

Ćwiczenie nr B13

MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie przebiegu krzywych miareczkowania konduktometrycznego dla różnego typu układów (zawierających środki medyczne oraz preparaty chemii gospodarczej) i analiza ilościowa otrzymanych próbek.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Przewodność elektrolityczna właściwa i molowa elektrolitów, zależność od stężenia.
2. Metody wyznaczania przewodności.
3. Zastosowanie pomiarów przewodności roztworów elektrolitów do wyznaczania wielkości fizykochemicznych.
4. Miareczkowanie konduktometryczne:
 - mocny kwas – mocna zasada,
 - słaby kwas – mocna zasada,
 - słaby kwas – słaba zasada,
 - słaby kwas + mocny kwas – mocna zasada
 - sól + sól (reakcje wytrącania)

Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. E. Szyszko, *Instrumentalne metody optyczne*, PZWL, 1982.
4. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.
5. H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1976.

III. Część teoretyczna

Zdolność jonów roztworu elektrolitu do przewodzenia prądu możemy określać poprzez **przewodność elektrolityczną, przewodność elektrolityczną właściwą** lub **przewodność elektrolityczną molową**. **Przewodność elektrolityczna** G elektrolitu jest odwrotnością oporu elektrycznego (R) danego roztworu:

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Jednostką SI przewodności jest simens [S]; simens jest przewodnością elektryczną próbki o oporze 1Ω ; $S = \Omega^{-1}$.

Przewodność elektrolityczną właściwą κ roztworu elektrolitu definiuje się jako odwrotność oporu właściwego ρ ($\rho = (R \cdot S) / l$) próbki elektrolitu o przekroju S i długości l za pomocą relacji:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2)$$

Jednostką SI przewodności właściwej jest simens na metr [S/m].

Przewodność elektrolityczna właściwa jest związana z oporem poprzez stosunek $k = l/S$, który jest wielkością stałą zwaną stałą naczynka lub pojemnością oporową:

$$\kappa = \frac{k}{R} = k \cdot G \quad (3)$$

Pomiary przewodności i przewodności właściwej przeprowadza się w specjalnie skonstruowanych naczynkach z dwiema wbudowanymi elektrodami o powierzchni S , umieszczonymi w stałej odległości l . Wyznaczenie przewodności lub przewodności właściwej elektrolitów sprowadza się więc do pomiaru oporu danej próbki po uprzednim określeniu charakterystyki naczynka. Stała naczynka, równa stosunkowi odległości pomiędzy elektrodami do ich powierzchni, charakteryzuje wymiary słupa roztworu elektrolitu pomiędzy dwiema elektrodami. Wyznacza się ją mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym, którego przewodność właściwa została wyznaczona drogą pomiarów bezpośrednich:

$$k = \kappa \cdot R \quad (4)$$

Przewodność elektrolityczną właściwą κ dla badanego elektrolitu można następnie obliczyć z zależności:

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (5)$$

wykorzystując wyznaczoną wartość stałej naczynka k i zmierzone wartości oporu R .

Osobnym typem naczynek są sondy konduktometryczne współpracujące z konduktometrami nowego typu. Mają ściśle określoną, podaną przez producenta,

wartość pojemności oporowej. Pomiar z użyciem sondy przeprowadza się zanurzając ją w roztworze elektrolitu.

W przypadku elektrolitów do pomiarów oporu w zasadzie nie można stosować prądu stałego, gdyż powoduje to zmiany składu elektrolitu i zmiany powierzchni elektrod (polaryzacja elektrod). Przy zastosowaniu prądu zmiennego należy wyeliminować opory pozorne w obwodzie prądu.

Przewodność elektrolityczna właściwa jest zależna zarówno od stężenia jonów jak i od prędkości ich poruszania się w polu elektrycznym. Uwzględniając istnienie w roztworze elektrolitu zarówno jonów dodatnich jak i ujemnych możemy wyrazić przewodność właściwą za pomocą następującej relacji (zobacz także ćw. nr 30):

$$\kappa = F \cdot (c_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + c_- \cdot |z_-| \cdot u_-) = F \cdot c \cdot (\alpha_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + \alpha_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (6)$$

gdzie: F – stała Faradaya, c – stężenie molowe elektrolitu, c_+ i c_- – stężenia kationu i anionu, $c_+ = \alpha_+ \cdot c$, $c_- = \alpha_- \cdot c$, z_+ i z_- – wartościowości kationu i anionu, u_+ i u_- – ruchliwości kationu i anionu [$\text{m}^2/(\text{V s})$], α – stopień dysocjacji.

Z warunku elektroobojętności:

$$\alpha_+ \cdot z_+ = \alpha_- \cdot |z_-|$$

$$\kappa = F \cdot c \cdot \alpha_+ \cdot z_+ \cdot (u_+ + u_-) = F \cdot c \cdot \alpha_- \cdot |z_-| \cdot (u_+ + u_-) \quad (7)$$

gdzie: c_+ i c_- – stężenia kationu i anionu, $c_+ = \alpha_+ \cdot c$, $c_- = \alpha_- \cdot c$.

Uwaga: w przypadku jonów ujemnych nie uwzględnia się ich znaków.

Wyznaczenie przewodności właściwej elektrolitów sprowadza się do pomiaru oporu właściwego danej próbki przy zastosowaniu wykalibrowanych naczynek. Dla danego naczynka stosunek l/S jest wielkością stałą zwaną stałą naczynka lub pojemnością oporową. Wyznacza się ją mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym, którego przewodność właściwa została wyznaczona drogą pomiarów bezpośrednich. W przypadku elektrolitów do pomiarów oporu w zasadzie nie można stosować prądu stałego, gdyż powoduje to zmiany składu elektrolitu i powierzchni elektrod (polaryzacja elektrod). Przy zastosowaniu prądu zmiennego należy wyeliminować opory pozorne w obwodzie prądu.

Krzywe zależności przewodności właściwej od stężenia elektrolitu mają charakterystyczny przebieg. W obszarze niskich stężeń obserwuje się wzrost przewodności właściwej związany z przyrostem liczby jonów w jednostce objętości roztworu wraz ze wzrostem stężenia. W obszarze wyższych stężeń wzrost oddziaływań między jonami, zmniejszający ich ruchliwość, oraz zmniejszenie stopnia dysocjacji prowadzi do obniżenia wzrostu lub nawet do spadku przewodności właściwej.

Do analizy właściwości przewodników elektrolitycznych stosuje się też pojęcie **przewodności molowej**:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (8)$$

którą definiuje się jako przewodność elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwiema elektrodami odległymi o 1m o powierzchni przekroju S takiej, by zmieściła się pomiędzy nimi objętość roztworu zawierającego 1 mol elektrolitu. Jednostką SI przewodności molowej jest $[S \cdot m^2 / mol]$. Przewodność molowa charakteryzuje, więc zdolność 1 mola elektrolitu do przewodzenia prądu elektrycznego.

Przewodność molowa przy danym stężeniu jest proporcjonalna do stopnia dysocjacji i odpowiadającej temu stężeniu sumy ruchliwości jonowych:

$$\Lambda_m = F \cdot \alpha_- \cdot |z_-| (u_+ \cdot u_-) = F \cdot \alpha_+ \cdot z_+ (u_+ \cdot u_-) \quad (9)$$

$$\Lambda_m = \alpha_- \cdot |z_-| \lambda_- + \alpha_+ \cdot z_+ \cdot \lambda_+ \quad (10)$$

gdzie: $\lambda_+ = F \cdot u_+$ i $\lambda_- = F \cdot u_-$ – molowe przewodności anionu i kationu.

Wielkości te zależą od stężenia roztworu i w pewnym stopniu od rodzaju drugiego jonu. Wielkości przewodności molowych jonów są na ogół zbliżone, co świadczy o podobieństwie ich ruchliwości, niezależnie od budowy i wartościowości. Znacznie większą przewodność wykazują jony H^+ i OH^- , co jest związane z innym mechanizmem ich poruszania się w roztworze.

Krzywe zależności przewodności molowej od stężenia wykazują odmienny przebieg dla elektrolitów mocnych i słabych. W obszarze niskich stężeń dla obu grup elektrolitów obserwuje się monotoniczny spadek przewodności molowej ze stężeniem, jednak jest on znacznie szybszy dla elektrolitów słabych. W przypadku tych elektrolitów wartość przewodności spada do niskich wartości już w roztworach średnio stężonych. Tłumaczy się to zmniejszaniem stopnia dysocjacji ze wzrostem stężenia. Wpływ wzrostu stężenia roztworów silnych elektrolitów na spadek wartości przewodności jest znacznie słabszy. W obszarze wysokich stężeń wartość przewodności dla tego typu elektrolitów pozostaje na znaczącym poziomie, ze względu na to, że mocne elektrolity są w roztworze praktycznie całkowicie zdysocjowane.

Pomiary przewodnictwa roztworów elektrolitów są stosowane do wyznaczania różnych wielkości fizykochemicznych oraz do celów analitycznych.

III. 1. Wyznaczanie stopnia i stałej równowagi reakcji dysocjacji

Według Arrheniusa stopień dysocjacji elektrolitu zgodnie z prawem działania mas zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Zakładał on, że zależność przewodności od stężenia wywołana jest jedynie zmianą stopnia dysocjacji i zaproponował metodę wyznaczania stopnia dysocjacji opartą o następującą zależność pomiędzy przewodnością molową w roztworze o danym stężeniu (Λ_m) i w roztworze nieskończenie rozcieńczonym (Λ_m^0) a stopniem dysocjacji (α):

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad (11)$$

Zależność tę oparto na założeniu, że ruchliwości jonów są niezależne od stężenia.

Stosując prawo działania mas do reakcji dysocjacji słabego kwasu $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ Ostwald zdefiniował stałą równowagi, którą można zapisać następująco:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (12)$$

Przyjmując postulat Arrheniusa otrzymamy **prawo rozcieńczeń Ostwalda**:

$$K = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \quad (13)$$

Równanie (12) często jest również znane jako prawo rozcieńczeń Ostwalda.

Zależność (13) to najprostsza doświadczalna metoda wyznaczania stałych równowagi reakcji dysocjacji. Pozwala ona na sprawdzenie słuszności założeń klasycznej teorii dysocjacji elektrolitycznej. Według tej teorii wyrażenie (13) powinno być niezależne od stężenia. U podstaw prawa rozcieńczeń Ostwalda leży założenie o niezależności ruchliwości jonów od stężenia oraz założenie o słuszności opisu równowag jonowych za pomocą prawa działania mas.

III. 2. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności

Prawo iloczynu rozpuszczalności mówi o stałości iloczynu stężeń jonów w roztworze nasyconym soli trudno rozpuszczalnej. Dla soli jednowartościowych dysocjujących całkowicie, możemy napisać:

$$[M^+][X^-] = L_{MX} = \text{const} \cong c_r^2 \quad (14)$$

gdzie c_r – stężenie roztworu nasyconego.

Stężenie roztworu nasyconego można wyznaczyć z pomiarów przewodności właściwej. Przewodność właściwą nasyconego roztworu soli trudno rozpuszczalnej, ze względu na niskie stężenie, możemy wyrazić następującą zależnością:

$$\kappa = c_r \cdot (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (15)$$

Stąd:

$$L = \left(\frac{\kappa}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right)^2 \quad (16)$$

Wartość przewodności właściwej w równaniach (15) i (16) to wartość przewodności właściwej nasyconego roztworu soli w wodzie (κ_{MX}) pomniejszona o wartość przewodności właściwej wody użytej do rozpuszczenia soli (κ_{H_2O}):

$$\kappa = \kappa_{MX} - \kappa_{H_2O} \quad (17)$$

Metodę tę można zastosować do wyznaczania iloczynu rozpuszczalności soli niezbyt trudnorozpuszczalnych, gdyż przy małych wartościach różnicy ($\kappa_{MX} - \kappa_{H_2O}$) błąd oznaczenia staje się zbyt duży.

III.3. Wyznaczanie iloczynu jonowego wody

Iloczyn jonowy wody można wyznaczyć również przez pomiar jej przewodności właściwej:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = c_{H_3O^+} c_{OH^-} \cdot \gamma^2 \cong c_{H_3O^+}^2 \cong \left(\frac{\kappa_{H_2O}}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0} \right)^2 \quad (18)$$

gdzie $a_{H_3O^+}$, a_{OH^-} – aktywności jonu hydroniowego i hydroksylowego.

Do pomiarów iloczynu jonowego wody należy używać wody o bardzo wysokim stopniu czystości, gdyż obecność innych jonów zmienia znacząco wartość przewodności.

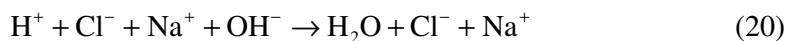
III. 4. Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne jest metodą analityczną opartą na badaniu zmian przewodności elektrolitu w miarę dodawania odczynnika miareczkującego do wyznaczania punktu równoważnikowego. Zmiany przewodności elektrolitu związane są ze zmianami stężenia jonów w roztworze lub zastępowaniem ich jonami o innej ruchliwości.

Rozważmy proces miareczkowania roztworu mocnego kwasu (HCl o stężeniu c_{HCl}) za pomocą mocnej zasady (NaOH o stężeniu c_{NaOH}). Przewodność właściwa wyjściowego roztworu HCl wynosi:

$$\kappa_0 = F \cdot c_{HCl} (u_{H^+} + u_{Cl^-}) \quad (19)$$

Po dodaniu NaOH w roztworze przebiega reakcja zastępowania jonów H^+ jonami Na^+ :



co powoduje zmianę przewodności właściwej roztworu:

$$\kappa = F \cdot u_{Cl^-} \cdot c_{HCl} + F \cdot u_{H^+} \left(c_{HCl} - \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl}} c_{NaOH} \right) + F \cdot u_{Na^+} \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl}} c_{NaOH} \quad (21)$$

gdzie: V_{HCl} – objętość wyjściowego roztworu kwasu, V_{NaOH} – objętość dodanego roztworu zasady.

Z równań (19) i (21) otrzymamy:

$$\kappa = \kappa_0 + F \cdot (u_{Na^+} - u_{H^+}) \frac{V_{NaOH}}{V_{HCl}} c_{NaOH} \quad (22)$$

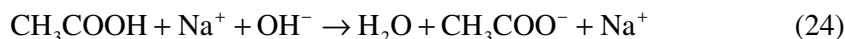
Powyższe zależności pozostają słuszne, gdy objętość roztworu nie zmienia się znacząco w trakcie miareczkowania. W praktyce można to zrealizować stosując znacznie wyższe stężenia titranta niżeli roztworu miareczkowanego.

Z zależności (22) można wnioskować, że przewodność właściwa roztworu mocnego kwasu miareczkowanego silną zasadą zmienia się liniowo w miarę dodawania kolejnych porcji titranta. Spadek przewodności w analizowanym układzie wynika z mniejszej ruchliwości jonów Na^+ w porównaniu z jonami H^+ . Po osiągnięciu punktu równoważnikowego przewodność zaczyna liniowo rosnać, ale wzrost ten jest słabszy, niżeli spadek w pierwszym etapie miareczkowania. O przewodności analizowanego roztworu elektrolitu decyduje teraz obecność jonów Na^+ , Cl^- i OH^- . Możemy, więc zapisać:

$$\begin{aligned} \kappa &= F \cdot u_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{HCl}} + F \cdot u_{\text{OH}^-} \left(\frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} c_{\text{NaOH}} - c_{\text{HCl}} \right) + F \cdot u_{\text{Na}^+} \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} c_{\text{NaOH}} = \\ &= F(u_{\text{Cl}^-} - u_{\text{OH}^-}) \cdot c_{\text{HCl}} + F(u_{\text{Na}^+} + u_{\text{OH}^-}) \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} c_{\text{NaOH}} \end{aligned} \quad (23)$$

Przewodność właściwa roztworu jest dalej liniową funkcją objętości dodawanego roztworu titranta, ale współczynnik kierunkowy prostej jest inny, gdyż $(u_{\text{H}^+} - u_{\text{Na}^+}) > (u_{\text{Na}^+} + u_{\text{OH}^-})$.

W przypadku miareczkowania roztworu słabego kwasu (CH_3COOH o stężeniu $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) za pomocą mocnej zasady (NaOH o stężeniu c_{NaOH}) początkowo obserwuje się niewielką przewodność właściwą roztworu wyjściowego CH_3COOH , ze względu na niski stopień jego dysocjacji. Po dodaniu NaOH w roztworze pojawia się równoważna liczba jonów octanowych:



O wielkości przewodnictwa decyduje teraz stężenie jonów Na^+ i CH_3COO^- :

$$\kappa = F \cdot (u_{\text{Na}^+} + u_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} c_{\text{NaOH}} \quad (25)$$

Przewodność roztworu jest wprost proporcjonalna do objętości dodanego titranta.

Po osiągnięciu punktu równoważnikowego przewodność dalej rośnie liniowo, ale wzrost ten jest silniejszy, niżeli obserwowany w pierwszym etapie miareczkowania. O przewodności analizowanego roztworu elektrolitu decyduje teraz obecność jonów Na^+ , CH_3COO^- i OH^- . Możemy, więc zapisać:

$$\kappa = F \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} (u_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - u_{\text{OH}^-}) + F(u_{\text{Na}^+} + u_{\text{OH}^-}) \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} c_{\text{NaOH}} \quad (26)$$

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- konduktometr cyfrowy CPC-505,
- sonda pomiarowa,
- sonda temperaturowa
- mieszadło magnetyczne,
- biureta 25 cm³,
- pipety miarowe 10 cm³,
- zlewka o poj. 100 cm³,
- tryskawka.
- kolba miarowa 50 cm³,
- kolba miarowa 25 cm³,
- moździerz

2. Odczynniki:

- 0,1 M roztwór NaOH,
- 0,1 M roztwór HCl,
- 0,1 M roztwór CH₃COOH,
- 0,1 M roztwór NH₄OH,
- witamina C w formie proszku,
- płyn do mycia szyb

B. Włączenie miernika

Włączyć konduktometr do sieci i załączyć zasilanie przyrządu przyciskiem **on/off**.

C. Miareczkowanie konduktometryczne badanych układów

Przeprowadzić miareczkowanie konduktometryczne następujących układów:

- miareczkowanie witaminy C za pomocą NH₄OH
- miareczkowanie witaminy C za pomocą NaOH
- miareczkowanie płynu do mycia szyb za pomocą CH₃COOH
- miareczkowanie płynu do mycia szyb za pomocą HCl

1. Przygotowanie próbek

- Odważyć 400 mg witaminy C. Proszek przenieść do kolbki miarowej o poj. 50 cm³, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Do zlewki odmierzyć 25 cm³ roztworu używając pipety lub kolbki miarowej. 25 cm³

roztworu wykorzystać do miareczkowania 0,1M roztworem NH_4OH , pozostałe 25 cm^3 do miareczkowania 0,1M roztworem NaOH .

- 10 cm^3 płynu do mycia szyb pobrać pipetą i przenieść do zlewki, w której będzie przeprowadzane miareczkowanie.

Próbkę roztworu podaną przez osobę prowadzącą ćwiczenia rozcieńczyć wodą destylowaną do odpowiedniej objętości zależnej od pojemności naczynka. Ustawić naczynko na płycie mieszadła magnetycznego, umieścić w nim mieszadło, włączyć zasilanie mieszadła i dobrać obroty silnika.

Pomiar konduktancji z kompensacją temperatury – opłukaną i osuszoną sondę pomiarową oraz czujnik temperatury zanurzyć w roztworze tak, aby odległość elektrod od ścianek naczynia była większa niż 2 cm. Przed pomiarem czujnik powinien być zanurzony w roztworze przez kilka minut. Następnie wcisnąć klawisz **cond**. Odczekać do ustabilizowania się wartości na wyświetlaczu z lewej strony i odczytać wynik. Wynik pomiaru stanowi konduktancję roztworu w jego aktualnej temperaturze.

Biuretę napełnić roztworem miareczkującym. Do badanego roztworu dodawać niewielkimi porcjami ($0,5 \text{ cm}^3$) roztwór miareczkujący. Po dodaniu każdej porcji odczekać chwilę i odczytać wartość przewodności roztworu. Po osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania pomiar prowadzić aż do uzyskania nieznacznej zmiany przewodności. Po zakończeniu pomiaru naczynko i sondę przepłukać wodą destylowaną.

D. Przedstawienie wyników pomiarów

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 1.

Tabela 1. Miareczkowanie konduktometryczne.

Witamina C/ NH_4OH		Witamina C/ NaOH		Płyn do mycia/ CH_3COOH		Płyn do mycia/ HCl	
V [cm^3]	R^{-1} [mS]	V [cm^3]	R^{-1} [mS]	V [cm^3]	R^{-1} [mS]	V [cm^3]	R^{-1} [mS]
0							
0,5							
1,0							
.							

E. Opracowanie wyników

1. Sporządzić wykresy zależności przewodności od objętości dodawanego odczynnika miareczkującego $R^{-1} = f(V)$ dla każdego badanego układu i wyznaczyć punkty równoważnikowe.
2. Obliczyć zawartość substancji miareczkowanej.

W przypadku miareczkowania witaminy C, zsumować uzyskane wartości i porównać z masą przygotowanej próbki.

W przypadku miareczkowania płynu do mycia naczyń zastanowić się nad tym, jaka substancja mogła być składnikiem płynu uwzględniając: typ przeprowadzonego miareczkowania, kształt krzywych miareczkowania (elektrolit słaby czy mocny). Obliczyć masy analizowanego składnika w obu próbkach i wyliczyć wartość średnią. Obliczyć zawartość analizowanego składnika w 1 opakowaniu płynu o poj. 750 cm^3 .