

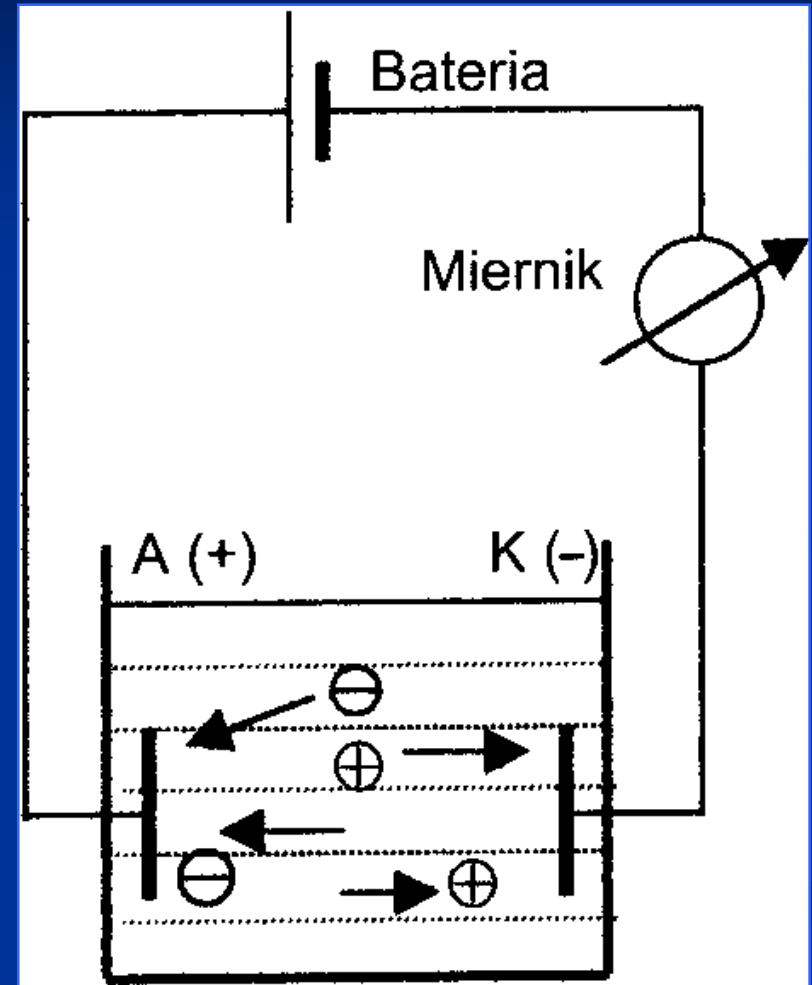
CZĘŚĆ II-3

METODY ELEKTROANALITYCZNE

- Konduktometria
 - Konduktometria bezpośrednia
 - Miareczkowanie konduktometryczne
 - Konduktometria bezkontaktowa

METODY KONDUKTOMETRYCZNE

- Wodne roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny dzięki ruchowi jonów naładowanych elektrycznie i poruszających się pod wpływem różnicy potencjałów przyłożonych do elektrod: kationy wędrują do katody, aniony do anody.
- Szybkość poruszania się (ruchliwość) jonów zależy od wielu czynników fizycznych, m.in. od rodzaju i stężenia elektrolitu, ładunku i rozmiaru jonu, lepkości ośrodka, temperatury i od różnicy potencjałów przyłożonych do elektrod.



- Wpływ temperatury na przewodność (konduktancję) roztworu jest związany ze zwiększeniem energii kinetycznej jonu i ze zmniejszeniem się lepkości roztworu: wzrost temperatury o 1°C zwiększa przewodność o ok. 2-2,5%.
- W przypadku gdy nie występują inne czynniki mające istotny wpływ na zmianę przewodności (konduktancję elektrolityczną), zależy ona od stężenia elektrolitu i może być wyznacznikiem tego stężenia.
- Jeżeli w obwodzie złożonym ze źródła prądu, miernika i naczynka konduktometrycznego zawierającego roztwór elektrolitu zmierzy się natężenie prądu, to zgodnie z *I prawem Ohma* w obwodzie popłynie prąd o natężeniu:

$$I = \frac{U}{R}$$

stąd

$$R = \frac{U}{I}$$

➤ Rezystancja (opór) przewodnika metalowego, wyrażona w omach, $[\Omega]$, jest wprost proporcjonalna do jego długości l , odwrotnie proporcjonalna do przekroju s i zależy oczywiście od rodzaju metalu (*II prawo Ohma*):

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad \text{stąd} \quad \rho = R \cdot \frac{s}{l} [\Omega \cdot cm]$$

KONDUKTANCJA

$$G = 1 / R$$

Jednostką przewodności elektrolitu jest więc wielkość $1/\Omega$ czyli simens:

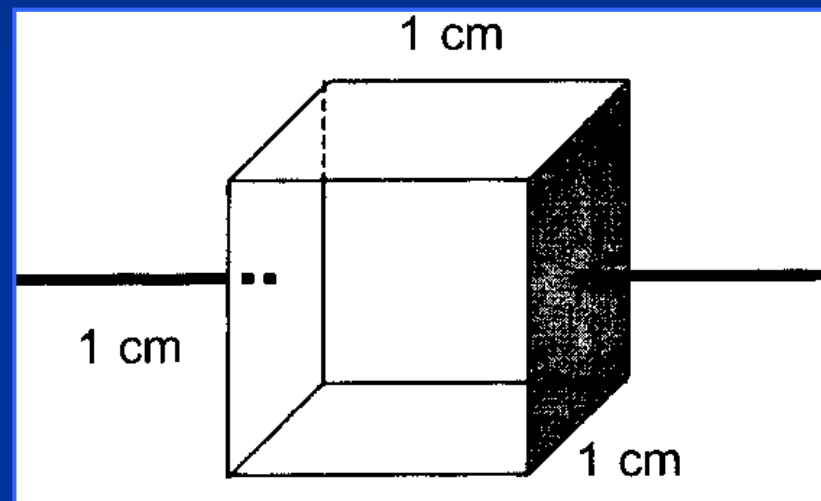
$$1\Omega^{-1} = 1 \text{ simens} = 1 \cdot 10^3 \text{ mS} = 1 \cdot 10^6 \mu\text{S}$$

PRZEWODNOŚĆ WŁAŚCIWA

Przewodność właściwa jest odwrotność rezystancji właściwej $1/\rho$ oznaczana symbolem χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{s} \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \right]$$

jest to przewodność elektrolitu zawartego między elektrodami o powierzchni 1 cm^2 i odległymi od siebie o 1 cm



Stosunek $1/s$ (wymiar $1 \text{ cm}/\text{cm}^2 = [\text{cm}^{-1}]$) nosi nazwę stałej naczynka elektrolitycznego k .

PRZEWODNOŚĆ MOLOWA:

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

Jest to przewodność elektrolitu zawartego między elektrodami odległymi od siebie o 1 cm i o takiej powierzchni $A \text{ cm}^2$, aby między nimi mogła znaleźć się objętość roztworu zawierająca 1 mol substancji.

Przewodności molowe kationu i anionu

dla mocnego elektrolitu:

$$\Lambda_{KA} = \lambda_K + \lambda_A$$

dla elektrolitu słabego:

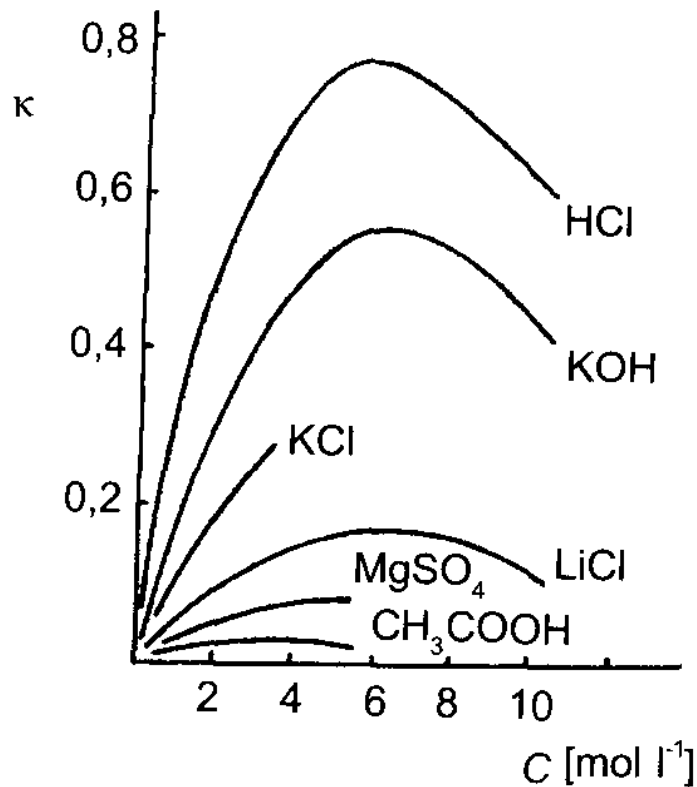
$$\Lambda_{KA} = \alpha(\lambda_K + \lambda_A)$$

Przewodność molowa, podobnie jak przewodność właściwa, jest wielkością charakterystyczną dla danego elektrolitu:

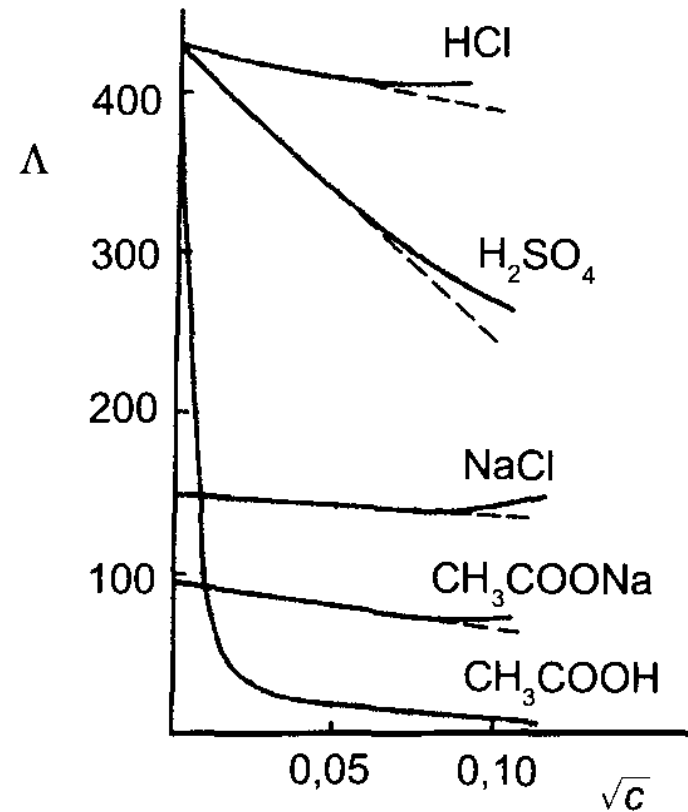
zależy od jego stężenia (wzrasta z rozcieńczeniem roztworu)

i charakteru jonów, ich ruchliwości (u).

Zależność przewodności molowej od stężenia dla niektórych elektrolitów.



Zależność przewodności właściwej od stężenia różnych elektrolitów.



Zależność przewodności molowej od stężenia różnych elektrolitów.

PRAWO KOHLRAUSCHA

$$\Lambda_{KA}^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0$$

wartości granicznych przewodności molowych [S cm²] dla kationów i anionów
przewodność molowa roztworu o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu równa jest sumie granicznych przewodności jonów.

- wykorzystuje się te wartości w celach analizy ilościowej dla bardzo małych stężeń elektrolitów
- dla jonów dwu- (lub więcej) dodatnich lub ujemnych wartości granicznych przewodności jonowych zostały odniesione do ich ładunków jednostkowych, aby mogły być porównywalne z pozostałymi. W celu wyliczenia przewodności molowych danego jonu wartości te należy pomnożyć przez odpowiedni ładunek jonu (np. dla jonów baru lub ołowiu przez 2).

wartości granicznych przewodności molowych [S cm²] dla kationów i anionów

Kation	Λ_K^0	Anion	Λ_A^0
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	38,69	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,14
Ag ⁺	61,9	I ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,3	NO ₃ ⁻	71,46
Pb ²⁺	69,46	CH ₃ COO ⁻	40,9
Cu ²⁺	53,6	SO ₄ ²⁻	80,0
Zn ²⁺	52,8	CO ₃ ²⁻	69,3
Ca ²⁺	59,5	Fe(CN) ₆ ³⁻	100,0
Mg ²⁺	53,06	C ₂ O ₄ ²⁻	73,5

RUCHLIWOŚĆ JONU u [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]

stosunek szybkości jonu do natężenia pola elektrycznego (stosunek różnicy potencjałów V do odległości między elektrodami):

$$u : V / \text{cm} = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{V}} = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

Graniczną przewodność molową można powiązać z ruchliwością jonów następującym wzorem:

$$\Lambda_{KA}^0 = F(u_K^0 + u_A^0)$$

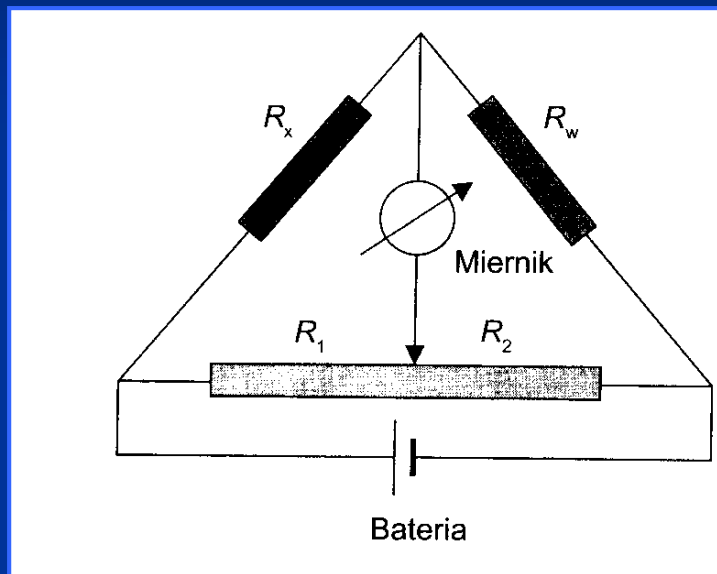
F - stała Faradaya, u_K^0 , u_A^0 - graniczne ruchliwości kationu (K) i anionu (A) w nieskończenie rozcieńczonym roztworze.

Uwaga:

ruchliwości dla większości jonów, w wodzie wyznaczone z ekstrapolacji do nieskończenie wielkiego rozcieńczenia graniczne jako rozpuszczalniku, wynoszą w normalnej temperaturze ok. $3\cdot 10^{-4}$ - $8\cdot 10^{-4}$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$. Wyjątkiem są jednak jony H^+ i OH^- wykazujące ruchliwość ok. dziesięciokrotnie większą (H^+ - $36,2\cdot 10^{-4}$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$, OH^- $20,5\cdot 10^{-4}$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$).

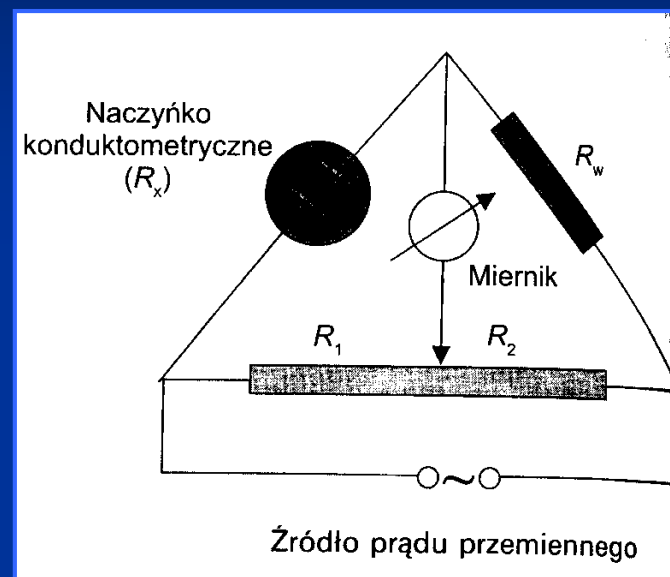
POMIAR PRZEWODNICTWA

Pomiar przewodności elektrolitów musi być dokonywany za pomocą układu pomiarowego zasilanego wyłącznie prądem przemiennym (aby uniknąć polaryzacji, elektrolizy)



Schemat mostka do pomiaru przewodności: przewodników metalicznych.

METODA KOMPENSACYJNA - polega na takim ustawieniu położenia suwaka opornika zmiennego, aby miernik nie wskazywał przepływu prądu. Wtedy prądy płynące w przeciwnych kierunkach, w obu gałęziach mostka, kompensują się i tylko wtedy zachodzi równość:



Schemat mostka do pomiaru przewodnościowych elektrolitów (mostek Kohlrauscha).

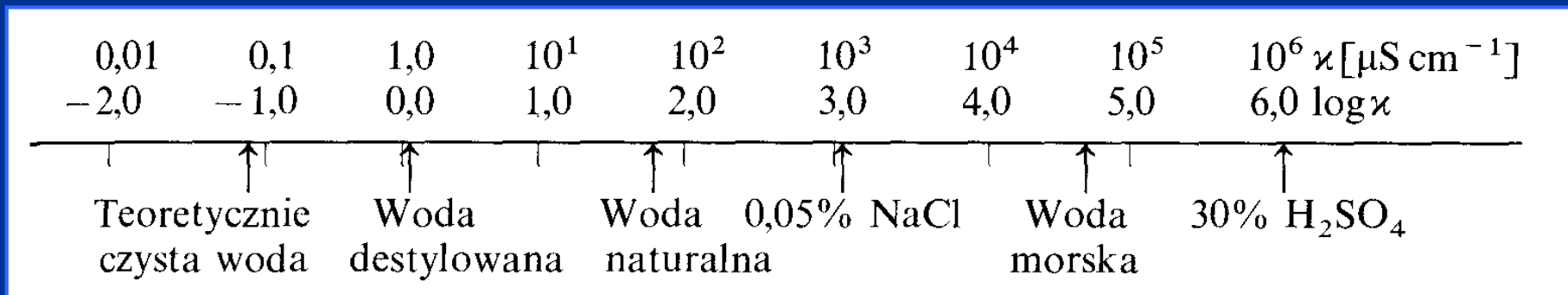
$$R_x = R_w \cdot \frac{R_1}{R_2}$$

PRZYKŁADY OZNACZEŃ METODĄ KONDUKTOMETRII BEZPOŚREDNIEJ

W konduktometrii bezpośredniej mierzy się wartość przewodności właściwej i na tej podstawie określa się stężenie lub czystość substancji.

POMIAR CZYSTOŚCI WODY

Pomiar przewodności wody pozwala określić stopień jej czystości.



Przewodność właściwa najczystszej wody w zależności od temperatury

Temperatura [°C]	Przewodność właściwa [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Temperatura [°C]	Przewodność właściwa [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	$1,47\cdot 10^{-8}$	18	$4,41\cdot 10^{-8}$
2	$1,58\cdot 10^{-8}$	26	$6,70\cdot 10^{-8}$
4	$2,12\cdot 10^{-8}$	34	$9,62\cdot 10^{-8}$
10	$2,85\cdot 10^{-8}$	50	$18,90\cdot 10^{-8}$

OZNACZENIE ZAWARTOŚCI CO₂

- Metodą konduktometryczną może być z powodzeniem przeprowadzone oznaczenie niewielkich zawartości ditlenku węgla w powietrzu (lub innym gazie).
- Przepuszcza się określoną objętość gazu z CO₂ przez płuczkę zawierającą Ba(OH)₂. Ditlenek węgla (IV) wytrąca trudno rozpuszczalny BaCO₃, w wyniku czego maleje przewodność roztworu Ba(OH)₂. Można tu wykorzystać typową krzywą wzorcową, jako zależność przewodności od ilości CO₂ znajdującego się np. w 1 m³ powietrza.

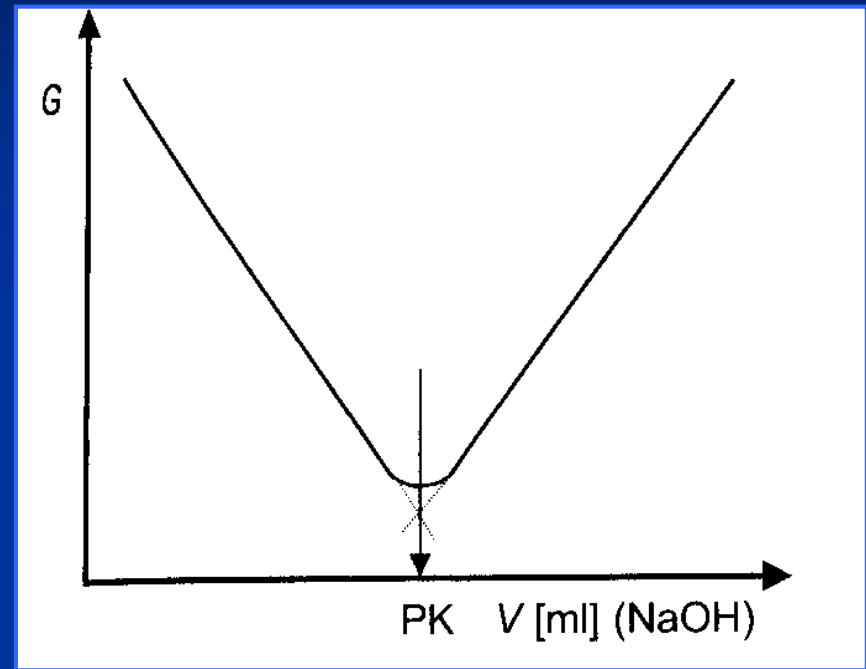
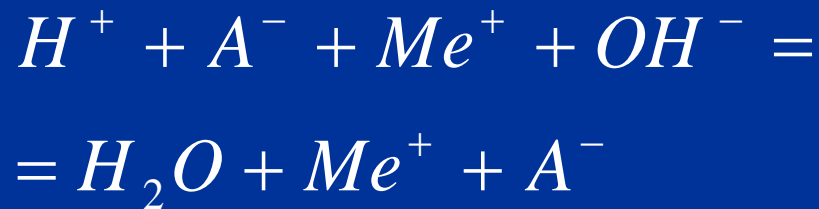
OZNACZENIE ZAWARTOŚCI NH₃

- Zawartość amoniaku można oszacować mierząc zmiany przewodności roztworu kwasu borowego (III) H₃BO₃, po przepuszczeniu przez płuczkę z tym roztworem określonej objętości gazu zawierającego amoniak.
- Przypadek - przewodność roztworu wzrasta, ponieważ ze słabo zdysocjowanego kwasu powstaje dobrze zdysocjowana sól amonowa **(NH₄)₃BO₃**.

MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

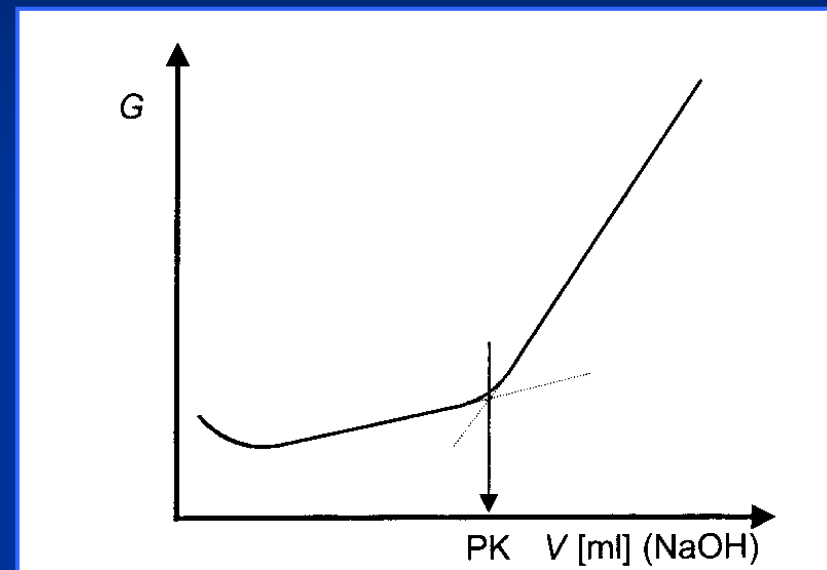
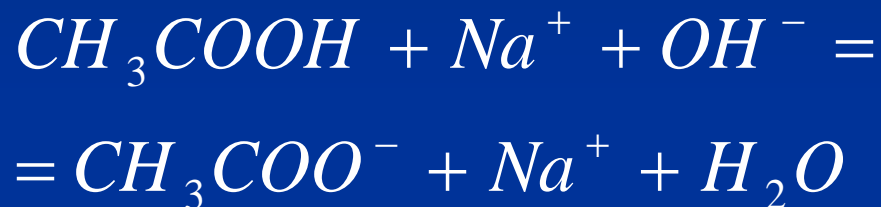
- wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania z graficznego przedstawienia funkcji $\Lambda=f(V)$, gdzie V oznacza objętość roztworu odczynnika miareczkującego.
- zmiana przewodności następuje wówczas, gdy jony substancji w roztworze różnią się ruchliwością od jonów wprowadzanych z roztworem miareczkującym.
- najczęściej miareczkowanie konduktometryczne wykonuje się w przypadku jednoskładnikowych roztworów mętnych lub zabarwionych, w których nie można stosować wskaźników, w reakcjach wytrącania (brak dobrych wskaźników) oraz przy oznaczaniu małych stężeń substancji.
- miareczkowanie konduktometryczne stosuje się prawie wyłącznie w oznaczeniach opartych na reakcjach zobojętniania, wytrącania i kompleksowania.
- metoda nie nadaje się jednak do oznaczeń opartych na reakcjach redoksymetrycznych, ponieważ zmiana ruchliwości jonu zredukowanego lub utlenionego (np. Fe_2^+ i Fe^{3+}) jest niewielka, a ponadto pomiar tak małej zmiany przewodności uniemożliwia najczęściej duża przewodność środowiska reakcji pochodząca od jonów H^+ lub OH^- .

MIARECZKOWANIE KWAS - ZASADA, MIESZANINA KWASÓW (ZASAD)



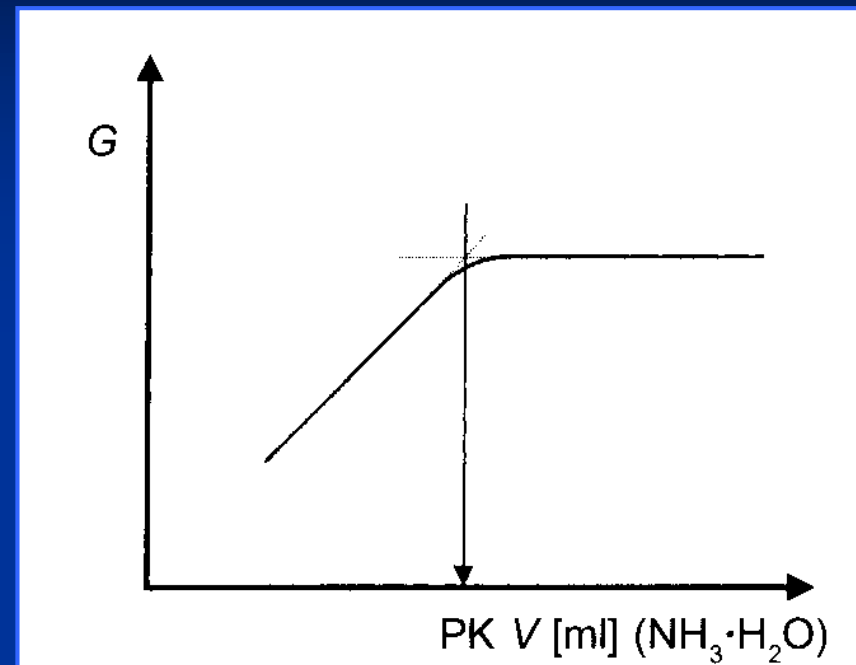
bardzo ruchliwe jony H^+ zastępowane są jonami o mniejszej ruchliwości (Me^+). Nachylenie prostych zależy od ruchliwości jonów.

MIARECZKOWANIE SŁABEGO KWASU MOCNĄ ZASADĄ (LUB SŁABEJ ZASADY MOCNYM KWASEM)



początkowa przewodność słabego kwasu octowego jest mała; w miarę dodawania NaOH powstaje dobrze zdysocjowany octan sodowy. Początkowy spadek przewodności jest wynikiem cofnięcia dysocjacji kwasu octowego spowodowanego dużym stężeniem jonów octanowych pochodzących z dysocjacji soli powstałego octanu sodu.

MIARECZKOWANIE SŁABEGO KWASU SŁABĄ ZASADĄ (LUB ODWROTNIE):

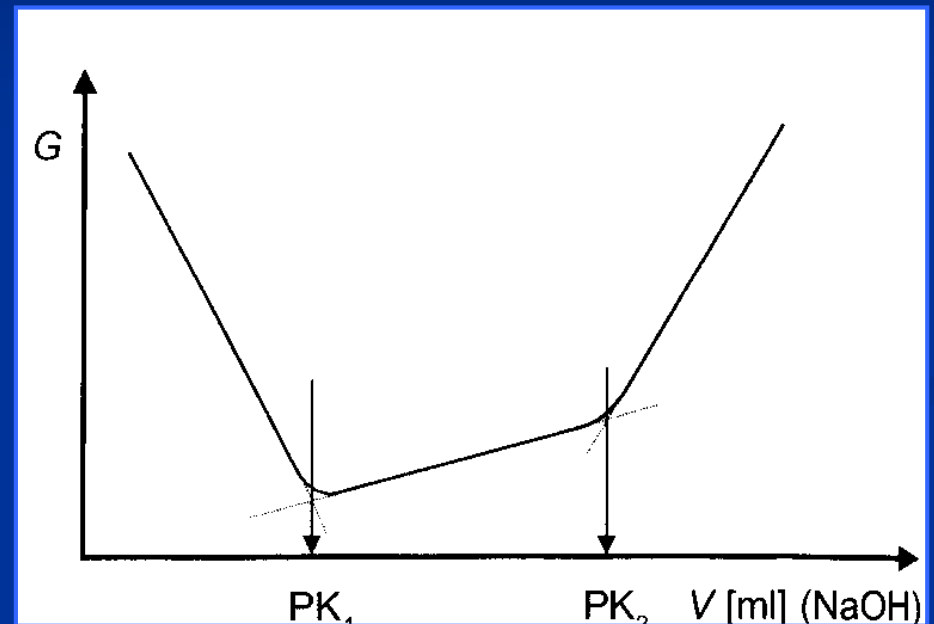


Początkowo, wskutek zwiększania się stężenia octanu amonu, przewodność roztworu rośnie, potem praktycznie nie wzrasta mimo nadmiaru odczynnika miareczkującego, ponieważ jest on bardzo słabo zdysocjowany.

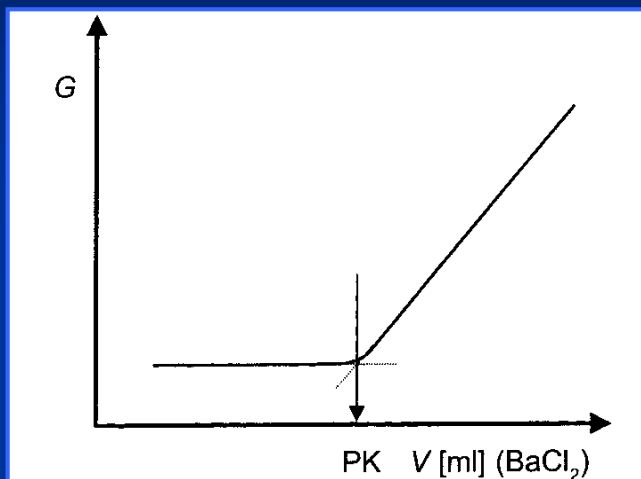
Niestety w pobliżu PK następuje zaokrąglenie obu prostych, spowodowane hydrolizą utworzonej soli, może utrudnić dokładne wyznaczenie PK miareczkowania.

MIARECZKOWANIE MIESZANINY KWASÓW, MOCNEGO I SŁABEGO- MOCNĄ ZASADĄ.

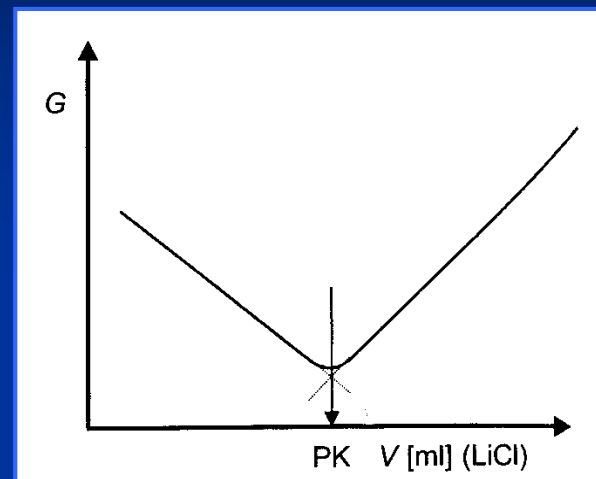
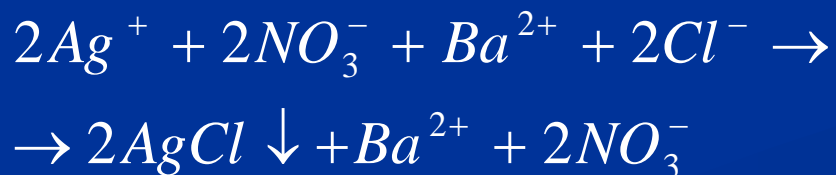
- początkowo zobojętnieniu ulega dobrze zdysocjowany mocny kwas, gdyż dysocjacja słabego kwasu jest cofnięta.
- po zobojętnieniu mocnego kwasu i zmniejszeniu stężenia jonów wodorowych do wielkości wynikającej ze stałej dysocjacji słabego kwasu następuje jego dysocjacja i zobojętnianie - wzrost przewodności skutkiem pojawienia się dobrze zdysocjowanego octanu sodu
- po przekroczeniu PK szybki wzrost przewodności wywołany nadmiarem zasady.



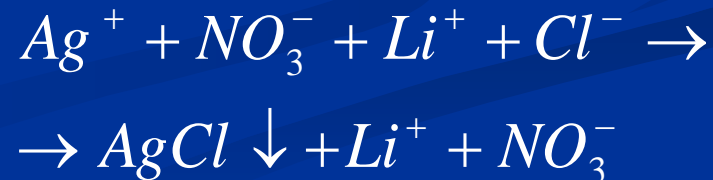
MIARECZKOWANIE WYTRACENIOWE



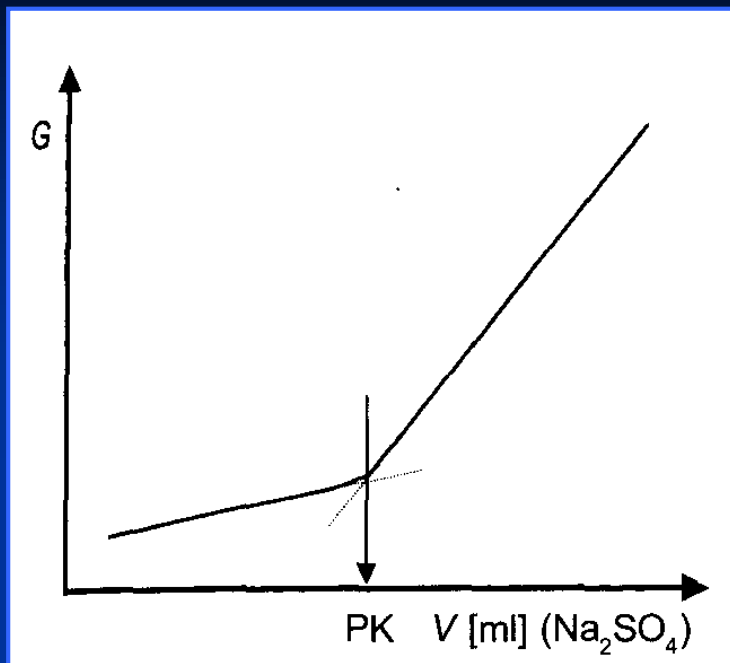
Krzywa wytrąceniowego miareczkowania konduktometrycznego dla przypadku, gdy $\Lambda^\circ(\text{Me}_1) = \Lambda^\circ(\text{Me}_2)$. Przykładowo:



Krzywa wytrąceniowego miareczkowania konduktometrycznego dla przypadku, gdy $\Lambda^\circ(\text{Me}_1) > \Lambda^\circ(\text{Me}_2)$. Przykładowo:

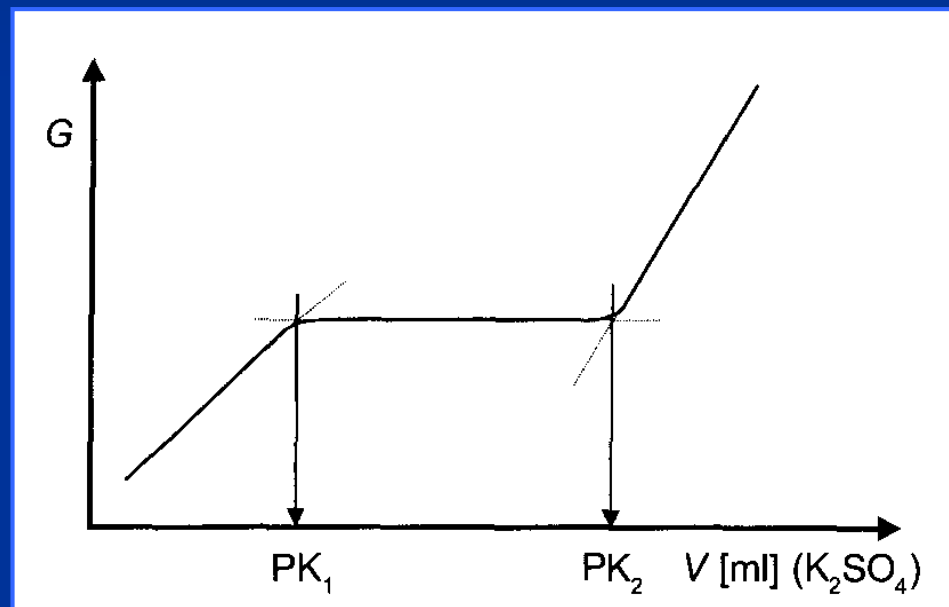
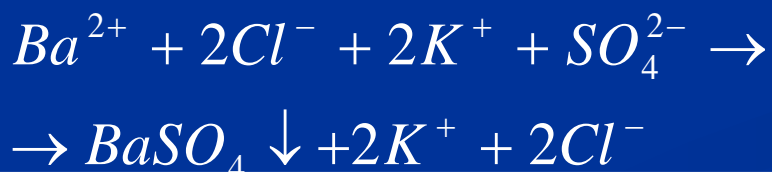


MIARECZKOWANIE MIESZANINY DWÓCH KWASÓW, MOCNEGO I SŁABEGO LUB MIESZANINY JONÓW RÓŻNIĄCYCH SIĘ GRANICZNYM PRZEWODNICTWEM MOLOWYM

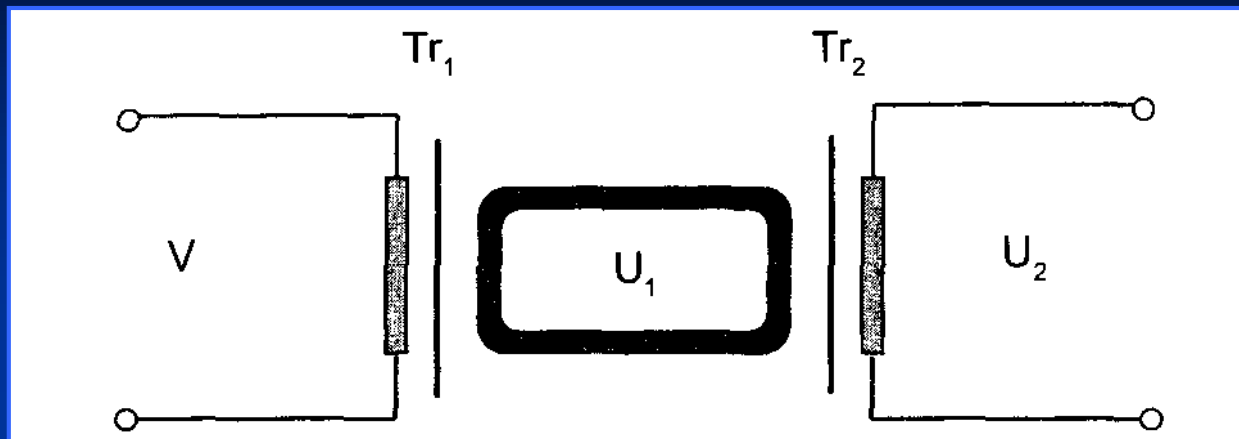


Krzywa wytrąceniowego
miareczkowania
konduktometrycznego dla
przypadku, gdy
 $\Lambda^\circ(\text{Me}_1) < \Lambda^\circ(\text{Me}_2)$.

Przykładowo:



KONDUKTOMETRIA BEZKONTAKTOWA (BEZELEKTRODOWA)



Schemat ideowy
konduktometru
bezelektrodowego.

- Analizowany roztwór znajduje się w zamkniętym (niemetalowym) naczyniu umieszczonym między uzwojeniami transformatora: pierwotnego Tr_1 i wtórnego Tr_2 .
- Pole elektromagnetyczne wytwarzane przez prąd elektryczny płynący w uzwojeniu pierwotnym indukuje w roztworze siłę elektromotoryczną, z której, zgodnie z prawem Ohma, można wyliczyć natężenie prądu:
- Wartość indukowanej SEM w roztworze zależy od napięcia prądu w uzwojeniu pierwotnym i współczynnika przełożenia transformatora k_1 (tj. stosunku napięcia w uzwojeniu pierwotnym do napięcia indukowanego w uzwojeniu wtórnym): $U_1 = k_1 \cdot V$
- natężenie prądu, proporcjonalne do przewodności roztworu, jest równe: natężenie prądu jest mierzone w uzwojeniu Tr_2 , dla którego ciecz stanowi teraz pierwotne uzwojenie transformatora. Wartość SEM będzie równa $U_2 = k_2 \cdot I_1^2$, (gdzie k_2 - współczynnik przełożenia transformatora wyrażający stosunek napięcia w uzwojeniu pierwotnym, tj. w badanym roztworze do napięcia w uzwojeniu Tr_2)

$$I = \frac{U_1}{R}$$

$$I_1 = \frac{k_1 \cdot V}{R}$$

$$U_2 = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{V}{R} = k_1 \cdot k_2 \cdot V \cdot G$$