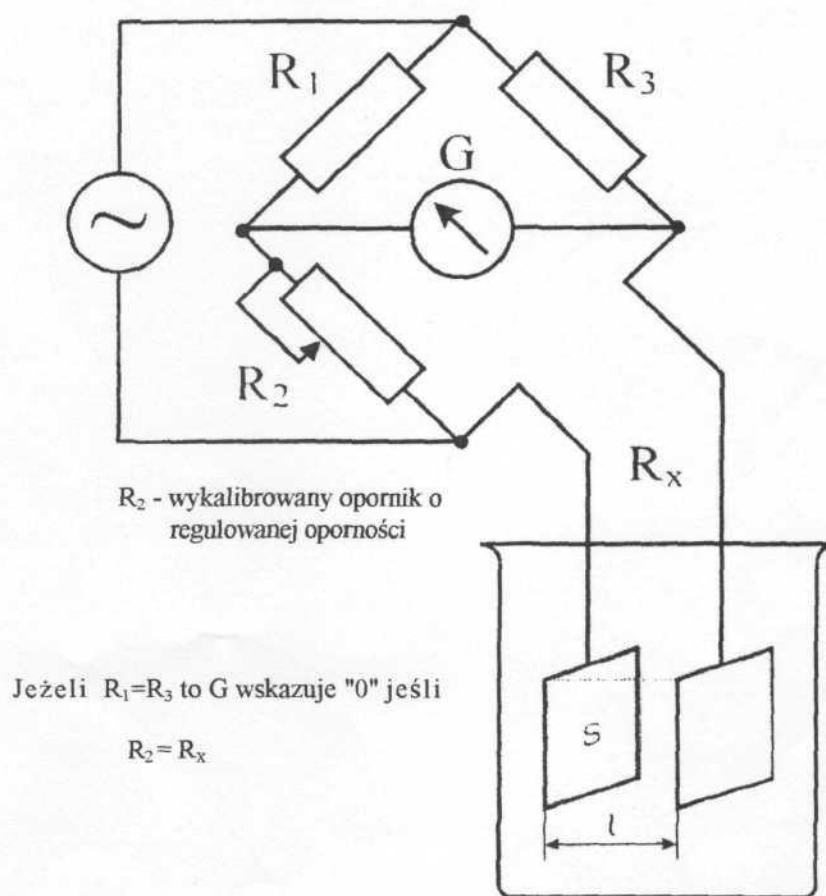


## Konduktometria

**Konduktometria** jest metodą elektroanalityczną opartą na badaniu przewodnictwa elektrycznego lub oporu roztworu znajdującego się między dwiema elektrodami obojętnymi, w warunkach stosowania napięcia zmiennego o częstotliwości nie przekraczającej  $10^3$  Hz. Zdolność do przewiedzenia prądu jest jedną z cech elektrolitów. Wielkość przewodnictwa zależy od wszystkich jonów obecnych w roztworze i od reakcji zachodzących między nimi.

Rys.1. Mostek Wheatstone'a do pomiaru oporności



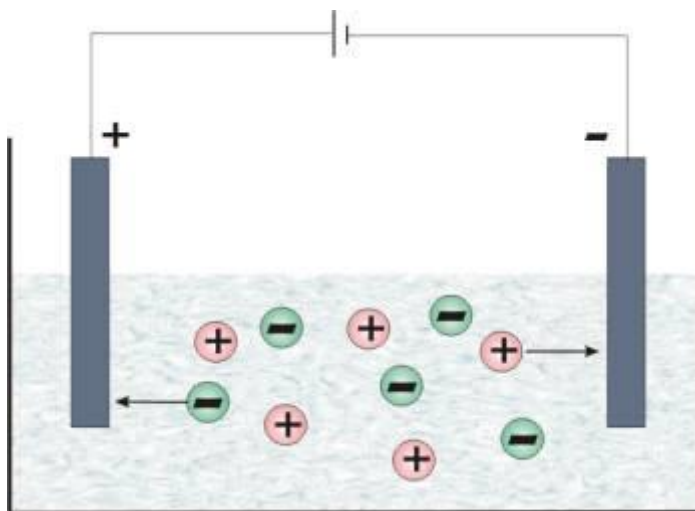
$$k = \frac{l}{S} [\text{cm}^{-1}]$$

k - stała naczynka konduktometrycznego

## Przewodnictwo elektrolitów

*(przewodnictwo właściwe, opór właściwy, przewodnictwo równoważnikowe, prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha)*

Obecność jonów jest przyczyną przewodnictwa elektrolitycznego roztworów. Na rys.2 przedstawiono ruch jonów w polu elektrycznym. Jony dodatnie (kationy) przemieszczają się w kierunku bieguna ujemnego, natomiast jony ujemne (aniony) w kierunku bieguna dodatniego (anody).



Rys.2. Ruch jonów w polu elektrycznym zapewniający przewodnictwo elektrolityczne roztworu

Miarą przewodnictwa elektrolitu jest przewodnictwo właściwe, które definiujemy jako przewodnictwo  $1\text{cm}^3$  roztworu. **Przewodnictwo właściwe  $\kappa$**  można obliczyć ze wzoru:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S}$$

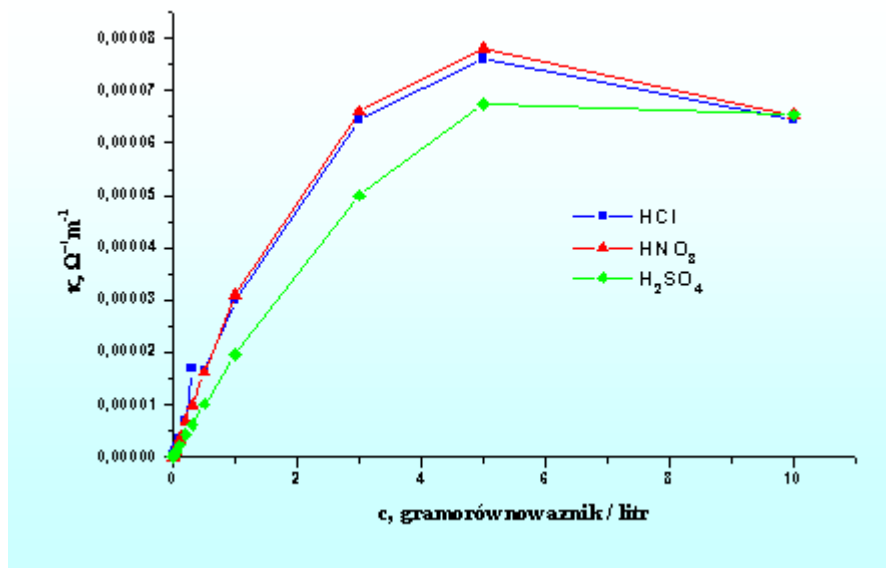
gdzie **R** [om] jest oporem warstewki elektrolitu o przekroju **S** [ $\text{cm}^2$ ] i długości **l** [cm].

Odwrotnością przewodnictwa właściwego jest **opór właściwy  $\rho$** :

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{R \cdot S}{l}$$

Przewodnictwo roztworu zależy od stężenia i ruchliwości jonów. Ta ostatnia wielkość limitowana jest rodzajem jonu (wielkość, ładunek) oraz rodzajem rozpuszczalnika. Dla roztworów rozcieńczonych wzrost stężenia powoduje wzrost przewodnictwa. W przypadku roztworów stężonych wzajemne oddziaływanie jonów ogranicza ich ruchliwość i może

powodować zmniejszenie przewodnictwa. Rys.3. ilustruje wpływ stężenia na przewodnictwo właściwe wybranych wodnych roztworów elektrolitów.



Rys.3. Wpływ stężenia na przewodnictwo wodnych roztworów elektrolitów

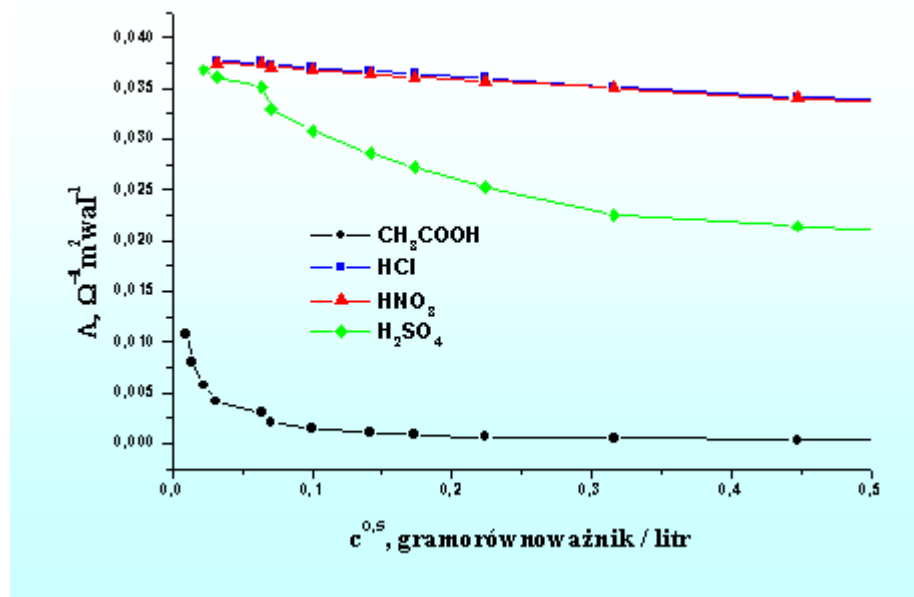
W celu porównania przewodnictwa roztworów wprowadzono pojęcie **przewodnictwa równoważnikowego**. Jest to przewodnictwo właściwe odniesione do przewodnictwa centymetrowej warstewki roztworu zawierającej jeden **gramorównoważnik** substancji.

**Przewodnictwo równoważnikowe można zatem wyrazić wzorem:**

$$\Lambda = 1000 \cdot \frac{\kappa}{c}$$

gdzie c oznacza stężenie normalne roztworu.

Rysunek 4 przedstawia przewodnictwo równoważnikowe mocnych elektrolitów (HCl, HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oraz elektrolitu słabego (CH<sub>3</sub>COOH) w funkcji  $\sqrt{c}$ .



Rys.4. Wpływ stężenia elektrolitu na przewodnictwo równoważnikowe roztworu

Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu zależy od jego stopnia dysocjacji  $\alpha$  oraz ruchliwości jonów dodatnich  $u_+$  i ujemnych  $u_-$ :

$$\Lambda = \alpha(n_+Fu_+ + n_-Fu_-)$$

gdzie  $F$  jest *stałą Faradaya*, a  $n_+$  i  $n_-$  są ilością jonów dodatnich i ujemnych powstałych wskutek dysocjacji elektrolitu.

Iloczyny  $Fu_+ = \lambda_+$  i  $Fu_- = \lambda_-$  noszą nazwę **równoważnikowych przewodnictw jonowych**. Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu jest więc proporcjonalne do równoważnikowych przewodnictw jonowych oraz do stopnia dysocjacji:

$$\Lambda = \alpha(n_+\lambda_+ + n_-\lambda_-)$$

Zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia elektrolitu jest skomplikowana. W najprostszym przybliżeniu można ją wyrazić **równaniem Debye'a-Hückla-Onsagera**:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}$$

Stałe  $A$  i  $B$  są zależne od rodzaju rozpuszczalnika. Dla wody w 25°C wynoszą odpowiednio 60,20 i 0,229. Wartość  $\Lambda_0$ , którą można uzyskać przez ekstrapolację równania do stężenia równego zero (rozcieńczenia nieskończenie wielkiego  $\sqrt{c} \rightarrow 0$ ), nosi nazwę **granicznego przewodnictwa równoważnikowego**. Jest ono sumą granicznych równoważnikowych przewodnictw jonowych  $\lambda_{0+}$  i  $\lambda_{0-}$ :

$$\Lambda_0 = n_+\lambda_{0+} + n_-\lambda_{0-}$$

Opisana zależność nosi nazwę **prawa niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha**.

Mówi nam ono, że w roztworze nieskończenie rozcieńczonym jony poruszają się swobodnie bez wzajemnego oddziaływania.

W miarę rozcieńczania roztworu ( $\sqrt{c} \rightarrow 0$ ) stopień dysocjacji elektrolitu dąży do jedności. Ponieważ dla roztworów tych  $\Lambda > \Lambda_0$ , można stopień dysocjacji wyznaczyć przy pomocy pomiarów przewodnictwa stosując zależność:

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

czyli z ilorazu przewodnictwa równoważnikowego dla danego stężenia elektrolitu i granicznego przewodnictwa równoważnikowego.

Równanie to jest słuszne gdy założymy, że ruchliwość jonów jest niezależna od stężenia. Założenie to jest słuszne tylko dla roztworów rozcieńczonych. Z rysunku 3 wynika, że przy wysokich stężeniach przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem koncentracji elektrolitu. W stężonych roztworach maleje bowiem „aktywność” jonów co jest spowodowane zmniejszeniem ich ruchliwości wskutek wzajemnego oddziaływania. Założenie niezależnej wędrówki jonów nie jest już słuszne.

### **Miareczkowanie konduktometryczne**

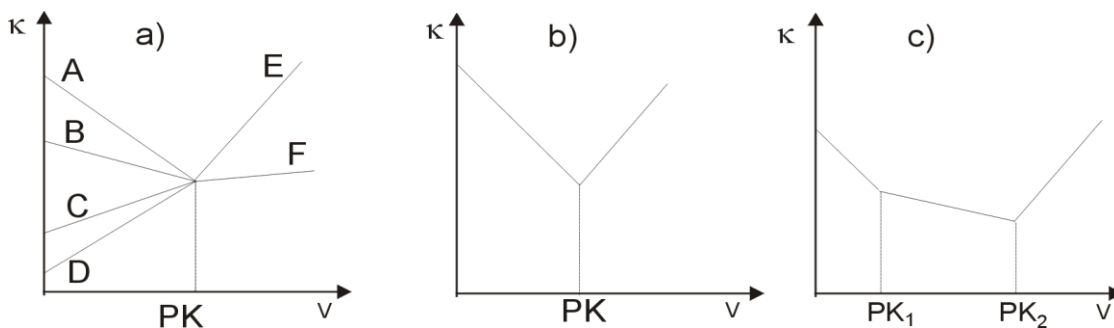
Postępowanie analityczne, znane pod nazwą miareczkowania konduktometrycznego, polega na wyznaczeniu punktu końcowego miareczkowania na podstawie pomiarów przewodnictwa roztworu miareczkowanego, która zmienia się podczas dodawania odczynnika miareczkującego.

Konduktometryczne określanie punktu końcowego stosowane jest najczęściej w miareczkowaniach kwasowo-zasadowych oraz strąceniowych; znacznie rzadziej w miareczkowaniach redoks oraz w reakcjach kompleksowania. Punkt końcowy miareczkowania ustala się graficznie na podstawie wykresu, przedstawiającego zależność przewodnictwa miareczkowanego roztworu od objętości dodanego odczynnika miareczkującego.

W praktyce analitycznej do pomiarów przewodnictwa wprowadza się często poprawkę na zmianę objętości, powstającą w czasie miareczkowania roztworu.

W trakcie dowolnego miareczkowania (alkacymetrycznego, strąceniowego, oksydacyjno-redukcyjnego i in.) zmienia się skład jonowy roztworu, a ponieważ jony różnią się ruchliwością zatem zależność przewodnictwa od ilości dodanego odczynnika miareczkującego musi posiadać charakterystyczną postać.

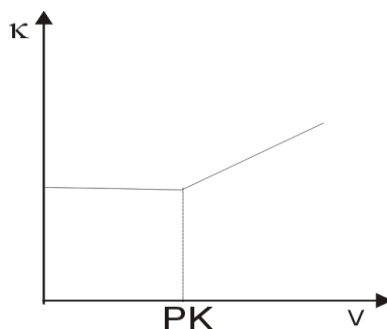
Na rys.5 przedstawiono kilka typowych krzywych miareczkowania konduktometrycznego. W każdym przypadku końcowy punkt miareczkowania otrzymuje się jako wynik przecięcia się dwóch linii prostych.



Rys.5. Krzywe miareczkowania konduktometrycznego: a)-miareczkowanie kwasów o mocy malejącej od A do D; b) miareczkowanie  $AgNO_3$  za pomocą  $NaCl$  (straceniowe); c) równocześnie 2 kwasy o różnych mocach mocną zasadą.

## Oznaczenie zawartości siarczanów w wodzie

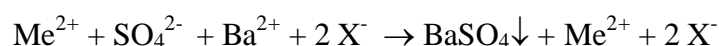
Zawartość siarczanów można określić: wagowo, turbidymetrycznie (poprzez określenie zmętnienia), kompleksometrycznie, spektrofotometrycznie po uprzednim przekształceniu w siarczki. Jedną z metod, powszechnie stosowanych dla roztworów zawierających kilka anionów, jest oznaczanie siarczanów za pomocą chromatografii jonowymiennej. W ćwiczeniu zostanie wykorzystana metoda konduktometryczna.



Rys.4. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego siarczanów przy pomocy  $BaCl_2$

Metody konduktometryczne opierają się na pomiarze zmian przewodnictwa roztworu elektrolitu w czasie miareczkowania. Przewodnictwo roztworu elektrolitu zależy od ilości nośników ładunku (jonów) zawartych w jednostce objętości roztworu oraz ich granicznego przewodnictwa równoważnikowego. Dodawanie do analizowanego roztworu titranta powoduje, w wyniku zachodzącej reakcji zobojętniania lub strącania, zamianę obecnych w miareczkowanym roztworze jonów na jony o innym granicznym przewodnictwie równoważnikowym. Wprowadzanie kolejnych porcji titranta, po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania, daje wzrost ilości jonów w roztworze i wzrost przewodnictwa roztworu. Przewodnictwo roztworu zmienia się więc inaczej przed punktem końcowym miareczkowania niż po jego osiągnięciu. Pozwala to na wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania. Należy pamiętać o tym, że miareczkowany roztwór ulega rozcieńczeniu, gdyż zwiększa się jego objętość, co z kolei powoduje zmniejszanie się przewodnictwa i lekkie zaokrąglenie krzywej miareczkowania w pobliżu punktu równoważnikowego.

Kształt krzywych miareczkowania konduktometrycznego zależy od rodzaju badanego układu. Zostanie to zilustrowane na przykładzie użycia chlorku baru i octanu baru w strąceniowym miareczkowaniu siarczanów. W oznaczaniu konduktometrycznym siarczanów, wykorzystuje się niską rozpuszczalność siarczanu baru w wodzie. Dodawanie do roztworu zawierającego jony  $SO_4^{2-}$  rozpuszczalnej soli baru powoduje wytrącanie się siarczanu baru co ilustruje poniższa reakcja:



Jeżeli jako titrant zastosujemy chlorek baru ( $X = Cl^-$ ) to początkowo jony siarczanowe będą zamieniane na jony chlorkowe (o zbliżonym przewodnictwie) a po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania w roztworze będzie przybywała ilość jonów chlorkowych i barowych. Przewodnictwo roztworu miareczkowanego będzie się zmieniało nieznacznie do momentu kiedy będzie się wytrącał siarczan baru. Wynika to z niewielkiej różnicy

granicznego przewodnictwa równoważnikowego anionów uczestniczących w reakcji zachodzącej podczas miareczkowania (patrz tabela). Po całkowitym wytrąceniu się jonów siarczanowych i przy dalszym dodawaniu roztworu chlorku baru będzie następował wzrost ilości jonów a przez to również przewodnictwo miareczkowanego układu.

*Tabela. Graniczne przewodnictwo równoważnikowe wybranych jonów*

Jon	Graniczne przewodnictwo Równoważnikowe [ $\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{SO}_4^{2-}$	$\lambda \text{SO}_4^{2-}/2=79,95$
$\text{Cl}^-$	$\lambda \text{Cl}^-=76,44$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\lambda \text{CH}_3\text{COO}^-=40,9$

Jeżeli jako titrant zastosujemy octan baru ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) to początkowo jony siarczanowe będą zamieniane na jony octanowe (o mniejszym przewodnictwie). Mniejsze graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonów octanowych w stosunku do anionów siarczanowych zmieni kształt krzywej miareczkowania. Początkowa część graficznej zależności przewodnictwa miareczkowanego roztworu od ilości octanu baru, aż do momentu wytrącenia się całej ilości siarczanów, będzie opadająca (jony o większym przewodnictwie będą wymieniane na jony o mniejszym przewodnictwie). Po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania wystąpi wzrost przewodnictwa.

W celu zmniejszenia rozpuszczalności osadu w czasie konduktometrycznego miareczkowanego strąceniowego i poprawienia dokładności oznaczenia można do badanego roztworu dodać odpowiedniego rozpuszczalnika (np. aceton, izopropanol, alkohol etylowy i tp.).

### Wykonanie ćwiczenia

#### Odczynniki:

- roztwór octanu baru o stężeniu  $0,005 \text{ mol/dm}^3$ ,
- alkohol etylowy

#### Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- biureta o poj. 25 ml,
- pipety o poj. 5 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml,
- konduktometr z naczynkiem konduktometrycznym,
- cylinder miarowy o poj. 10 ml i 50 ml,
- zlewki o poj. 150 ml i 250 ml,
- tryskawka,
- mieszadło magnetyczne.



## Etapy wykonania ćwiczenia

1. Do zlewki pojemności 250 ml odmierzyć pipetą 100 ml wody wodociągowej (lub innej analizowanej) i wygotować wodę do objętości ok. 50 ml.
2. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej przenieść do zlewki (pojemności 150 ml). Dodać 10 ml (cylinder) alkoholu etylowego, następnie pipetą 2 ml wzorcowego roztworu siarczanów(VI) i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 90 ml.

***Uwaga!** W przypadku gdy analizowana woda zawiera bliżej znaną zawartość jonów siarczanowych(VI) do analizy należy pobrać odpowiednio większą lub mniejszą objętość roztworu próbki. Przeprowadzić lub nie operację zatężania analitu i dodatku wzorca. Próbkę analizowaną powinna zawierać nie więcej niż 60 mg  $SO_4^{2-}$  w przeliczeniu na 1 dm<sup>3</sup>.*

3. Umieścić w roztworze badanym elektrody platynowe tak, aby czujnik był całkowicie zanurzony i mieszadło.
4. Biuretę pojemności 25 ml napęlić 0,005 M octanem baru (**ostrożnie trucizna!**) i miareczkować roztwór badany porcjami po 0,50 ml. Po dodaniu każdej porcji titranta roztwór dokładnie wymieszać i odczytać wartość przewodnictwa po ustaleniu się równowagi (po min. 2 minutach).
5. Dla każdej dodanej porcji titranta obliczyć poprawkę objętości:

$$P = \frac{(90 + v)}{90},$$

gdzie: 90 – całkowita objętość roztworu przed rozpoczęciem miareczkowania,  
v – całkowita objętość dodanego roztworu titranta.

6. Miareczkowanie prowadzić do uzyskania 10 punktów po przekroczeniu punktu końcowego.
7. Miareczkowanie świeżych porcji próbki wody wykonać jeszcze dwukrotnie.
8. W sprawozdaniu zamieścić opis wykonania ćwiczenia, wykresy zależności przewodnictwa roztworu od objętości dodanego titranta, z uwzględnieniem poprawki na zmianę objętości roztworu. Z wykresów wyznaczyć PK każdego miareczkowania. Jako wynik podać średnią z trzech oznaczeń. Na podstawie uzyskanej wartości podać zawartość siarczanów (mg/l) w próbce badanej wody.

## **Konduktometryczne oznaczanie kwasu fosforowego(V) w Coca-Coli**

Celem ćwiczenia jest zbadanie przebiegu zmian przewodnictwa roztworu podczas miareczkowania konduktometrycznego kwasu fosforowego(V) w Coca-Coli (Pepsi, Hoop Coli itp.) oraz oznaczenie jego zawartości i stężenia w napoju.

### **Wykonanie ćwiczenia**

Odczynniki:

- roztwór amoniaku o stężeniu  $0,1000 \text{ mol/dm}^3$ ,
- Coca-Cola (Pepsi, Hoop-Cola)

Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- biureta o poj. 25 ml,
- konduktometr z naczynkiem konduktometrycznym,
- cylinder miarowy o poj. 50 ml,
- zlewki o poj. 150 ml i 250 ml,
- pipeta o poj. 50 ml,
- tryskawka,
- mieszadło magnetyczne.

### **Etapy wykonania ćwiczenia**

1. Przygotowanie konduktometru do pracy.

2. Przeprowadzenie miareczkowania.

- a) przy pomocy lejka napełnić biuretę roztworem titranta. Podczas ustawiania zerowej objętości biurety sprawdzić czy w jej końcówce nie znajdują się pęcherzyki powietrza.
- b) do zlewki poj. 250 ml odmierzyć ok. 100 ml Coca-Coli (Hoop Coli lub Pepsi). Roztwór delikatnie podgrzać, aż do wygotowania się dwutlenku węgla, który przeszkadza w oznaczeniu, a następnie ostudzić.
- c) do zlewki poj. 150 ml odmierzyć pipetą 50 ml roztworu próbki i rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 100 ml.
- d) w przygotowanym roztworze umieścić bączek mieszadła magnetycznego, postawić zlewkę na płycie mieszadła i wyregulować jej położenie tak aby roztwór nie rozchłapywał się i bączek nie uderzał o ścianki naczynia.
- e) w roztworze zanurzyć czujnik konduktometryczny tak, aby nie dotykał dna i ścianek naczynia oraz aby nie uderzał o niego wirujący bączek.
- f) sprawdzić czy w celce czujnika nie znajdują się pęcherzyki powietrza. Pęcherzyki usuwa się poprzez wyjęcie czujnika z roztworu i ponowne jego zanurzenie.

e) miareczkować badany roztwór dodając z biurety po 0,2 ml titranta, aż do momentu gdy wartości przewodnictwa kolejnych 10 wyników będą zmieniały się nieznacznie. Wskazując na całkowite zmiareczkowanie kwasu. Po każdym dodatku titranta odczekać aż wskazania konduktometru ustabilizują się i zapisać wynik w tabeli:

$V_{\text{titranta}}$ [ml]	przewodnictwo [ $\mu\text{S/cm}$ ]	poprawka (P)	przewodnictwo $\cdot$ P [ $\mu\text{S/cm}$ ]

f) po zakończeniu miareczkowania czujnik konduktometryczny opłukać wodą, osuszyć i umieścić w pojemniku, z którego został wyjęty. Biuretę opróżnić z pozostałości titranta i przepłukać wodą.

### Opracowanie wyników

1. Dla każdej dodanej objętości titranta obliczyć poprawkę (P) korzystając ze wzoru:

$$P = \frac{v + v_1}{v}$$

gdzie:  $v$  - objętość roztworu miareczkowanego po dodaniu wody,  $v_1$  – objętość dodanego odczynnika miareczkującego.

2. Pomnożyć przez obliczoną poprawkę zmierzone wartości przewodnictwa uzyskując wartość niezależną od zmiany objętości. Otrzymane wyniki zapisać w tabeli.
3. Wykreślić wykres zależności przewodnictwa (wartość poprawiona) od objętości roztworu miareczkującego i wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania.
4. Obliczyć zawartość procentową oraz stężenie (mg/l) kwasu fosforowego(V) w Coca-Coli.
5. Napisać równania reakcji zachodzących w roztworze.
6. Wyjaśnić przebieg krzywej wykonanego miareczkowania konduktometrycznego.

### Literatura:

1. Praca zbiorowa pod redakcją Jerzego Ciby, *Poradnik Chemika Analityka tom 2 Analiza Instrumentalna*, Warszawa, WNT 1998.
2. Z. Kowalski, W.W. Kubiak, J. Migdałski, *Instrumentalne Metody Analizy Chemicznej*, Kraków, Wydawnictwo AGH 1991.
3. W. Libuś. Z. Libuś. *Elektrochemia*. Warszawa. PWN 1975.
4. A. Cygański, *Podstawy metod elektroanalizy*, Warszawa, WNT 1999.
5. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1997.