bodu ekvivalence k výměně vysoce pohyblivých vodíkových kationtů za méně mobilní kationty alkalického kovu, v důsledku čehož vodivost titrovaného roztoku klesá:



Po dosažení bodu ekvivalence již další přidávaný alkalický hydroxid nemá s čím reagovat, v titrovaném roztoku se počnou hromadit nadbytečné ionty Na⁺ a OH⁻, a v důsledku toho začne elektrická vodivost titrovaného roztoku opět narůstat. Při dodržení podmínek titrace blízkých nekonečnému zředění je jak pokles vodivosti před bodem ekvivalence, tak i její nárůst za bodem ekvivalence, lineární vůči objemu přidávaného odměrného roztoku (viz vzorová titrační křivka

přiložená k pracovnímu návodu v laboratoři). Bod ekvivalence se pak určí jako průsečík obou přímkových částí titrační křivky.

Odměrný roztok NaOH není stálý, pohlcuje z ovzduší vodu a oxid uhličitý, a proto je nutno provádět jeho standardizaci bezprostředně před nebo po jeho použití k titraci vzorku. V této úloze se provádí standardizace na navážku primárního standardu hydrogenftalanu draselného ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Titrace tohoto primárního standardu odměrným roztokem NaOH se rovněž vyhodnotí konduktometricky. Kyselina ftalová je slabá dvojsytná kyselina, a tedy i hydrogenftalan draselný je slabou kyselinou ($\text{pK}_{\text{A}2}$ kyseliny ftalové je 5,28), což znamená, že jen malá část molekul dané kyseliny v roztoku odštěpuje H^+ iont. Chemickou reakci probíhající při titraci hydrogenftalanu hydroxidem sodným můžeme zjednodušeně zapsat následovně:



Jak je z uvedené reakce patrné, z titrovaného roztoku mizí ionty $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$, namísto nich vznikají ionty $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ (které mají oproti původním hydrogenftalanovým iontům dvojnásobný elektrický náboj, a tedy přibližně dvojnásobnou molární vodivost), a navíc se v roztoku hromadí ionty Na^+ . Vodivost titrovaného roztoku tedy bude od počátku titrace narůstat. Za bodem ekvivalence již přidávaný NaOH nemá s čím reagovat, v roztoku se začnou hromadit ionty Na^+ a OH^- , a vzhledem k tomu, že ionty OH^- mají výrazně vyšší molární vodivost, než jakékoliv jiné anionty, začne za bodem ekvivalence vodivost titrovaného roztoku narůstat rychleji. Bod ekvivalence se pak na titrační křivce opět projeví jako zlom, tentokrát však obě větve titrační křivky spolu svírají tupý úhel (viz vzorová titrační křivka přiložená k pracovnímu návodu v laboratoři). Bod ekvivalence se pak rovněž určí jako průsečík obou přímkových částí titrační křivky.

Chemikálie a činidla:

odměrný roztok NaOH o koncentraci cca 0,5 mol/l
hydrogenftalan draselný, p.a. (primární standard)

Pracovní postup

1. Standardizace cca 0,5M NaOH na navážku hydrogenftalanu draselného

Vypočítá se velikost navážky hydrogenftalanu draselného odpovídající spotřebě přibližně 3 ml 0,5M roztoku hydroxidu sodného:

$$m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} = M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

kde:

- $m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$ - navážka primárního standardu hydrogenftalanu draselného [g],
- $M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$ - molární hmotnost hydrogenftalanu draselného [g/mol],
- c_{NaOH} - předpokládaná koncentrace hydroxidu sodného v odměrném roztoku [0,5 mol/l].
- V_{NaOH} - očekávaná spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného [$3 \cdot 10^{-3}$ l],

Naváží se na analytických vahách množství primárního standardu hydrogenftalanu draselného blízké vypočtené hodnotě. Navážka se kvantitativně převede do čisté 250ml kádinky, rozpustí se v přibližně 50 ml destilované vody a po jejím rozpuštění se objem roztoku v kádince upraví pomocí destilované vody na cca 200 ml. Do kádinky s roztokem se opatrně vloží čisté magnetické míchadélko a kádinka roztokem se postaví na míchadlo. Do roztoku se ponoří

důkladně opláchnutá měrná sonda konduktometru a pomocí stříčky se případně doplní destilovaná voda tak, aby i kruhové otvory na boční stěně sondy byly celé pod hladinou. Rozsah měření konduktometru je nutno před začátkem titrace přepnout na hodnotu **19,99 mS**. Zapne se konduktometr Zapne se míchání a po ustálení hodnoty na displeji konduktometru se zaznamená hodnota vodivosti na počátku titrace. Poté se přidává z byrety odměrný roztok NaOH po konstantních dávkách 0,25 ml a po každém přidavku se po ustálení zaznamená do tabulky k příslušné spotřebě naměřená hodnota vodivosti. Titrace se ukončí při dosažení spotřeby odměrného roztoku NaOH odpovídající přibližně dvojnásobku spotřeby v bodě ekvivalence. Po skončení titrace se měrná sonda konduktometru vyjme z titrovaného roztoku a důkladně se opláchne destilovanou vodou. V zakresleném grafu závislosti vodivosti titrovaného roztoku na spotřebě odměrného roztoku se oba přímkové úseky titrační křivky proloží přímkami a bod ekvivalence se určí jako jejich průsečík. Ze skutečné navážky hydrogenftalanu draselného a zjištěné spotřeby odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence se vypočte přesná koncentrace odměrného NaOH:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}}{M_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4} \cdot V_{\text{NaOH}}}$$

Standardizace se provede dvakrát vedle sebe a v další části úlohy se ve výpočtech použije průměrná koncentrace NaOH z obou stanovení.

2. Vlastní stanovení obsahu HCl ve vzorku

Zadaný roztok vzorku ve 100ml odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z takto upraveného vzorku se odpipetuje 20 ml do čisté 250ml kádinky, přidá se takové množství destilované vody, aby objem roztoku v kádince byl přibližně 200 ml. Do kádinky s roztokem se opatrně vloží čisté magnetické míchadélko a kádinka roztokem se postaví na míchadlo. Do roztoku se ponoří důkladně opláchnutá měrná sonda konduktometru a pomocí stříčky se případně doplní destilovaná voda tak, aby i kruhové otvory na boční stěně sondy byly celé pod hladinou. Měření vodivosti se opět bude provádět v rozsahu do **19,99 mS**. Zapne se míchání a po ustálení hodnoty na displeji konduktometru se zaznamená hodnota vodivosti na počátku titrace. Poté se přidává z byrety odměrný roztok NaOH po konstantních dávkách 0,25 ml a po každém přidavku se po ustálení zaznamená do tabulky k příslušné spotřebě naměřená hodnota vodivosti. Titrace se ukončí při dosažení spotřeby odměrného roztoku NaOH odpovídající přibližně dvojnásobku spotřeby v bodě ekvivalence. Sestrojí se graf závislosti vodivosti roztoku na spotřebě odměrného roztoku, oba přímkové úseky titrační křivky se proloží přímkami a bod ekvivalence se určí jako průsečík těchto dvou přímek. Titrace vzorku se rovněž provede dvakrát vedle sebe a zjištěné spotřeby v bodě ekvivalence se zprůměrují. Ze průměrné spotřeby odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence při titraci vzorku se vypočítá obsah HCl ve vzorku:

$$m_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot f$$

kde:

- m_{HCl} - obsah kyseliny chlorovodíkové ve vzorku [mg],
- M_{HCl} - molární hmotnost kyseliny chlorovodíkové [g/mol],
- c_{NaOH} - koncentrace odměrného roztoku NaOH, vypočtená v bodě 1 [mol/l],
- V_{NaOH} - průměrná spotřeba odměrného roztoku NaOH při titraci vzorku [ml],
- f - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

Výsledek analýzy se hlásí jako **mg** kyseliny chlorovodíkové v analyzovaném vzorku. Ke kontrole se rovněž předkládají všechny sestrojené konduktometrické titrační křivky!

Doplňkové příklady:

1. Vypočítejte teoretickou hodnotu měrné vodivosti destilované vody při 25° C, jestliže molární vodivost iontů H⁺ (při nekonečné zředění) je 349,82 S.cm².mol⁻¹, molární vodivost iontů OH⁻ je 198,6 S.cm².mol⁻¹ a iontový součin vody má hodnotu $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$.
2. Jaký hodnotu elektrického odporu bychom naměřili u roztoku, jehož měrná vodivost je 2.10⁻³ S/cm, použijeme-li vodivostní nádobku s elektrodami o rozměrech 10 x 10 mm vzdálených od sebe 5 mm?
3. V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty koncentrace a příslušné měrné elektrické vodivosti standardních roztoků KCl při teplotě 25 °C. Vypočítejte, jakou koncentraci má roztok KCl, jehož měrná vodivost při 25 °C je 42,67 mS/cm.

c_{KCl} [mol/l]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
γ [mS/cm]	12,88	25,27	37,30	48,98	60,32

4. Převed'te následující hodnoty měrné vodivosti na jednotky S/m.
a) **2,415 mS/m** b) **0,116 S/cm** c) **12,88 mS/cm** d) **152,1 μS/cm**
5. Vypočtete a popište, jak byste připravili 2 litry vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,5 mol/l.
6. Navážka 0,2521 g vzorku neznámé slabé kyseliny bylo titrováno 0,1005M NaOH. Spotřeba na indikátor fenolftalein činila 42,68 ml. Která z následujících kyselin je titrovanou neznámou slabou kyselinou?

Kyselina	Sumární vzorec	M_i, g/mol	Sytnost
Askorbová	C ₆ H ₈ O ₆	176,1	1
Malonová	C ₃ H ₄ O ₄	104,1	2
Jantarová	C ₄ H ₆ O ₄	118,1	2
Citrónová	C ₆ H ₈ O ₇	192,1	3