

MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

Ogniwo konduktometryczne i stała ogniwa

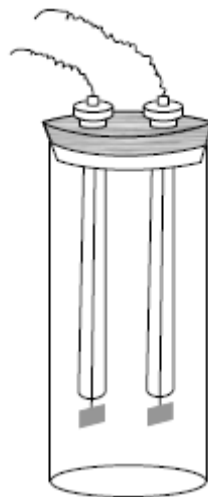
Ogniwo konduktometryczne składa się z dwóch elektrod platynowych pokrytych tzw. czernią platynową (drobno rozdrobnioną platyną). Elektrody są ustawione równoległe względem siebie i szczelnie zatopione w szklanej rurce.

Cienka warstwa czerni platynowej na powierzchni elektrod zmniejsza błędy pomiarowe wynikające z polaryzacji elektrod oraz niedoskonałości przepływu prądu przez roztwór.

Odległość pomiędzy elektrodami zależy od przewodnictwa badanego roztworu.

- W przypadku roztworów o dużym przewodnictwie elektrody umieszcza się w większej odległości od siebie.
- W przypadku roztworów o małym przewodnictwie odległość między elektrodami jest mniejsza.

Elektrody są zamocowane w sposób trwały, tak aby ich położenie, a tym samym odległość między nimi, nie ulegały zmianie podczas wykonywania pomiarów. Schemat takiego układu przedstawiono na Rys. 1



Rysunek 1. Ogniwo konduktometryczne.

Stała ogniwa

Stosunek odległości między elektrodami do powierzchni przekroju elektrody nazywa się

stałą ogniwa.

Stała ogniwa jest wielkością charakterystyczną dla danego ogniwa konduktometrycznego i może różnić się dla różnych ogniw pomiarowych. W praktyce nie jest możliwe dokładne zmierzenie powierzchni elektrod ani odległości pomiędzy nimi w typowych ogniwach konduktometrycznych. Z tego powodu stałą ogniwa wyznacza się doświadczalnie przy użyciu roztworu wzorcowego o znanym przewodnictwie właściwym.

W tym celu korzysta się z wartości przewodnictwa właściwego podanych w literaturze dla danego roztworu i wyznacza jego przewodność w badanym ogniwie.

Z definicji:

$$\text{Przewodność zmierzona} = \frac{\text{Przewodnictwo właściwe}}{\text{Stała ogniwa}}$$

$$\text{Stała ogniwa} = \frac{\text{Przewodnictwo właściwe}}{\text{Przewodność zmierzona}}$$

Stałą ogniwa można więc zdefiniować jako stosunek przewodnictwa właściwego roztworu (κ) do jego przewodności zmierzonej w danym ogniwie.

Jednostką stałej ogniwa jest cm^{-1} , natomiast w układzie SI stosuje się jednostkę m^{-1} .

Przewodnictwo właściwe

Przewodnictwo właściwe (κ) jest przewodnością roztworu mierzoną w ogniwie, w którym:

- powierzchnia każdej elektrody wynosi 1 cm^2 ,
- odległość pomiędzy elektrodami wynosi 1 cm .

Jednostką przewodnictwa właściwego jest: $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ lub $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

gdzie: S (siemens) jest jednostką przewodności elektrycznej.

Przewodnictwo właściwe można również zdefiniować jako przewodność jednostkowej objętości roztworu

Woda konduktometryczna

Do dokładnych pomiarów przewodnictwa stosuje się specjalnie oczyszczoną wodę, nazywaną wodą konduktometryczną lub wodą dejonizowaną, której przewodnictwo właściwe wynosi około $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nie stosuje się w tym celu zwykłej wody destylowanej.

Taką wodę można otrzymać w laboratorium poprzez:

- ponowną destylację wody destylowanej po dodaniu nadmanganianu potasu oraz wodorotlenku potasu w aparaturze destylacyjnej ze szkła Pyrex,
- oczyszczanie przy użyciu żywic jonowymiennych.

Otrzymaną wodę należy przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach ze szkła Pyrex. Wszystkie roztwory używane do pomiarów przewodnictwa powinny być przygotowywane wyłącznie z użyciem takiej wody.

Do wyznaczania stałej ogniwa stosuje się zazwyczaj roztwory wzorcowe chlorku potasu (KCl), dla których wartości przewodnictwa właściwego są dobrze znane i podane w literaturze.

Wpływ rozcieńczenia na przewodnictwo elektrolitów

Zarówno przewodnictwo właściwe (κ), jak i przewodnictwo równoważnikowe (Λ) zmieniają się wraz z rozcieńczeniem roztworu. Przewodnictwo właściwe maleje wraz z rozcieńczaniem, ponieważ zmniejsza się liczba jonów przypadających na jednostkę objętości roztworu. Natomiast przewodnictwo równoważnikowe rośnie wraz z rozcieńczeniem, gdyż wzrasta efektywna liczba jonów uczestniczących w przewodzeniu prądu. Zwiększenie objętości roztworu podczas rozcieńczania w większym stopniu kompensuje spadek przewodnictwa właściwego. Przy bardzo dużym rozcieńczeniu osiągnana jest wartość graniczna, zwana przewodnictwem równoważnikowym przy nieskończonym rozcieńczeniu, oznaczana symbolem Λ_0 lub Λ_∞ .

Równanie Debye'a-Hückla-Onsagera

Dla rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia opisuje równanie Debye'a-Hückla-Onsagera:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (a + b\Lambda_0)\sqrt{C}$$

gdzie: Λ_c - przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu przy stężeniu C , Λ_0 - przewodnictwo

równoważnikowe przy nieskończonym rozcieńczeniu, a i b - stałe charakterystyczne dla danego elektrolitu, C - stężenie elektrolitu (wyrażone zwykle w normalności).

Przewodnictwo równoważnikowe można obliczyć z zależności:

$$\Lambda_C = \kappa \cdot \frac{1000}{C}$$

gdzie: κ - przewodnictwo właściwe roztworu, C - stężenie elektrolitu.

Jeżeli wartości Λ_C przedstawimy na wykresie w funkcji \sqrt{C} , otrzymamy linię prostą o ujemnym nachyleniu. Po ekstrapolacji tej prostej do przecięcia z osią y otrzymuje się wartość Λ_0 dla mocnego elektrolitu. Oznacza to, że mocne elektrolity spełniają równanie Debye'a-Hückla-Onsagera.

Elektrolity słabe nie spełniają równania Debye'a-Hückla-Onsagera. W ich przypadku przewodnictwo równoważnikowe rośnie wraz z rozcieńczeniem znacznie szybciej niż dla elektrolitów mocnych. Wykres zależności przewodnictwa równoważnikowego od stężenia nie daje linii prostej i jest niemal równoległy do osi y, dlatego nie można go ekstrapolować do nieskończonego rozcieńczenia w celu wyznaczenia Λ_0 .

Czynniki wpływające na przewodnictwo równoważnikowe

Przewodnictwo równoważnikowe zależy od dwóch głównych czynników:

- liczby jonów obecnych w roztworze,
- ruchliwości jonów.

W przypadku elektrolitów mocnych liczba jonów pozostaje praktycznie stała w całym zakresie stężeń, ponieważ elektrolity te są prawie całkowicie zdysocjowane. Dlatego głównym czynnikiem wpływającym na przewodnictwo jest ruchliwość jonów. Wraz z rozcieńczaniem maleją oddziaływania elektrostatyczne między jonami, co powoduje wzrost ich ruchliwości. W efekcie przewodnictwo równoważnikowe stopniowo wzrasta.

W przypadku elektrolitów słabych wraz z rozcieńczaniem zwiększa się nie tylko ruchliwość jonów, lecz również stopień dysocjacji elektrolitu. Przy dużych stężeniach stopień dysocjacji jest niewielki, natomiast rośnie on wraz z rozcieńczeniem.

Dlatego przy dużych rozcieńczeniach działają jednocześnie oba czynniki:

- wzrost ruchliwości jonów,

- wzrost liczby jonów w roztworze.

Powoduje to gwałtowny wzrost przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów słabych przy dużych rozcieńczeniach.

Kwas octowy jest elektrolitem słabym. Elektrolity słabe ulegają w roztworze jedynie częściowej dysocjacji jonowej. W związku z tym dla takich elektrolitów stałą dysocjacji K można wyrazić za pomocą prawa rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

gdzie: C - molowe stężenie elektrolitu, α - stopień dysocjacji elektrolitu.

Równanie to można również zapisać w postaci:

$$\frac{K}{C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Stopień dysocjacji α można wyznaczyć z zależności:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

gdzie: Λ_c - przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu przy danym stężeniu, Λ_0 - przewodnictwo równoważnikowe przy nieskończonym rozcieńczeniu.

Wartość Λ_0 dla słabych elektrolitów nie może być wyznaczona metodą ekstrapolacji wykresu. W takich przypadkach korzysta się z prawa niezależnej migracji jonów Kohlrauscha, które umożliwia obliczenie przewodnictwa równoważnikowego przy nieskończonym rozcieńczeniu na podstawie odpowiednich danych dla elektrolitów mocnych.

Prawo niezależnej migracji jonów Kohlrauscha opisuje zachowanie elektrolitów w bardzo rozcieńczonych roztworach. Mówi ono, że przy nieskończonym rozcieńczeniu każdy jon przewodzi prąd niezależnie od innych jonów. Oznacza to, że oddziaływania elektrostatyczne między jonami są wtedy praktycznie pomijalne, a każdy jon wnosi własny, charakterystyczny wkład do całkowitego przewodnictwa roztworu.

W takich warunkach przewodnictwo molowe (lub równoważnikowe) elektrolitu przy nieskończonym rozcieńczeniu jest równe sumie wkładów przewodnictwa wszystkich jonów powstających z dysocjacji elektrolitu, czyli:

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

gdzie: Λ_0 - przewodnictwo molowe (lub równoważnikowe) elektrolitu przy nieskończonym rozcieńczeniu, λ_+^0 - graniczne przewodnictwo kationu, λ_-^0 - graniczne przewodnictwo anionu.

Przy dużych stężeniach jony oddziałują ze sobą i spowalniają ruch, dlatego ich przewodnictwo zależy od otoczenia. Natomiast przy nieskończonym rozcieńczeniu jony są od siebie bardzo daleko, więc każdy porusza się tak, jakby był sam w roztworze - stąd ich wkłady do przewodnictwa można po prostu dodawać.

Zalety miareczkowania konduktometrycznego

Miareczkowanie konduktometryczne ma kilka istotnych zalet w porównaniu z klasycznym miareczkowaniem objętościowym:

1. Nie ma potrzeby stosowania wskaźnika.
2. Metoda może być stosowana do słabych kwasów i zasad.
3. Może być stosowana do bardzo rozcieńczonych roztworów.
4. Umożliwia wyznaczenie punktu równoważnikowego, a nie jedynie punktu końcowego miareczkowania

Zastosowania pomiarów przewodnictwa

Pomiary przewodnictwa elektrycznego roztworów znajdują wiele zastosowań w chemii fizycznej, m.in.:

1. wyznaczanie przewodnictwa molowego przy nieskończonym rozcieńczeniu (Λ_0) dla słabych elektrolitów,
2. porównywanie względnej mocy kwasów (na podstawie stężenia jonów H^+ w roztworach równonormalnych),
3. wyznaczanie rozpuszczalności i iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych soli,
4. obliczanie stałej hydrolizy soli,

5. badanie kinetyki reakcji zachodzących w roztworach jonowych,
6. wyznaczenie iloczynu jonowego wody,
7. wyznaczenie punktów równoważnikowych w różnych typach miareczkowań, np.:
 - a. kwas–zasada,
 - b. redoks,
 - c. strąceniowych.

Zasada miareczkowania konduktometrycznego

Podstawowa zasada wszystkich miareczkowań konduktometrycznych polega na tym, że podczas dodawania roztworu z biurety do roztworu znajdującego się w kolbie miareczkowej lub zlewce jedne jony są zastępowane przez inne, co powoduje zmianę przewodnictwa roztworu.

Zgodnie z prawem Kohlrauscha przewodnictwo elektryczne roztworu zależy od liczby jonów oraz ich ruchliwości.

Przykład: miareczkowanie HCl roztworem NaOH

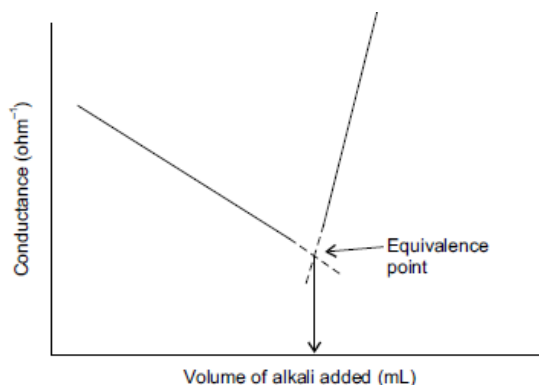
W przypadku miareczkowania mocnego kwasu (HCl) mocną zasadą (NaOH) przed rozpoczęciem miareczkowania roztwór charakteryzuje się dużym przewodnictwem, głównie ze względu na obecność bardzo ruchliwych jonów H^+ .

W miarę dodawania roztworu zasady zachodzi reakcja:

Szybko poruszające się jony H^+ reagują z jonami OH^- , tworząc słabo zdysocjowane cząsteczki wody. W ich miejsce w roztworze pojawiają się wolniej poruszające się jony Na^+ . W rezultacie przewodnictwo roztworu stopniowo maleje wraz z dodawaniem roztworu NaOH i zmniejsza się aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego, czyli momentu, gdy wszystkie jony H^+ zostaną zastąpione przez jony Na^+ . Po przekroczeniu punktu równoważnikowego dalsze dodawanie zasady powoduje wzrost liczby jonów OH^- (które poruszają się stosunkowo szybko), a także jonów Na^+ , co prowadzi do ponownego wzrostu przewodnictwa roztworu.

Jeżeli sporządzimy wykres przewodnictwa roztworu w funkcji objętości dodanej zasady, otrzymamy dwie niemal liniowe zależności. Punkt przecięcia tych prostych odpowiada punktowi

równoważnikowemu miareczkowania, w którym przewodnictwo osiąga wartość minimalną. Typowy przebieg takiej zależności przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Krzywa miareczkowanie mocny kwas - mocna zasada.

W przypadku zastosowania cyfrowego konduktometru można bezpośrednio mierzyć przewodnictwo właściwe, które można przedstawić na wykresie zamiast przewodności, ponieważ jest ono po prostu przewodnością jednostkowej objętości roztworu.

Zaleca się stosowanie titranta o stężeniu około 5-10 razy większym niż stężenie roztworu miareczkowanego. W takich warunkach zmniejszenie przewodnictwa wynikające z rozcieńczenia roztworu podczas miareczkowania jest pomijalnie małe.

Miareczkowanie konduktometryczne słabego kwasu (CH_3COOH) mocną zasadą (NaOH)

Ponieważ kwas octowy jest słabym elektrolitem, w roztworze występuje niewielkie stężenie jonów H^+ , dlatego początkowe przewodnictwo roztworu jest stosunkowo małe. W miarę dodawania roztworu zasady powstaje dobrze zdysocjowana sól - octan sodu, co powoduje wzrost przewodnictwa roztworu.

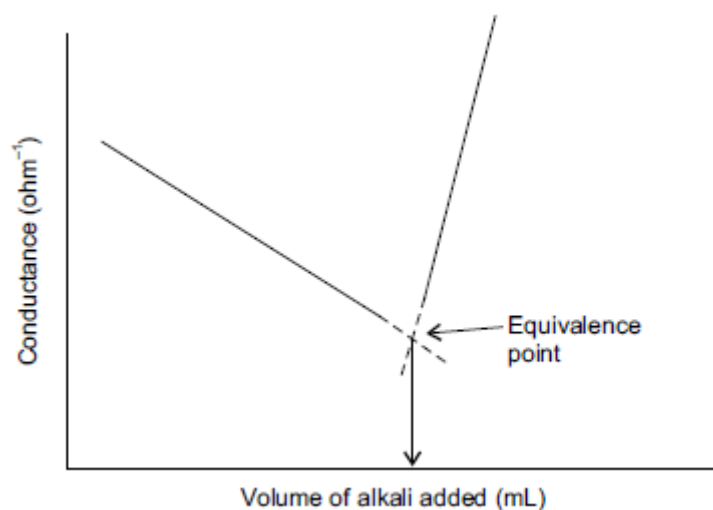
W początkowym etapie miareczkowania może wystąpić niewielki spadek przewodnictwa. Jest on związany z usuwaniem części jonów H^+ obecnych w roztworze oraz z hamowaniem dalszej dysocjacji kwasu octowego na skutek efektu wspólnego jonu. Wielkość tego efektu zależy od stężeń kwasu i zasady.

Następnie przewodnictwo stopniowo rośnie, ponieważ NaOH zobojętnia niezdisocjowaną część kwasu octowego i powstaje jonowy octan sodu. Wzrost przewodnictwa trwa aż do

osiągnięcia punktu równoważnikowego.

Po przekroczeniu punktu równoważnikowego dalsze dodawanie zasady powoduje wzrost stężenia jonów Na^+ oraz szybko poruszających się jonów OH^- , co prowadzi do gwałtownego wzrostu przewodnictwa roztworu.

Jeżeli przedstawimy przewodność (lub przewodnictwo właściwe) roztworu w funkcji objętości dodanej zasady, otrzymamy dwie przecinające się linie. Punkt ich przecięcia odpowiada punktowi równoważnikowemu miareczkowania - Rys. 3.



Rysunek 3. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego kwasu octowego wodorotlenkiem sodu.

Interpretacja wykresów w miareczkowaniu konduktometrycznym - podsumowanie

W miareczkowaniu konduktometrycznym punkt równoważnikowy wyznacza się na podstawie zmiany przewodnictwa roztworu podczas dodawania titranta. Wykres sporządza się przedstawiając przewodność (G) lub przewodnictwo właściwe (κ) w funkcji objętości dodanego titranta.

Zmiany przewodnictwa wynikają ze zmiany liczby jonów w roztworze oraz ich ruchliwości. W zależności od rodzaju reakcji miareczkowania wykres może mieć różny przebieg.

1. Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą (np. $\text{HCl} + \text{NaOH}$)

Na początku roztwór zawiera dużą liczbę bardzo ruchliwych jonów H^+ , dlatego przewodnictwo jest wysokie. Podczas dodawania NaOH jony H^+ reagują z jonami OH^- , tworząc

słabo zdysocjowaną wodę. W miejsce bardzo ruchliwych jonów H^+ pojawiają się wolniej poruszające się jony Na^+ , dlatego przewodnictwo maleje aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego. Po jego przekroczeniu w roztworze pojawia się nadmiar jonów OH^- , które mają dużą ruchliwość, dlatego przewodnictwo zaczyna ponownie rosnać. Wykres ma więc kształt litery V, a minimum przewodnictwa odpowiada punktowi równoważnikowemu.

2. Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą (np. $CH_3COOH + NaOH$)

Ponieważ słaby kwas jest tylko częściowo zdysocjowany, początkowe przewodnictwo roztworu jest stosunkowo niewielkie. Podczas dodawania $NaOH$ powstaje dobrze zdysocjowana sól - octan sodu. W wyniku powstawania jonów CH_3COO^- i Na^+ liczba jonów w roztworze rośnie, dlatego przewodnictwo zwiększa się w trakcie miareczkowania. Po przekroczeniu punktu równoważnikowego pojawia się nadmiar jonów OH^- , co powoduje gwałtowniejszy wzrost przewodnictwa. Wykres składa się z dwóch prostych o różnym nachyleniu, których punkt przecięcia odpowiada punktowi równoważnikowemu.

3. Miareczkowanie strąceniowe (np. $NaCl + AgNO_3$)

Podczas dodawania roztworu azotanu srebra zachodzi reakcja strącania. Jony Cl^- są usuwane z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu $AgCl$, dlatego liczba jonów w roztworze maleje i przewodnictwo stopniowo spada. Po osiągnięciu punktu równoważnikowego dalsze dodawanie $AgNO_3$ powoduje wzrost stężenia jonów Ag^+ i NO_3^- , co prowadzi do ponownego wzrostu przewodnictwa. Punkt przecięcia dwóch prostych odpowiada punktowi równoważnikowemu reakcji.