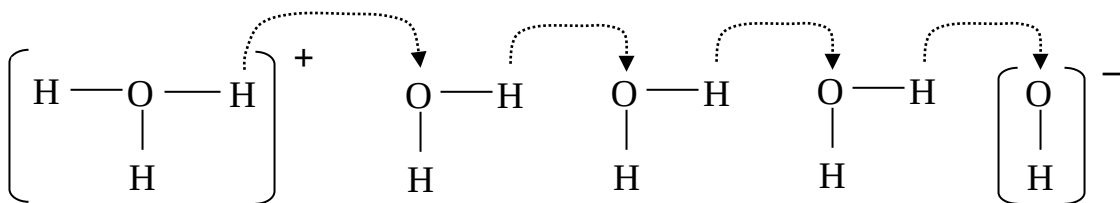


MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

Miareczkowanie konduktometryczne jest metodą, w której pomiary zmian przewodnictwa roztworu w trakcie miareczkowania wykorzystywane są do wyznaczania punktu końcowego miareczkowania. Metoda miareczkowania konduktometrycznego może być stosowana wówczas, gdy zmiana sumy przewodnictw równoważnikowych jonów substancji miareczkowanej i jonów powstających w wyniku stechiometrycznej reakcji chemicznej z titrantem jest różna od zmian przewodnictwa roztworu, wynikających z dodatku nadmiaru titranta.

Miareczkowanie konduktometryczne jest szczególnie przydatne do określenia punktu końcowego w miareczkowaniu kwasowo-zasadowym, ponieważ jony wodorowe i wodorotlenowe odznaczają się kilkakrotnie wyższym przewodnictwem równoważnikowym od wszystkich pozostałych jonów. W temperaturze 298 K $\lambda_{H_3O^+}^0 = 349,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$), a $\lambda_{OH^-}^0 = 198,6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$), natomiast graniczne przewodnictwo równoważnikowe innych jonów (λ_i^0) nie przekracza wartości $80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} = z_{+(-)} \cdot \nu_{+(-)} \cdot 80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Anormalnie wysokie graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonów H_3O^+ i OH^- można wytłumaczyć tym, że przepływ prądu przez roztwory elektrolitów zawierających te jony polega nie tylko na ich normalnej migracji w kierunku odpowiednich elektrod, lecz również na wymianie protonu między sąsiadującymi z sobą cząsteczkami wody (rys. 1). Jest to tzw. "protonowy" mechanizm przewodzenia prądu przez jony wodorowe i wodorotlenowe.



Rys. 1. Schemat mechanizmu przewodzenia prądu przez jony H_3O^+ i OH^-

W prostej reakcji miareczkowania kwasu solnego o stężeniu c_a zasadą sodową o stężeniu c_b



przewodnictwo roztworu $L = 1/R$, przed punktem końcowym miareczkowania, określa równanie:

$$L = \frac{1}{k} (c_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + c_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+}) \quad (2)$$

gdzie k jest stałą naczynka.

Stężenia poszczególnych jonów w roztworze miareczkowanym, o objętości początkowej kwasu V_a , po dodaniu zasady o objętości V_b , wynoszą odpowiednio:

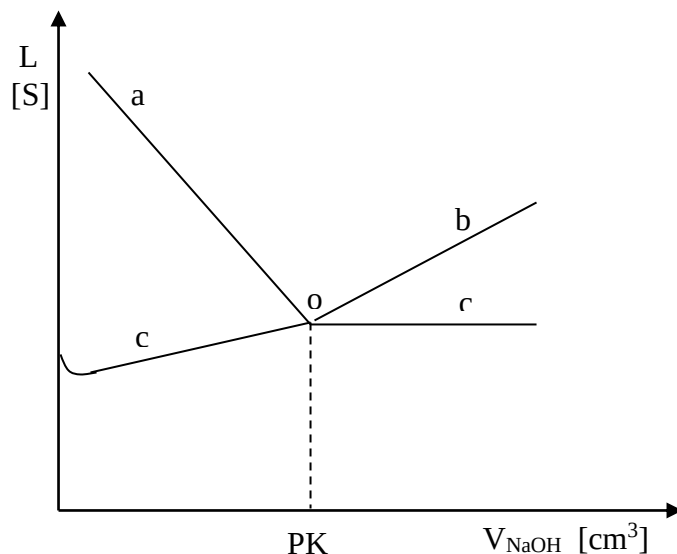
$$c_{\text{H}^+} = \frac{c_a V_a - c_b V_b}{V_a + V_b}, \quad c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b}, \quad c_{\text{Na}^+} = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b} \quad (3)$$

Podstawiając równania na stężenia poszczególnych jonów (3) do równania (2) otrzymamy

$$L = \frac{1}{k(V_a + V_b)} [c_a V_a (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + c_b V_b (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+})] \quad (4)$$

Jeżeli stężenie zasady jest 10 do 100 razy większe od stężenia kwasu ($c_b \gg c_a$), oraz objętość początkowa kwasu jest dużo większa od objętości dodanej zasady ($V_a \gg V_b$), to w przybliżeniu, można przyjąć stałość siły jonowej roztworu miareczkowanego, a w związku z tym stałość przewodnictw równoważnikowych wszystkich jonów. Ponieważ λ_{H^+} jest dużo większe od λ_{Na^+} , to z równania (4) wynika, że przewodnictwo roztworu L będzie maleć ze wzrostem objętości zasady aż do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania. Po przekroczeniu tego punktu dalsze ilości NaOH powodują wzrost sumarycznego stężenia jonów w roztworze, a przede wszystkim wzrost stężenia wolnych jonów wodorotlenowych, powodujących silny wzrost przewodnictwa roztworu.

Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie cztery możliwe układy występujące przy miareczkowaniu kwasu zasadą, związane z mocą miareczkowanego kwasu i mocą miareczkującej zasady.



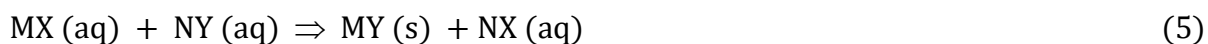
Rys. 2. Krzywe miareczkowania konduktometrycznego dla reakcji zobojętniania:

- aob* – miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą,
- aod* – miareczkowanie mocnego kwasu słabą zasadą,
- cob* – miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą,
- cod* – miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą.

Podczas miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą przewodnictwo roztworu rośnie do punktu końcowego miareczkowania, ponieważ słabo zdysocjowany kwas jest zastępowany przez powstającą w reakcji, całkowicie zdysocjowaną sól. Wzrost przewodnictwa jest jednak znacznie mniejszy niż po punkcie końcowym, gdzie pojawiają się bardziej ruchliwe jony OH^- .

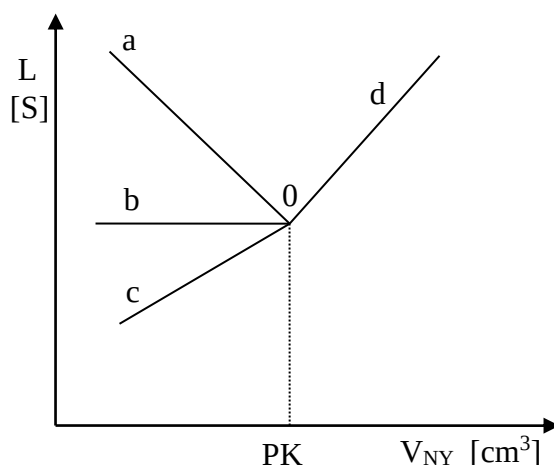
Jeżeli miareczkujemy mocny lub słaby kwas słabą zasadą, to przed osiągnięciem punktu końcowego, przebieg zmian przewodnictwa jest taki sam, jak we wcześniej opisanych przypadkach, natomiast po punkcie końcowym, przewodnictwo roztworu jest prawie stałe i wynika ono głównie ze stężenia powstałej w reakcji zobojętnienia, całkowicie zdysocjowanej soli.

Miareczkowanie konduktometryczne często bywa też wykorzystywane dla reakcji strąceniowych, przebiegających według schematu



Przebieg zmian przewodnictwa roztworu w zależności od objętości dodawanego roztworu NY, zależy od względnych wartości przewodnictw równoważnikowych obu kationów (M^+ i N^+).

Trzy możliwe typy krzywych strąceniowego miareczkowania konduktometrycznego przedstawiono schematycznie na rysunku 3.



Rys. 3. Krzywe miareczkowania konduktometrycznego dla reakcji stącania
 $aod - \lambda_{M^+} > \lambda_{N^+}$, $bod - \lambda_{M^+} = \lambda_{N^+}$, $cod - \lambda_{M^+} < \lambda_{N^+}$

Metodę konduktometryczną można także wykorzystać w miareczkowaniu kompleksometrycznym oraz w szczególnych przypadkach, do miareczkowania roztworów niektórych soli przy pomocy mocnych kwasów lub zasad.

Miareczkowanie konduktometryczne prowadzi się w otwartych naczyniach przy ciągłym mieszaniu roztworu miareczkowanego. Titrant jest z reguły 10 do 100 razy bardziej stężony od roztworu miareczkowanego, dzięki czemu otrzymuje się liniowe wykresy zależności przewodnictwa od objętości dodanego titranta. W zasadzie do oznaczenia stężenia substancji miareczkowanej tą metodą, wystarczą tylko po dwa odczyty przewodnictwa z każdej strony punktu końcowego. Możliwość ekstrapolacji prostych do punktu końcowego miareczkowania pozwala uniknąć błędów oznaczenia wynikających z niekompletnego przebiegu reakcji miareczkowania. Metodę tę stosuje się z powodzeniem w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych, barwnych i mętnych. Służy ona między innymi do oznaczania zawartości kwasu w olejach technicznych, winie, piwie itp. Głównym ograniczeniem miareczkowania konduktometrycznego jest jego niska dokładność w układach zawierających duże ilości innych

elektrolitów, ponieważ w takich przypadkach zmiany przewodnictwa roztworu podczas miareczkowania są relatywnie małe i punkt końcowy nie jest wyraźny.

Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie przewodnictwa roztworów, rodzaje przewodnictwa, jednostki.
2. Konduktometryczne metody analityczne.
3. Krzywe miareczkowań kwasowo - zasadowych i strąceniowych.
4. Zastosowania konduktometrii.

Aparatura

Konduktometr, elektrody i naczynko, szkło laboratoryjne.

Odczynniki

0,01 M HCl, 0,01 M CH₃COOH, 0,01 M NH₄Cl lub NH₄NO₃, 0,005 M Cu(NO₃)₂, 0,5 M NaOH.

Wykonanie ćwiczenia

1. Zestawić układ do miareczkowania.
2. Do zlewki o pojemności 150 cm³, odmierzyć pipetą 100 cm³ 0,01 M HCl.
3. Włożyć do roztworu elektrody konduktometru i włączyć przyrząd. **Uwaga: jeżeli konduktometr ma manualny wybór zakresów pomiarowych to zawsze włączenie przyrządu powinno nastąpić przy maksymalnym zakresie.** Dobrać odpowiedni zakres pomiarowy i odczytać wartość przewodnictwa (w simensach). Obecnie, większość konduktometrów posiada automatyczną zmianę zakresów i wynik pomiaru podawany jest w odpowiedniej jednostce.
4. Dodawać z biurety po 0,2 cm³ 0,5 M roztworu NaOH notując po każdej dodanej porcji zasady wartość przewodnictwa roztworu. Miareczkowanie zakończyć po dodaniu 4 cm³ zasady.

5. Wykonać analogiczne pomiary dla kwasu octowego, mieszaniny kwasu octowego i solnego ($50 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH} + 50 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$), azotanu miedziowego, chlorku lub azotanu amonowego. Podczas miareczkowania kwasu octowego, dozować początkowo titrant porcjami o objętości $0,1 \text{ cm}^3$ (do sumarycznej objętości $0,4 \text{ cm}^3$).

Opracowanie wyników

1. Narysować wykresy krzywych miareczkowania, umieszczając na osi rzędnych wartości przewodnictw L , a na osi odciętych objętość dodawanej zasady.
2. Obliczyć dokładne stężenia roztworów miareczkowanych.

Dyskusja wyników

1. Dla każdego miareczkowania zapisać przebiegające reakcje chemiczne.
2. Zinterpretować przebiegi poszczególnych krzywych.
3. Podać warunki jakie powinny być spełnione aby można było przeprowadzić oznaczenia stężenia metodą miareczkowania konduktometrycznego. Jakie są zalety i wady tej metody w stosunku do miareczkowania potencjometrycznego.