

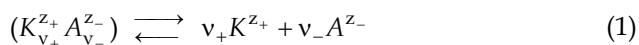
Maria Bełtowska-Brzezinska

WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO ELEKTROLITU METODĄ KONDUKTOMETRYCZNĄ

Zagadnienia: Potencjał chemiczny, roztwory doskonałe i rzeczywiste. Powinowactwo chemiczne. Równowaga w reakcji chemicznej. Prawo działania mas. Równania izobary i izochory van't Hoffa z wyprowadzeniem, reguła przekory. Przewodność elektrolityczna i molowa. Elektrolity słabe i mocne, prawo rozcieńczeń Ostwalda. Pomiar oporności elektrycznej (rezystancji). Zastosowanie pomiarów rezystancji do wyznaczenia stałej dysocjacji słabego elektrolitu, iloczynu rozpuszczalności, iloczynu jonowego wody. Miareczkowanie konduktometryczne.

Elektrolitami właściwymi nazywamy substancje zbudowane z jonów w stanie stałym, ciekłym lub stopionym (np. NaCl). Rola rozpuszczalnika po wprowadzeniu takiego typu elektrolitu do roztworu ogranicza się do solwatacji i oddalenia od siebie istniejących już w układzie jonów. Liczne inne związki należące do grupy potencjalnych elektrolitów ulegają dysocjacji na jony dopiero w roztworze, oddziałując chemicznie z polarnymi cząsteczkami rozpuszczalnika (np. kwas octowy w wodzie). Dysocjacja może być całkowita (elektrolity mocne), bądź też częściowa (elektrolity słabe). W tym ostatnim przypadku w roztworze obecne są zarówno jony jak i cząsteczki elektrycznie obojętne.

Jeżeli elektrolit oznaczony symbolem $K_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$ dysocjuje częściowo w roztworze na v_+ kationów K^{z+} i v_- anionów A^{z-} :



to stan równowagi w tej reakcji (przy p i $T = \text{const}$) odzwierciedla termodynamiczna stała dysocjacji elektrolitycznej (K_a). Przy przyjęciu

molowego systemu aktywności dla reagentów stała ta zdefiniowana jest następująco:

$$\begin{aligned}
 K_{a,c} &= \left(\frac{a_{K^{z_+}}}{c^\ominus} \right)^{v_+} \left(\frac{a_{A^{z_-}}}{c^\ominus} \right)^{v_-} \left/ \left(\frac{a_{K^{z_+} A^{z_-}}}{c^\ominus} \right) \right. = \\
 &= \left[\left(\frac{c_{K^{z_+}}}{c^\ominus} \right)^{v_+} \left(\frac{c_{A^{z_-}}}{c^\ominus} \right)^{v_-} \left/ \left(\frac{c_{K^{z_+} A^{z_-}}}{c^\ominus} \right) \right. \right] \cdot \left[\frac{\gamma_{K^{z_+}}^{v_+} \gamma_{A^{z_-}}^{v_-}}{\gamma_{K^{z_+} A^{z_-}}} \right] = \\
 &= K_c \cdot \left[\frac{\gamma_{K^{z_+}}^{v_+} \gamma_{A^{z_-}}^{v_-}}{\gamma_{K^{z_+} A^{z_-}}} \right]
 \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie a_i i c_i [mol dm⁻³] oznaczają aktywność molową i stężenie molowe poszczególnych jonów i cząsteczek w stanie równowagi; γ_i wyraża odpowiednie współczynniki aktywności; $c^\ominus = 1$ mol dm⁻³ - stężenie standardowe.

W praktyce często posługujemy się przybliżoną (pozorną) molową stałą dysocjacji K_c zdefiniowaną za pomocą stężeń molowych (patrz też wzór 2):

$$K_c = \left[\left(\frac{c_{K^{z_+}}}{c^\ominus} \right)^{v_+} \left(\frac{c_{A^{z_-}}}{c^\ominus} \right)^{v_-} \left/ \left(\frac{c_{K^{z_+} A^{z_-}}}{c^\ominus} \right) \right. \right]. \quad (3)$$

Jak widać z powyższych równań stałe $K_{a,c}$ i K_c są wielkościami bezwymiarowymi. Obie te stałe, tak jak wszystkie inne stałe równowagi, zmieniają się z temperaturą. Ich zależność od ciśnienia nie jest na ogół uwzględniana, chodzi bowiem o równowagę w fazie skondensowanej.

Jednostkową wartość $c^\ominus$ często się pomija, podając równania (2 i 3) w formie uproszczonej. W takim przypadku przybliżoną molową stałą dysocjacji, K_c , przedstawia się w postaci:

$$K_c = (c_{K^{z_+}})^{v_+} (c_{A^{z_-}})^{v_-} / c_{K^{z_+} A^{z_-}} \quad \{3a\}$$

Jednak przy takim zapisie należy formalnie traktować równowagowe aktywności i stężenie jonów oraz cząsteczek jako wielkości bezwymiarowe, podając zawsze wybrany stan standardowy.

Charakterystycznym parametrem będącym miarą postępu reakcji dysocjacji elektrolitycznej jest stopień dysocjacji (α) definiowany jako iloraz stężenia cząsteczek zdysocjowanych i stężenia rozpuszczonego elektrolitu (c):

$$\alpha = c_{K^{z_+}} / (v_+ c) = c_{A^{z_-}} / (v_- c) \quad (4)$$

gdzie v_+ i v_- są współczynnikami stechiometrycznymi kationów i anionów w elektrolicie.

Z powyższego wzoru wynika, że stężenie jonów i cząsteczek obojętnych elektrycznie opisują wyrażenia:

$$c_{K^{z+}} = \alpha v_+ c \quad , \quad c_{A^{z-}} = \alpha v_- c \quad \text{ i } \quad c_{K_{v_+}^{z+} A_{v_-}^{z-}} = c \cdot (1 - \alpha) \quad (5)$$

Po podstawieniu do równania (3) otrzymujemy:

$$K_c = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \frac{\alpha^v}{1 - \alpha} \cdot \left(\frac{c}{c^\ominus}\right)^{v-1} \quad (6)$$

gdzie $v = v_+ + v_-$.

Dla elektrolitów binarnych ($v_+ = v_- = 1$), jakim jest badany w ćwiczeniu kwas octowy, $c_{K^+} = c_{A^-} = \alpha c$ oraz $c_{KA} = (1 - \alpha) \cdot c$. Zatem:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c}{c^\ominus} \quad (7)$$

Z teorii przewodzenia prądu elektrycznego przez elektrolity wiadomo, że między stopniem dysocjacji a przewodnością molową danego roztworu (Λ_m) i graniczną przewodnością molową (Λ_m^0) w warunkach nieskończonego rozcieńczenia zachodzi następujący związek:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad (8)$$

Równanie (7), po podstawieniu prawej strony wyrażenia (8), ulega przekształceniu do postaci nazywanej prawem rozcieńczeń Ostwalda:

$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \cdot \left(\frac{c}{c^\ominus}\right) \quad (9)$$

Jeżeli dla stężenia oznaczonego symbolem c stosujemy wymiar $[\text{mol dm}^{-3}]$, to ostatnie równanie (9) należy zapisać następująco:

$$K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \cdot \left(\frac{10^3 c}{10^3 c^\ominus}\right) \quad (9a)$$

gdzie wyrażenia $10^3 c$ i $10^3 c^\ominus$ mają wymiar: $[\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}][\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] = [\text{mol m}^{-3}]$.

Przewodność molowa elektrolitu (Λ_m [S m² mol⁻¹]) jest zdefiniowana przez wyrażenie $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ wtedy, kiedy przewodność elektrolityczna (κ), (wcześniej nazywana przewodnością właściwą) ma wymiar [S m⁻¹], a jako jednostkę stężenia molowego (c) stosuje się [mol m⁻³]. Natomiast jeżeli (κ) ma wymiar [S m⁻¹], a symbole c i c^θ tak jak w równaniach (1) – (9) oznaczają stężenie molowe o wymiarze [mol dm⁻³] to konieczne jest zastosowanie współczynnika przeliczeniowego i wartość Λ_m [S m² mol⁻¹]) należy obliczać z wzoru:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{10^3 \cdot c} \frac{[\text{S} \cdot \text{m}^{-1}]}{[\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}] \cdot [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]} \quad (10)$$

Wtedy:

$$\Lambda_m \cdot (10^3 c) [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}] [\text{mol m}^{-3}] = \kappa [\text{S m}^{-1}] \quad (11)$$

Równanie (9a) stanowi podstawę konduktometrycznej metody wyznaczania stałej dysocjacji elektrolitycznej przy posługiwaniu się stężeniem roztworów kwasu octowego w skali mol dm⁻³. Po kilku przekształceniach (zapis obu stron równania (9a) w formie odwrotności, obustronne podzielenie przez $(\Lambda_m^\theta)^2$ i pomnożenie przez $c\Lambda_m$) otrzymujemy zależność typu liniowego:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\theta} + \frac{1}{(10^3 c^\theta) \cdot (\Lambda_m^\theta)^2 \cdot K_c} \Lambda_m \cdot (10^3 c) \quad (12)$$

Z kolei, po uwzględnieniu równania (11) otrzymujemy:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\theta} + \frac{1}{(10^3 c^\theta) \cdot (\Lambda_m^\theta)^2 \cdot K_c} \kappa \quad (13)$$

Równanie (13) jest równaniem prostej ($y = ax + b$), w którym zmienna zależna $y = 1/(\Lambda_m [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}])$, a zmienna niezależna $x = \kappa [\text{S m}^{-1}]$.

Wartość wyrażenia $b = 1/(\Lambda_m^\theta [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}])$, jest określona przez punkt przecięcia prostej z osią rzędnych, czyli osią $1/\Lambda_m$. Stałą dysocjacji K_c można obliczyć ze współczynnika kierunkowego prostej względem osi odciętych:

$$a [\text{S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}] = \frac{1}{(10^3 c^\theta)(\Lambda_m^\theta)^2 K_c} \frac{1}{[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot [\text{S} \cdot \text{m}^2 \text{ mol}^{-1}]^2} \cdot$$

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej dysocjacji kwasu octowego metodą konduktometryczną.

Metodyka

Ćwiczenie należy rozpocząć od włączenia ultratermostatu i nastawienia żądanej temperatury na 25 °C (298 K) [naciskamy przycisk „SET” i przyciskiem ze strzałkami programujemy temperaturę, kontrolując jej wartość na wyświetlaczu]. Po ustaleniu temperatury w termostacie (ok. 15 minut) umieszczamy w nim zlewkę napełnioną wodą destylowaną. Po około 15 minutach, koniecznych dla wyrównania temperatury w układzie, mierzymy przewodność (konduktancję) wody $G_{\text{H}_2\text{O}}$ [$\Omega^{-1} = \text{S}$] = $1 / R$ równą odwrotności oporności elektrycznej (R).

Obsługa konduktometru

Pomiar przewodności (konduktancji) badanych roztworów dokonywany jest przy pomocy konduktometru, połączonego z czujnikiem konduktometrycznym (dwie elektrody platynowe umieszczone w obudowie teflonowej). Po połączeniu czujnika z konduktometrem należy włączyć przyrząd do sieci naciskając przycisk „ON/OFF” na płycie czołowej. Gotowość przyrządu do pomiarów sygnalizuje lampka na przycisku „cond”. Wartość przewodności (G) w odpowiednich jednostkach [mS, μS , nS] odczytujemy w górnej pozycji wyświetlacza. W dolnej pozycji wyświetlacza przyrząd pokazuje zadaną wartość temperatury, która powinna być zgodna z temperaturą badanego roztworu. Przyciski ze strzałką na płycie czołowej pozwalają na dokonanie odpowiedniego ustawienia. Wyłączenie konduktometru następuje przez ponowne naciśnięcie przycisku „ON/OFF”.

Uwaga

Przed pierwszym pomiarem, a także w przypadku każdej wymiany roztworu elektrolitu należy czujnik konduktometryczny przepłukać kilkakrotnie wodą destylowaną i następnie badanym roztworem, po czym bibułą osuszyć zewnętrzną obudowę czujnika. Po umieszczeniu czujnika w naczyniu z roztworem należy poruszać nim kilkakrotnie (w pionie i poziomie) celem wyrównania stężeń. Po zakończeniu pomiarów należy czujnik kilkakrotnie przepłukać i pozostawić w zlewce z wodą destylowaną.

W kolejnym etapie umieszczamy w termostacie zlewkę napełnioną roztworem KCl ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), dla którego znana jest przewodność elektrolityczna ($\kappa_{\text{KCl}} = 0,1413 \text{ [S m}^{-1}]$ w temperaturze 298 K). Po ustaleniu tempe-

ratury (15 minut) mierzymy przewodność (G_{KCl}) tego roztworu i obliczamy stałą czujnika (p [m^{-1}]) korzystając z definicyjnego wzoru dla przewodności elektrolitycznej (κ):

$$\kappa = (l/A) (1/R) = p/R = p G \quad [\text{S m}^{-1}] \quad (14)$$

gdzie l - odległość między elektrodami w naczyniu elektrolitycznym (czujniku konduktometrycznym), A - powierzchnia elektrod.

Z równania (14) wynika:

$$p = \kappa R = \kappa / G \quad [\text{m}^{-1}] \quad (15)$$

Niepewność oznaczenia stałej czujnika wynosi:

$$\Delta p = \left| \frac{\partial p}{\partial G_{\text{KCl}}} \right| \cdot \Delta G_{\text{KCl}} = \left| \frac{-\kappa_{\text{KCl}}}{(G_{\text{KCl}})^2} \right| \cdot \Delta G_{\text{KCl}} \quad [\text{m}^{-1}]$$

Po pomiarze wykonanym dla roztworu KCl, wielokrotnie przemywamy czujnik: po opłukaniu zewnętrznej obudowy czujnika zmieniamy co najmniej pięciokrotnie wodę destylowaną w czystej zlewce i za każdym razem poruszamy czujnikiem w pionie i poziomie.

Następnie, przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu kwasu octowego o stężeniu $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ przygotowujemy 8 badanych roztworów CH_3COOH o stężeniach podanych w tabeli 1. Postępując podobnie jak w przypadku wody i roztworu KCl mierzymy przewodność (konduktancję) przygotowanych roztworów, zaczynając od roztworu o najniższym stężeniu. Znając stałą czujnika (p), z zależności (14) obliczamy przewodność elektrolityczną (κ) kolejnych roztworów CH_3COOH , a następnie Λ_m oraz $1/\Lambda_m$. Wyniki zestawiamy w tabeli 1.

Obliczenia

W oparciu o równanie 13, otrzymane dane doświadczalne przedstawiamy na wykresie we współrzędnych $y = 1/\Lambda_m$ i $x = \kappa$. Następnie dla zależności prostoliniowej otrzymanej z danych doświadczalnych, metodą graficzną oszacowujemy wartość współczynnika kierunkowego a [$\text{S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}$] oraz wartość $b = 1/(\Lambda_m^0 [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}])$ przy $\kappa [\text{S m}^{-1}] = 0$.

W kolejnym etapie, stosując metodę najmniejszych kwadratów, wyznaczamy dokładne parametry regresji liniowej ($b [\text{S}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mol}] = 1/\Lambda_m^0$) i ($a [\text{S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}] = 1/[(10^3 \text{ c}^\circ) \cdot (\Lambda_m^0)^2 K_c]$).

Korzystając z parametru regresji b wyliczamy graniczną przewodność molową: $\Lambda_m^0 = \frac{1}{b}$ [S m² mol⁻¹]. Niepewność tego oznaczenia wynosi:

$$\Delta\Lambda_m^0 = \left| \frac{\partial\Lambda_m^0}{\partial b} \right| \cdot \Delta b = \left| \frac{-1}{b^2} \right| \cdot \Delta b \quad [\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}].$$

Znając parametry a i b możemy wyliczyć stałą dysocjacji dla kwasu octowego: $K_c = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{(10^3 c^0) \cdot (\Lambda_m^0)^2} = \frac{1}{a \cdot (10^3 c^0)} \cdot b^2$

Niepewność oznaczenia wynosi:

$$\Delta K_c = \left| \frac{\partial K_c}{\partial a} \right| \cdot \Delta a + \left| \frac{\partial K_c}{\partial b} \right| \cdot \Delta b = \left| -\frac{b^2}{(10^3 c^0) \cdot a^2} \right| \cdot \Delta a + \left| \frac{2b}{(10^3 c^0) \cdot a} \right| \cdot \Delta b$$

Następnie wartość stałej K_c dla kwasu octowego, otrzymaną z danych doświadczalnych należy porównać z wartością literaturową.

Tabela 1. Zależność przewodności elektrolitycznej i molowej oraz stopnia dysocjacji od stężenia CH₃COOH

c [mol dm ⁻³]	$G = 1/R$ [S]	κ [S m ⁻¹]	Λ_m [S m ² mol ⁻¹]	$1/\Lambda_m$ [S ⁻¹ m ⁻² mol ¹]
0,0005				
0,001				
0,002				
0,004				
0,006				
0,008				
0,01				
0,02				