

	Imię i Nazwisko Studenta	Data	Ocena	Podpis Prowadzącego
1				
2				

POTENCJOMETRIA

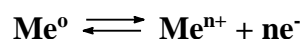
Na ćwiczeniach obowiązuje materiał zawarty w podręczniku:

R. Kocjan „Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Analiza instrumentalna. Tom 2” – rozdz. 1.4.3 (str. 23-25); 9.1-9.8 (str. 178 – 248)

Potencjometria bada różnicę potencjałów elektrochemicznych między elektrodami zanurzonymi w analizowanym roztworze. Potencjometria może mieć charakter bezpośredni i porównawczy. Podstawą potencjometrii jest pomiar siły elektromotorycznej.

Elektroda

Elektrodę stanowi przewodnik metalowy zanurzony w roztworze elektrolitu (półogniwo). W przypadku metalu o największej aktywności przewodnik ładuje się ujemnie, a elektrolit stykający się z metalem ładuje się dodatnio. Metale mało aktywne (półszlachetne i szlachetne) mają ładunek dodatni, a elektrolit bezpośrednio stykający się z przewodnikiem ładuje się ujemnie. Istotnym elementem przewodnictwa jest *prężność roztwórcza*, która wiąże się bezpośrednio z istnieniem pojęcia podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz: metal/roztwór.



Prąd elektryczny płynie wymiennie w obu kierunkach przez granice faz: metal/roztwór aż do ustalenia się stanu równowagi. Wtedy elektroda wykazuje określony potencjał względem roztworu. Wartość potencjału ustalającego się na granicy faz: metal/roztwór elektrolitu zależy od właściwości metalu elektrodowego, aktywności elektrolitu i temperatury.

Jeżeli dwie elektrody (jedna zbudowana z metalu I) i druga elektroda (metal II) zanurzone są w roztworze ich soli o aktywności równej 1, to siła elektromotoryczna ogniwa (SEM) tego układu jest równa różnicy potencjałów elektrody zbudowanej z metalu I i elektrody zbudowanej z metalu II:

$$\text{SEM} = \Delta E = E_{\text{Me I}} - E_{\text{Me II}} = E_{\text{wsk.}} - E_{\text{odn.}}$$

$E_{\text{wsk.}}$ – potencjał elektrody wskaźnikowej; $E_{\text{odn.}}$ – potencjał elektrody odniesienia

Za zmianę SEM ogniwa odpowiedzialna jest elektroda wskaźnikowa, na której zachodzi reakcja półowkowa:



Ogólne równanie na potencjał jest określone równaniem Nernsta:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{X}(\text{red})}}{a_{\text{X}^{n+}(\text{oks})}} \quad \text{lub} \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{X}^{n+}(\text{oks})}}{a_{\text{X}(\text{red})}}$$

E – potencjał elektrody; E₀ – standardowy potencjał elektrody; R – stałą gazową (stała uniwersalna) 8,314510 [J · K⁻¹ · mol⁻¹]; T – temperatura bezwzględna w stopniach K; F – stała Faradaya równa wartości ładunku jednego mola elektronów 9,6485309 · 10⁴ C · mol⁻¹; n – liczba elektronów biorących udział w reakcji red-oks; a – aktywność oznaczanego jonu.

Uwzględniając: stałe wartości R, T, F; ln = 2,303 log; aktywność substancji stałej = 1, równanie Nernsta przyjmuje postać:

$$E = E_0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} \text{ lub } E = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log a_{X^{n+}}$$

Jeżeli w roztworze występuje więcej niż jeden jon elektroaktywny lub substancje, które reagują z jonem głównym albo substancje, które ulegają elektrodowym reakcjom utleniania lub redukcji, to wartość potencjału obliczana jest z uwzględnieniem wszystkich czynników na niego wpływających. Taki potencjał nazywany jest *potencjałem rzeczywistym* (formalnym).

Standardowy potencjał elektrody (standardowy potencjał reakcji połówkowej, potencjał normalny, E₀) jest to potencjał elektrody w takich warunkach, że iloraz stężeń wszystkich substratów i produktów reakcji połówkowej = 1 (ponieważ log 1 = 0).

Mechanizm powstawania potencjału tłumaczy podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda-roztwór. Przyjęto, iż warstwa ta złożona jest z: warstwy wewnętrznej; zewnętrznej; płaszczyzny poślizgu oraz warstwy dyfuzyjnej (warstwa rozmyta). Na metalicznej powierzchni elektrody gromadzą się jony roztworu (nie hydratowane) o znaku przeciwnym do ładunku metalu. Jest to uporządkowana, jednowarstwowa *faza stała – wewnętrzna*. Na niej znajduje się *warstwa zewnętrzna* składająca się z jonów solwatowanych o znaku przeciwnym niż ładunek powierzchni fazy stałej. Fazy wewnętrzna (stała) i zewnętrzna stanowią *fazę adsorpcyjną*. Faza adsorpcyjna łączy się z *fazą dyfuzyjną* (rozproszone w rozpuszczalniku jony elektrolitu) poprzez *płaszczyznę poślizgu*.

Metody potencjometryczne w analizie ilościowej opierają się na zależności między stężeniem (aktywnością) oznaczanego jonu w roztworze a potencjałem odpowiedniej elektrody (półogniwa). W celu przeprowadzenia analizy należy zbudować ogniwo, w którym jedna elektroda pozostaje w równowadze z oznaczaną substancją, stanowiąc elektrodę wskaźnikową (jej potencjał zależy od stężenia, a druga jest elektrodą odniesienia (porównawczej) o stałym potencjale, np. nasyconej elektrody kalomelowej NEK.

Podział metod potencjometrycznych

Metody potencjometryczne polegają na pomiarze siły elektromotorycznej (SEM) odpowiedniego ogniwa. Możemy je podzielić na dwie grupy:

1. Metody bezpośrednie – polegają na wyznaczeniu stężenia oznaczanego składnika na podstawie wartości SEM ogniwa, którego kalibracja jest dokonana za pomocą próbek wzorcowych (pomiar pH roztworu, oznaczanie stężeń różnych jonów za pomocą elektrod jonoselektywnych).

2. Miareczkowanie potencjometryczne, w którym wyznacza się zmiany SEM odpowiedniego ogniwa spowodowane dodawaniem mianowanego roztworu miareczkującego (na podstawie zmian SEM wyznacza się pK miareczkowania różnymi metodami: obliczeniową,

graficznymi: metodą pierwszej pochodnej $pH = f(V)$, metodą drugiej pochodnej $\Delta pH/\Delta V = f(\bar{V})$. Ten typ miareczkowania będzie przedmiotem ćwiczeń. Miareczkowanie potencjometryczne polega na obserwacji zmian potencjału elektrody wskaźnikowej (np. elektrody szklanej) zanurzonej wraz z elektrodą odniesienia w roztworze badanym, w zależności od dodawanego titranta. Metodę miareczkowania potencjometrycznego można stosować dla wszystkich typów oznaczeń, jeżeli dobrana jest odpowiednia elektroda wskaźnikowa.

Zasady pomiaru potencjometrycznego

Metody potencjometryczne można stosować do tych układów, które są opisane przez równanie Nernsta.

Pomiary potencjometryczne powinny być przeprowadzone w stanie równowagi, a więc bez przepływu prądu rzędu 10^{-12} A, które praktycznie nie zakłócają stanu równowagi. Takie prądy płyną przez zastosowanie jako mierników specjalnych woltomierzy zwanych pehametrami.

Obie elektrody muszą być połączone tak, aby możliwy był przepływ jonów – klucz elektrolityczny lub błona półprzepuszczalna.

Pehametria

Jednym z rodzajów potencjometrii jest pehametria, która dotyczy pomiaru stężenia jonów H^+ (dokładniej $pH = -\log [a_{H^+}]$). Znajomość pH ma zasadnicze znaczenie dla wielu procesów biologicznych, chemicznych oraz w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Pehametria dzieli się na: *pehametrię bezpośrednią* niewymagającą buforów, a do pomiarów wykorzystywane są elektrody: wodorowa, chinhydrynowa, antymonowa; oraz *pehametrię porównawczą*, która odbywa się z udziałem dwóch elektrod: jedna jest wskaźnikowa, a druga odniesienia. Metoda ta bezwzględnie wymaga stosowania przed pomiarami kalibracji roztworami buforów (te same wymagania dotyczą całej potencjometrii nie bezpośredniej).

Rodzaje i podział elektrod

Elektrodą (półogniwem) nazywamy układ red-oks złożony z metalu – przewodnika prądu (wyprowadzenie elektrody) oraz roztworu zawierającego określone jony w formie zredukowanej lub utlenionej. Wyróżniamy: *elektrody pierwszego rodzaju*; *elektrody drugiego rodzaju*; *elektrody trzeciego rodzaju*; *elektrody red-oks*; *elektrody jonoselektywne*

1. Elektrody pierwszego rodzaju

Elektrody metalowe - Zbudowane z metalu zanurzonego w roztworze zawierającym jego kationy. Elektrody metalowe: srebrna, miedziana, cynkowa i rtęciowa – blaszka z odpowiedniego metalu (rtęć na łyżeczce) w roztworze zawierającym kation tego metalu o określonej aktywności. – wskaźnikowe. Odwracalna względem kationu $Me^0 = Me^{n+} + ne$

Elektrody gazowe – gaz zanurzony w roztworze zawierającym jego aniony, odwracalna względem anionu $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$ (wyjątkiem jest elektroda wodorowa – odwracalna względem kationu).

Wodorowa – blaszka platynowa pokryta czernią platynową, zanurzona w roztworze o aktywności jonów wodorowych = 1 – elektroda porównawcza. Potencjał normalny (standardowy) = 0 $H_2 = 2H^+ + 2e$

2. Elektrody drugiego rodzaju

Są to elektrody odwracalne względem wspólnego anionu. Połączenie metalu pokrytego jego trudno rozpuszczalną solą zanurzonych w roztworze soli o wspólnym anionie (tworzącym

trudno rozpuszczalną sól metalu). Elektrody drugiego rodzaju stosowane są zazwyczaj jako elektrody odniesienia. Nasycony roztwór chlorku potasu (np. w elektrodzie kalomelowej i chlorosrebrnej) gwarantuje stałe stężenie jonów Cl^- w określonej temperaturze. Dzięki temu potencjał rzeczywisty **E** elektrody jest niezmienny.

Elektroda chlorosrebrna – chlorek srebra pokrywa blaszkę srebrną, zanurzoną w roztworze chlorków o określonej aktywności. **Ag, $\text{AgCl}_{(s)}$ / Cl^-** . Potencjał zależny od stężenia chlorków.

Elektroda kalomelowa – najczęściej stosowana elektroda porównawcza. **Hg, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ /KCl**. Reakcja elektrodowa dotyczy uwalniania jonów rtęci **Hg_2^{2+}** , reakcja następna wiązania jonu w chlorek rtęci. Reakcje przebiegają z wydzielaniem elektronów. Potencjał zależny od zmiany aktywności jonów chlorkowych Cl^- . Roztwór elektrolitu to nasycony KCl.

Elektroda siarczano(VI)- rtęciowa.

3. Elektrody trzeciego rodzaju

Są to elektrody odwracalne względem wspólnego kationu. Układ złożony z metalu, jego trudno rozpuszczalnej soli i drugiej trudno rozpuszczalnej soli o wspólnym anionie. Elektroda zanurzona jest w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli kationu tworzącego drugą trudno rozpuszczalną sól. Elektroda jest odwracalna względem tego kationu – potencjał zależy od stężenia tego kationu. **Pb, PbCO_3 , $\text{CaCO}_3/\text{Ca}^{2+}$** .

4. Elektrody redoks

Elektrody wskaźnikowe. Stanowią je metale bierne chemicznie zanurzone w roztworze zawierającym postać utlenioną i zredukowaną pierwiastka lub związku **Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+}** . Potencjał elektrody zależy od pH roztworu.

5. Elektrody jonoselektywne

W innych typach elektrod procesem potencjotwórczym jest określona reakcja redoks, w której następuje wymiana elektronów. Inaczej jest w jonoselektywnych elektrodach membranowych. Elektrody te są zaopatrzone w membranę jonoselektywną, która oddziela odpowiednie półogniwo od roztworu badanego. Membrana taka jest wrażliwa na aktywność jonów określonego rodzaju. Na potencjał elektrody membranowej składa się *potencjał międzyfazowy* na granicy faz membrana-roztwór, uwarunkowany wymianą jonową między roztworem a membraną, oraz *potencjał dyfuzyjny*, wynikający z procesów zachodzących wewnątrz membrany, przynajmniej w jej warstwie przylegającej do roztworu.

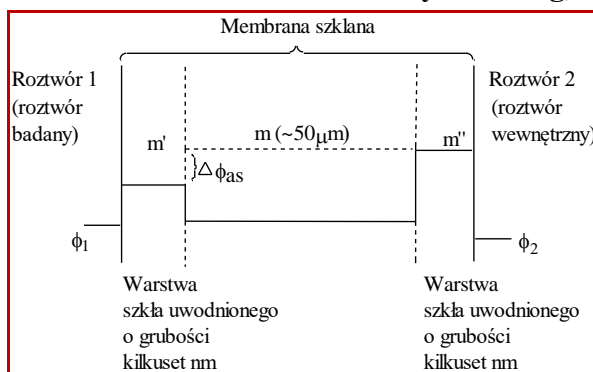
- z membranami stałymi: szklana i krystaliczne (homogeniczne i heterogeniczne)
- z membranami ciekłymi: z kationitem, z anionitem, ze związkami makrocyklicznymi
- uczulane: enzymatyczne, gazowe.

Elektrody stałomembranowe nie mają możliwości transportu jonów oznaczanych przez membranę. Natomiast w przypadku elektrod ciekłomembranowych możliwy jest selektywny transport jonów przez membranę. Mechanizm działania tych elektrod jest różny, lecz selektywność jonowa elektrod ma zastosowanie do wszystkich typów membran.

5.1. Elektrody wskaźnikowe stałomembranowe. Potencjał w określonym przedziale zależy liniowo od logarytmu aktywności danego jonu w roztworze. Mają membranę z różnych materiałów, która selektywnie przepuszcza określone jony. Niestety są czułe również na inne jony w roztworze. Membrany służą jako stabilizatory energii oznaczanych jonów. Są specyficznym wymiennicem jonów z unieruchomionymi przeciwnonami.

Elektroda szklana – z membraną szklaną. Najczęściej stosowana elektroda do oznaczania jonów wodorowych (również do innych kationów jednowartościowych). Składowe budujące elektrodę szklaną:

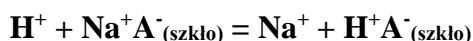
- Banieczka cienkościenna ze szkła elektrodowego
 - Rurka wykonana ze szkła wysoko oporowego
 - Roztwór wewnętrzny o znanym pH (0,1 mol/l HCl)
 - W nim zanurzona elektroda wyprowadzająca – chlorosrebrowa (Ag, AgCl)
 - Hermetyczna oprawka rurki
 - Bolec metalowy połączony z e. wyprowadzającą – zewnętrznym kontaktem e.
 - Zestawiona z e. porównawczą – kalomelową lub wbudowaną chlorosrebrną (Ag, AgCl/KCl)
- Ag, AgCl / HCl /membrana sz./ roztwór badany / e. o. Hg, Hg₂Cl₂ / KCl(nas)**



Potencjał membrany $E_m = (\varphi_2 - \varphi_1)$ stanowi sumę różnic potencjałów na wszystkich granicach faz:

$$E_m = (\varphi_2 - \varphi_{m''}) + (\varphi_{m''} - \varphi_m) + (\varphi_m - \varphi_{m'}) + (\varphi_{m'} - \varphi_1)$$

Strukturę szklanej membrany przedstawiono na schemacie. Oddziaływania roztworu z membraną zachodzą w bardzo cienkiej warstwie uwodnionego szkła znajdującego się w bezpośrednim kontakcie z roztworem. Transport elektryczny we wnętrzu membrany odbywa się za pośrednictwem kationów metali alkalicznych, takich jak Na^+ lub Li^+ . Różnica potencjałów między membraną a roztworem powstaje w wyniku reakcji wymiany jednowartościowych kationów metali alkalicznych ze szkła na jony wodorowe. Podstawa mechanizmu działania elektrody szklanej jest wymiana jonów sodowych szkła na jony wodorowe roztworu:



Reakcja powyższa zachodzi bez wymiany elektronów i w ten sposób mechanizm powstawania potencjału membranowego zasadniczo różni się od mechanizmu powstawania różnicy potencjałów w półogniwach. Grupy anionowe w szkle rozmieszczone są w jego trójwymiarowej sieci polikrzemianowej. Należy zauważyć, że reakcja zachodzi po obu stronach membrany szklanej aż do ustalenia się równowagi termodynamicznej.

Stosuje się prawie wyłącznie *elektrody szklane kombinowane* – połączenie elektrody szklanej i elektrody chlorosrebrnej umieszczonych w jednej oprawie.

Elektroda szklana uzyskuje potencjał zależny od stężenia jonów chlorkowych w roztworze wewnętrznym. Potencjał elektrody wyprowadzającej względem tego roztworu ma wartość stałą. Potencjał elektrody szklanej składa się z dwóch potencjałów: potencjału roztworu napelniającego elektrodę względem roztworu zewnętrznego i potencjału elektrody wyprowadzającej względem roztworu wewnętrznego. Ponieważ ten drugi ma wartość stałą, potencjał elektrody szklanej zależy od różnicy pH obu roztworów.

$$E = E_{(sz)}^0 - 0.0592\text{pH}$$

Należy podkreślić, że w praktyce pomiary pH z użyciem elektrody szklanej mają charakter porównawczy – mierzy się SEM ogniwa z roztworem standardowym (o ściśle określonej

wartości pH), a następnie badanym X. W temperaturze 25° otrzymuje się następującą zależność:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{\text{standard}} + (E_x - E_{\text{standard}})/0,0591$$

Elektrody szklane różnych typów wykazują różnice w wartościach E° , tzn., że różne potencjały mogą odpowiadać tym samym, określonym, wartościom pH (potencjały nie są ściśle odtwarzalne). Dlatego przy zastosowaniu elektrody szklanej wartość pH może być wyznaczona tylko metodą porównawczą, na podstawie zmiany potencjału elektrody. Zmiana ta następuje, gdy roztwór buforowy jest zastąpiony przez roztwór badany. Wzory na potencjał elektrody w roztworze badanym (x) i w roztworze buforowym (wz) są następujące:

$$E_x = E^\circ - k \text{pH}_x$$
$$E_{wz} = E^\circ - k \text{pH}_{wz}$$

Po dodaniu stronami:

$$E_x - E_{wz} = -k(\text{pH}_x - \text{pH}_{wz})$$
$$\text{pH}_x - \text{pH}_{wz} = -\frac{E_x - E_{wz}}{k}$$
$$\text{pH}_x = \text{pH}_{wz} - \frac{E_x - E_{wz}}{k}$$

Jest to podstawowe równanie pehametrii. Nie występuje w nim E° . Pomiarowi podlega zmiana potencjału elektrody ($E_{wz} - E_x$) spowodowana przeniesieniem elektrody szklanej wraz z elektrodą kalomelową z roztworu wzorcowego do roztworu badanego. Zmiana potencjału elektrody jest proporcjonalna do różnicy pH roztworów. Stąd pehametr jest przyrządem do pomiarów różnic pH dwóch roztworów.

Elektrody membranowe krystaliczne

Elektrody homogeniczne – mają membrany zbudowane z kryształów (monokryształy odpowiedniej soli, układy polikrystaliczne lub mieszanina kryształów trudno rozpuszczalnej soli). Elektroda fluorkowa (membrana z monokryształu fluorku lantanu).

Elektrody heterogeniczne – membrana składa się z substancji aktywnej rozproszonej w obojętnym nośniku. Nośnik: parafina, polietylen, polistyren, PCV. Nośnik polepsza właściwości mechaniczne membrany. Musi być hydrofobowy. Substancja aktywna: trudno rozpuszczalna sól lub wymiennicz jonowy.

5.2. Elektrody cieklomembranowe

Membrana stanowi ciekłą fazę organiczną o charakterze jonowymieniacza.

Elektrody zawierające kationity – na przykład *elektroda wapniowa*. Substancją elektrodowo czynną o ładunku ujemnym jest kationit – sól Dniestru didecyłowego kwasu fosforowego (V). służy do oznaczania jonów wapnia.

Elektrody zawierające anionity – najczęściej stosowanymi anionitami są czwartorzędowe sole amoniowe (elektroda chlorkowa) i sole kompleksowe ($\text{Me}(\text{fenantrolina})_3\text{X}_2$ $\text{Me}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ i Fe^{2+}) X jest jednowartościowym anionem własnym, który jest oznaczany NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , I^- . Najpopularniejsza jest tu *elektroda azotanowa*.

Elektrody zawierające związki makrocykliczne – membrany zawierają związki obojętne (etry koronowe) koordynujące jony określonych wymiarów.

5.3. Elektrody jonoselektywne uczulane

Elektrody enzymatyczne – elektroda reaguje na prostsze jony powstałe w wyniku rozkładu oznaczanego związku przez specjalne enzymy (*elektroda do oznaczania mocznika* z enzymem ureazą). Składają się z elektrody szklanej pokrytej warstwą żelu akryloaminowego zawierającego enzym.

Elektrody gazowe – wspólną reakcją tych elektrod jest reakcja oznaczanego gazu (CO_2 , SO_2 , NH_3) z wodą, w wyniku której powstaje jon. Membrana jest przepuszczalna dla gazu oznaczanego. Ma charakter elektrody kombinowanej z wbudowaną elektrodą wewnętrzną. Budowa podobna do elektrody enzymatycznej. Ponieważ oznaczane gazy pozostają w równowadze z jonami wodorowymi i wodorotlenowymi, gazy te najczęściej oznaczają się pehametryczną elektrodą szklaną.

Zastosowanie potencjometrii, pehametrii i miareczkowania potencjometrycznego

Metody potencjometryczne, pod względem zastosowania, podzielić można na dwie zasadnicze grupy. Do pierwszej należą prace o charakterze analitycznym, a do drugiej metody pomiarów różnych wielkości fizykochemicznych.

W zakresie związków nieorganicznych oznaczano małe ilości chlorków w stężeniach rzędu 10^{-6} M z zastosowaniem elektrody srebrowej. Z zastosowaniem tej samej elektrody oznaczano chlorki w moczu, pocie i innych płynach biologicznych. Sporo prac poświęcono oznaczaniu jodków w obecności chlorków, CaO w glebie i mleku wapiennym. Siarkowódz wykrywano w wodzie w ilości 0,005-0,2 mg w 1000 litrach wody.

Metody analityczne dotyczące związków organicznych obejmują prace poświęcone oznaczaniu: małych ilości fenolu (rzędu 0,5-12 części na milion) w wodzie, sokach, środkach piorących, karboksyhemoglobiny we krwi, żelatyny w roztworach, mocznika, jak również stopnia hydrolizy protein. Interesująca jest metoda oznaczania liczby jodowej tłuszczów na podstawie zmiany SEM ogniwa. Na uwagę zasługują również metody oznaczania glikozy, acetylofenetydyny w tabletkach i w miksturze.

Potencjometria posłużyła do wyjaśnienia wielu reakcji strąceniowych. Badano reakcje strąceniowe nierozpuszczalnych fosforanów, arsenianów, antymonianów i arseninów, jak również szybkość przebiegu niektórych reakcji chemicznych.

W zakresie analizy nieorganicznej w środowisku wodnym oznaczano na drodze miareczkowania potencjometrycznego: żelazo, miedź, złoto, antymon, arsen, fosfor, rodanki, H_2O_2 i nadtlenki, jony cerowe, dwuchromianowe, żelazowe, mieszaninę ceru, chromianu i wanadu, dwuwęglan i chlorki w surowicy.

W zakresie analizy organicznej oznaczano hydrochinon, pochodne hydrazyny, kwas askorbowy, pierwszorzędowe aminy aromatyczne, prokainę, sulfonamidy, a za pomocą miareczkowania bromianometrycznego sulfonamidy, amidy, merkaptany, fenole, kwasy karboksylowe, tioacetamid i inne.

Z innych prac dotyczących miareczkowania potencjometrycznego w środowisku niewodnym należy wymienić oznaczanie akrydyny w kwasie octowym, aspiryny i acetylofenetydyny w obecności kofeiny w roztworze niewodnym itd.

Analizy potencjometryczne

1. Oznaczenie zawartości słabego kwasu

Pomiary pH prowadzimy na pehametrze typ N-512 przy pomocy elektrody szklanej kombinowanej Sag P-205W. Przed wykonaniem pomiarów pehametr należy wykalibrować na dwa bufory wzorcowe $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 6,88$ (bufor fosforanowy) i $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 9,22$ (bufor boraksowy). Pomiary i kalibrację wykonujemy zgodnie z instrukcją obsługi. Roztwór kwasu octowego otrzymany od asystenta uzupełniamy wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej na 100 ml. Następnie pobieramy 10 ml do naczynka pomiarowego i również uzupełniamy wodą destylowaną do 100 ml. Następnie roztwór miareczkujemy mianowanym roztworem NaOH (o stężeniu 0,1 mol/l) porcjami po 0,5 ml (pomiar orientacyjny). Przed każdym pomiarem roztwór miareczkowany mieszamy mieszadłem magnetycznym kilkadziesiąt sekund. pH mierzymy po zatrzymaniu mieszadła. Pomiar właściwy wykonujemy zagęszczając pomiary w pobliżu punktu równoważnikowego (miareczkujemy porcjami po 0,1 ml NaOH). Zawartość kwasu octowego obliczamy ze wzoru:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1000} \cdot W_{k/p}$$

1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SŁABEGO KWASU METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ

Wyniki pomiarów i obliczenia zestawiono w następującej tabeli.

Pomiar orientacyjny		Pomiar właściwy					
V _(ml)	pH	V	pH	ΔV	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$	V _{sr}

Sporządzono wykres zależności: $\text{pH} = f(V)$

Objętości roztworu miareczkującego

Odpowiadająca P.R. znajduje się w przedziale - ml

Objętość odczynnika miareczkującego odpowiadająca P.R. miareczkowania znaleziona z wykresu $\text{pH} = f(V)$ wynosi

$W_{k/p}$ – współmierność kolby z pipetą

2. PEHAMETRYCZNE OZNACZANIE WĘGLANÓW I WODOROWĘGLANÓW W MIESZANINIE

Stała dysocjacji dla kwasu węglowego, dysocjującego stopniowo wynosi:

I stopień dysocjacji: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$

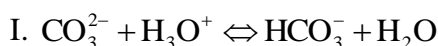
$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7}; pK_1 = 6,4$$

II stopień dysocjacji: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

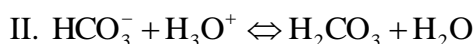
$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 6 \cdot 10^{-11}; pK_2 = 10,2$$

Oznaczenie polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem kwasu i równoczesnym odczytywaniu pH roztworu.

W czasie miareczkowania zachodzą kolejno następujące przemiany protolityczne:



zasada₁ kwas₁ kwas₂ zasada₂



zasada₂ kwas₂ kwas zasada

Punkt równoważnikowy I-go procesu następuje, gdy pH roztworu wynosi 8,3

$$pH_{PR_I} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(6,4 + 10,2) = 8,3$$

Punkt równoważnikowy II-go procesu następuje, gdy pH roztworu wynosi 3,9

$$pH_{PR_{II}} = \frac{1}{2}(pK_1 - \log c_k) = \frac{1}{2}(6,4 - \log 0,04^*) = \frac{1}{2}(6,4 + 1,4) = 3,9$$

*) - $c_k = 0,04$, ponieważ rozpuszczalność CO_2 w temperaturze pokojowej wynosi $0,04 \text{ mol/l}$.

Wykonanie oznaczenia:

Aparatura: pehametr, elektroda szklana kombinowana, mieszadło magnetyczne.

Metodyka oznaczenia: Pomiar pH prowadzimy na pehametrze typ przy pomocy elektrody szklanej kombinowanej ESAgP-309W.

Przed wykonaniem pomiarów pehametr należy wykalibrować na dwa bufony wzorcowe $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 6,88$ (bufor fosforanowy) i $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 9,22$ (bufor boraksowy).

Pomiary i kalibrację wykonujemy zgodnie z instrukcją obsługi. Roztwór węglanów i wodorowęglanów otrzymany od asystenta uzupełniamy wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej na 100 ml. Następnie pobieramy 10 ml do naczynka pomiarowego i również uzupełniamy wodą destylowaną do ok. 100 ml. W naczynku pomiarowym umieszczamy magnes mieszadła oraz zanurzamy elektrodę (należy pamiętać aby wyprowadzenie elektrody odniesienia było również zanurzone). Sprawdzamy i regulujemy obroty mieszadła. Odczytujemy pH roztworu przed miareczkowaniem (ok. 10). Biuretę uzupełniamy

Następnie sporządzamy wykres $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$ i wyznaczamy graficznie punkty równoważnikowe (metodą wykreślenia równoległych). Odczytujemy objętości kwasu odpowiadające punktom równoważnikowym

$V_1 =$ objętość kwasu równoważna $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$

$V_2 =$ objętość kwasu równoważna Na_2CO_3 i NaHCO_3

Wynik podajemy jako sumę milimoli Na_2CO_3 i NaHCO_3 .

1. Ilość milimoli $\text{Na}_2\text{CO}_3 = C_{\text{HCl}} \cdot V_1 \cdot W_{k/p}$

2. Ilość milimoli $\text{NaHCO}_3 = C_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot W_{k/p}$

Wyniki podajemy z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.

Imię i nazwisko studenta	Data	Ocena	Podpis prowadzącego

MIARECZKOWANIE KONDUKTOMETRYCZNE

Na ćwiczeniach obowiązuje materiał zawarty w podręczniku:

R. Kocjan „Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Analiza instrumentalna. Tom 2” – rozdz. 1.4.3 (str. 23-25); 13.1-13.7 (str. 328 – 347)

Konduktometria polega na pomiarze przewodnictwa elektrycznego lub oporu roztworu znajdującego się między dwiema elektrodami obojętnymi w warunkach stosowania napięcia zmiennego o częstotliwości nie przekraczającej ok. 10^5 Hz.

Zdolność do przewodzenia prądu jest jedna z cech elektrolitów. Nie jest to jednak właściwość swoista dla danego jonu, jak np. potencjał. Wielkość przewodnictwa zależy od wszystkich jonów obecnych w roztworze i od reakcji zachodzących między nimi. Jeżeli jednak stężenia wszystkich soli (z wyjątkiem badanej) są niezmiennie, to obserwowane zmiany przewodnictwa można powiązać ze zmianami stężenia badanej soli. Na tej zasadzie opiera się analiza konduktometryczna.

Do pomiaru oporu lub przewodnictwa metali służy mostek Wheatstone’a. Jednak w odróżnieniu od przewodników metalicznych pomiar oporu elektrolitów może być tylko w niektórych przypadkach wykonywany przy zastosowaniu prądu stałego. Prąd stały powoduje bowiem zmiany w składzie elektrolitu i na powierzchni elektrod.

Istnieje liniowa zależność pomiędzy stężeniem danego jonu i jego udziałem w przewodnictwie roztworu, więc można oceniać postęp reakcji wykonując szereg kolejnych pomiarów konduktometrycznych, co jest podstawą metody znanej jako **miareczkowanie konduktometryczne**. W tej metodzie zmiana przewodnictwa jest powiązana ze zmianą stężenia tego rodzaju jonów, który reaguje w czasie miareczkowania. Miareczkowania konduktometryczne są stosowane do oznaczania wielu związków organicznych i nieorganicznych przy zastosowaniu reakcji zobojętniania, wytrącania i kompleksowania. Ponadto pomiary przewodnictwa mogą być stosowane do wyznaczenia stałych dysocjacji i tworzenia kompleksów, pomiarów rozpuszczalności oraz wpływu rozpuszczalnika w roztworze.

Podobnie jak w przypadku przewodników metalicznych, wartość R oporu zależy nie tylko od wewnętrznych właściwości roztworu, ale od jego długości i powierzchni przekroju:

$$R = \rho \cdot l/A$$

Gdzie: ρ jest opornością właściwą materiału, tzn. opornością między przeciwległymi ścianami sześcianu (tego materiału) o krawędzi 1 cm.

Wartość ρ (wyrażona w $\Omega \cdot \text{cm}$.) jest zwykle znacznie większa niż dla metali. Iloraz l/A w przypadku naczynka konduktometrycznego jest znany jako tzw. „stała naczynka” „K” lub „ K_n ” wyznaczana przez kalibrowanie roztworem o znanej oporności właściwej.

Odwrotnością oporności właściwej jest przewodnictwo właściwe κ o wymiarze $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, czyli 1 przez $\Omega \cdot \text{cm}$. Mamy więc:

$$1/R = A/\rho l = \kappa(A/l) = \kappa/K_n.$$

Jeżeli do naczynka, w którym $A = 1 \text{ cm}^2$ i $l=1 \text{ cm}$ przyłożyć napięcie 1 V , to natężenie prądu w amperach będzie równe wartości κ , czyli $1/R$.

Dla roztworów elektrolitów przewodnictwo właściwe jest funkcją stężenia elektrolitu – w bardzo rozcieńczonych roztworach mocnych (całkowicie dysocjowanych) elektrolitów przewodnictwo staje się proporcjonalne do stężenia.

Przewodnictwo molowe (konduktywność molowa) jest określona wzorem:

$$\Lambda = 1000 \kappa/c \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$$

gdzie: κ – przewodnictwo właściwe, c – stężenie molowe

Wartość Λ może być wyznaczona z pomiarów R , K_n i c przy pomocy zależności:

$$\Lambda = 1000 K_n/cR.$$

Przewodnictwo molowe rośnie ze wzrostem rozcieńczenia i osiąga wartość graniczną Λ_0 , jest wielkością charakterystyczną dla danego elektrolitu i składa się z granicznych przewodnictw kationów: Λ_0^+ i anionów Λ_0^- + $\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-$.

Np. $\Lambda_0(\text{KCl}) = 74 + 76 = 150$.

Wartości Λ_0^+ oraz Λ_0^- mogą być wyznaczane innymi metodami i są charakterystyczne dla każdego rodzaju jonów. Np. w 25°C : $\Lambda_0(\text{KCl}) = 150$.

Przykładowe wartości granicznego przewodnictwa molowego jonów

KATIONY	Λ_0^+	ANIONY	Λ_0^-
H^+	349,82	OH^-	197,60
Na^+	50,10	Cl^-	76,34
K^+	73,50	I^-	76,85
NH_4^+	~73	NO_3^-	71,46
Ca^{2+}	122,00	CH_3COO^-	40,90
Zn^{2+}	108,00	ClO_4^-	67
Ag^+	61,90	SO_4^{2-}	159,60

Widać, że wartości Λ_0 jonów wodorowych i wodorotlenowych są znacznie większe od Λ_0 pozostałych jonów, co jest podstawą konduktometrycznych miareczkowań alkacymetrycznych: w przypadku mocnych elektrolitów w miarę postępującego zobojętniania przewodnictwo roztworu maleje, osiąga minimum w punkcie równoważnikowym i znowu wzrasta po jego przekroczeniu. W przypadku zobojętniania słabego elektrolitu (np. kwasu organicznego) mocnym (np. NaOH) otrzymuje się dwie rosnące proste po różnych nachyleniach.

WYKONANIE OZNACZENIA

Przeprowadzono miareczkowanie następujących roztworów:

1. Mocny kwas HCl – miareczkowaną mocną zasadą NaOH o stężeniu
2. Sól NH₄Cl miareczkowano mocnym kwasem HCl o stężeniu
3. Słabą zasadą p-toluidynę miareczkowano mocnym kwasem HCl o stężeniu

Każde oznaczenie przeprowadzono dwa razy.

Wyniki pomiarów zamieszczono w tabelach:

Miareczkowanie HCl			
Objętość dodawanego titranta	G (μS) I pomiar	G (μS) II pomiar	G (wartość średnia)
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Miareczkowanie NH₄Cl			
Objętość dodawanego titranta	G (μS) I pomiar	G (μS) II pomiar	G (wartość średnia)
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Miareczkowanie p-toluidyny			
Objętość dodawanego titranta	G (μS) I pomiar	G (μS) II pomiar	G (wartość średnia)
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Z wyliczonych wartości średnich przewodnictwa (dla poszczególnych miareczkowań) sporządzono wykresy $G = f(v)$.

Ilości HCl lub NaOH odpowiadające **PR** wynoszą odpowiednio:

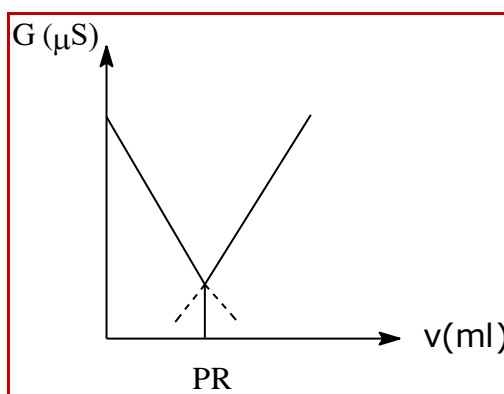
1. Miareczkowanie I –
2. Miareczkowanie II –
3. Miareczkowanie III

Stężenia oznaczanych składników wynoszą odpowiednio:

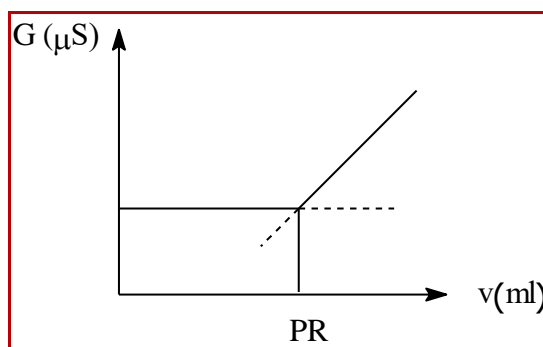
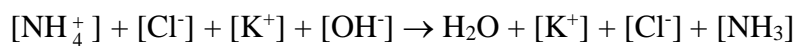
1. Miareczkowanie I – (podaj oznaczany składnik i jego zawartość)
2. Miareczkowanie II –
3. Miareczkowanie III

Przykłady krzywych miareczkowania

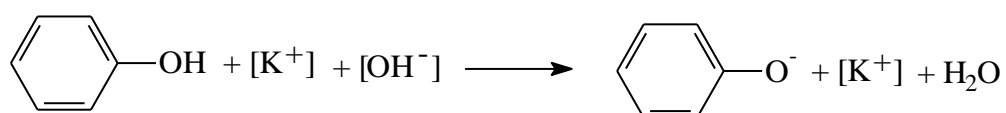
I. Krzywa miareczkowania **mocnego kwasu – mocna zasada**



II. Krzywa miareczkowania soli słabej zasady – mocną zasadą



III. Krzywa miareczkowania słabego kwasu – mocną zasadą



lub słabej zasady – mocnym kwasem

