

Ćwiczenie II

WYZNACZENIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU ORAZ ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI TRUDNOROZPUSZCZALNYCH METODĄ POMIARÓW PRZEWODNICTWA

opracowanie: Barbara Stypuła

Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest poznanie właściwości fizykochemicznych elektrolitów, wielkości, które je charakteryzują, zależności między nimi oraz prostego sposobu pomiaru tych wielkości.

1. Przewodnictwo elektrolityczne

Zdolność przewodzenia prądu elektrycznego nazywamy przewodnictwem, a ciała, które tą zdolność posiadają, przewodnikami.

Rozróżniamy dwa typy przewodników: I i II-go rodzaju. W przypadku przewodników I-go rodzaju (metali, stopów) nośnikami ładunku są elektrony, natomiast w przypadku przewodników II-go rodzaju (elektrolitów) – jony.

Wielkość oporu przewodnika, zarówno I jak i II-go rodzaju określa II prawo Ohma:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad [\Omega]$$

gdzie: R - opór

ρ - oporność właściwa $[\Omega \cdot \text{m}]$ lub $[\Omega \cdot \text{cm}]$

l - w przypadku elektrolitu odległość elektrod

s - w przypadku elektrolitu powierzchnia elektrod.

Przewodniki elektrolityczne zazwyczaj charakteryzuje się poprzez przewodnictwo właściwe, oznaczone przez κ (lub σ), będące odwrotnością oporu właściwego.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}] \text{ lub } [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

Najczęściej stosowaną jednostką przewodnictwa w elektrochemii jest $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, oznaczany również $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, przy czym S (simens) jest zdefiniowany jako odwrotność oporu.

Wielkość $\frac{1}{s}$ - nazywana jest stałą naczynka pomiarowego lub jego pojemnością oporową:

$$k = \frac{1}{s}$$

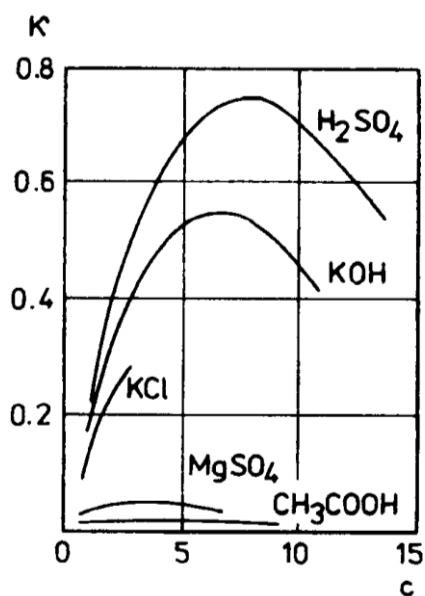
Stałą naczynka wyznacza się doświadczalnie mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem o znanym przewodnictwie.

Pomiar przewodnictwa roztworu elektrolitu polega na wyznaczeniu jego oporu za pomocą mostka Wheatstone'a – Kohlrauscha. Różni się od mostka Wheatstone'a stosowanego do pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa tym, że zasilany jest prądem zmiennym z generatora o wysokiej częstotliwości, około 1000 Hz. Dzięki temu unika się zachodzenia elektrolizy, uniemożliwiającej poprawny pomiar.

W przyrządach do pomiaru przewodnictwa - konduktometrach, stosuje się mostki pomiarowe automatyczne, w których doprowadzenie mostka do stanu równowagi następuje samoczynnie za pośrednictwem tzw. układu śledczego, przy równoczesnym wyświetleniu wartości mierzonego przewodnictwa.

2. Zależność przewodnictwa elektrolitów od stężenia

Przewodnictwo elektrolityczne zależy od stężenia elektrolitu. W większości przypadków krzywe zależności przewodnictwa od stężenia wykazują charakterystyczny przebieg, przedstawiony na Rys.1.



Rys.1. Zależność przewodnictwa od stężenia soli.

W zakresie niskich stężeń elektrolitu wzrost przewodnictwa właściwego ze stężeniem jest wynikiem wzrostu liczby jonów w jednostce objętości roztworu. W zakresie wyższych stężeń spadek przewodnictwa związany jest ze wzrostem oddziaływania między jonami i spadkiem ruchliwości oraz malejącym stopniem dysocjacji.

W elektrochemii wprowadzono pojęcie przewodnictwa równoważnikowego Λ lub molowego Λ_m . W przypadku przewodnictwa równoważnikowego stężenie wyrażone jest w $[val \cdot dm^{-3}]$ (inaczej

w [gramorównoważnik·dm⁻³]). Gramorównoważnik jest częścią mola przypadającą na jedną wartościowość (wal = mol/wartościowość).

Przewodnictwo molowe odnosi się do przewodnictwa roztworu, którego stężenie wyrażone jest w molach·dm⁻³. Jest to przewodnictwo roztworu zawierającego w objętości V – 1 mol elektrolitu.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V$$

Dla elektrolitów 1–1 wartościowych przewodnictwo równoważnikowe jest równe przewodnictwu molowemu. Dla pozostałych elektrolitów związek między Λ i Λ_m przedstawia równanie:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_m}{v^+ \cdot Z^+} = \frac{\Lambda_m}{v^- \cdot Z^-}$$

gdzie: v^+ , v^- - liczba jonów na jakie dysocjuje elektrolit

Z^+ , Z^- - ładunki jonów

Jednostką przewodnictwa równoważnikowego jest - [$\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot wal^{-1}$] lub [$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot wal^{-1}$], a przewodnictwa molowego – [$\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$] lub [$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$]. Najczęściej, stosowaną w praktyce jednostką przewodnictwa równoważnikowego jest [$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot wal^{-1}$].

Jeżeli

$$\kappa = [\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}]$$

a:

$$c = wal \cdot dm^{-3}$$

wtedy:

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

gdzie: 1000 oznacza 1000cm³ na 1 dm³,

stąd:

$$\Lambda = \left[\frac{\Omega^{-1} cm^{-1} 1000 cm^3 \cdot dm^{-3}}{wal \cdot dm^{-3}} \right] = [1000 \Omega^{-1} cm^2 wal^{-1}]$$

3. Zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia

Doświadczalnie stwierdzono, że przewodnictwo równoważnikowe maleje ze wzrostem stężenia. Dla elektrolitów mocnych ($\alpha=1$) w znacznym zakresie stężeń istnieje liniowa zależność przewodnictwa równoważnikowego od $\sqrt{c}$, (Rys.2).

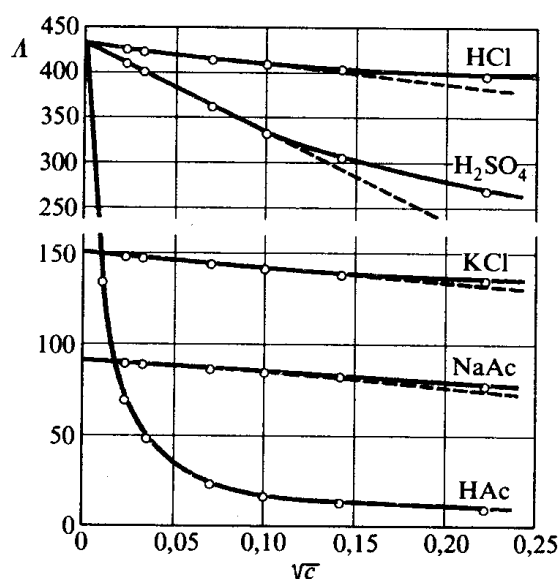
$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}$$

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Lambda = \Lambda_0$$

gdzie: a – wartość stała,

Λ_0 - przewodnictwo graniczne (przewodnictwo roztworu nieskończenie rozcieńczonego).

Wartości Λ_0 mogą być łatwo wyznaczone dla elektrolitów mocnych poprzez ekstrapolację wyznaczonej doświadczalnie zależności Λ od $\sqrt{c}$.



Rys.2. Zależność przewodnictwa równoważnikowego od $\sqrt{c}$.

Słabe elektrolity nie wykazują liniowej zależności Λ od $\sqrt{c}$, dlatego tej ekstrapolacji dla elektrolitów słabych nie można dokonać. Dla tych elektrolitów przewodnictwo równoważnikowe wzrasta gwałtownie, gdy stężenie zmierza do zera (krzywa zbliża się asymptotycznie do osi rzędnych nie przecinając jej). Dla elektrolitów słabych wyznacza się Λ_0 korzystając z prawa Kohlrauscha o niezależnej wędrówce jonów:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}$$

gdzie: Λ_{0+} i Λ_{0-} - graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonów (kationów i anionów).

Wielkości Λ_{0+} i Λ_{0-} są stałe w stałej temperaturze, charakterystyczne dla danego jonu rozpuszczonego w danym rozpuszczalniku. Ta addytywność przewodnictwa dowodzi, że jony w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wędrują w sposób niezależny.

Graniczne przewodnictwa dla większości jonów zostały wyznaczone doświadczalnie i zamieszczone w tablicach wartości granicznych. Korzystając z przewodnictw równoważnikowych jonów można łatwo znaleźć Λ_0 dowolnego elektrolitu.

4. Związek przewodnictwa równoważnikowego ze stałą dysocjacji słabego elektrolitu

Stosunek przewodnictwa równoważnikowego Λ_c przy danym stężeniu do przewodnictwa granicznego Λ_0 nosi nazwę współczynnika przewodnictwa. Dla bardzo słabych elektrolitów

wg Arrheniusa $\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$ równy jest stopniowi dysocjacji.

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

5. Zadanie i sposób wykonania

5.1. Wyznaczenie stałej dysocjacji słabych elektrolitów z pomiarów przewodnictwa

Związek pomiędzy przewodnictwem równoważnikowym Λ słabych elektrolitów a ich stopniem dysocjacji, pozwala wyznaczyć stałą dysocjacji słabych kwasów (HA):



$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

gdzie: $a = \gamma \cdot c$

W roztworach bardzo rozcieńczonych współczynniki aktywności γ w przybliżeniu są równe jedności, toteż współczynniki aktywności można zastąpić stężeniami $a \approx c$, wtedy $K_a \approx K_c$, stąd:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ponieważ w przypadku słabego elektrolitu jednowartościowego stężenie cząstek zdysocjowanych:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c \cdot \alpha$$

natomiast stężenie części niezdisocjowanej:

$$[\text{HA}] = c - c \cdot \alpha$$

wówczas:

$$K_c = \frac{c^2 \alpha^2}{c - c \cdot \alpha}$$

stąd dochodzimy do prawa rozcieńczeń Ostwalda:

$$K_c = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

wstawiając z zależności Arrheniusa:

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

otrzymujemy:

$$K_c = \frac{c \Lambda_c^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

a po przekształceniu:

$$\Lambda_c \cdot c = K_c \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_c} - K_c \Lambda_0$$

Zatem sporządzając wykres zależności $\Lambda_c \cdot c$ od $\frac{1}{\Lambda_c}$ otrzymamy linię prostą (Rys.3) o równaniu:

$$y = ax + b$$

czyli:
$$y = K_c \Lambda_0^2 x - K_c \Lambda_0$$

gdzie: $a = K_c \Lambda_0^2$

$$b = -K_c \Lambda_0$$

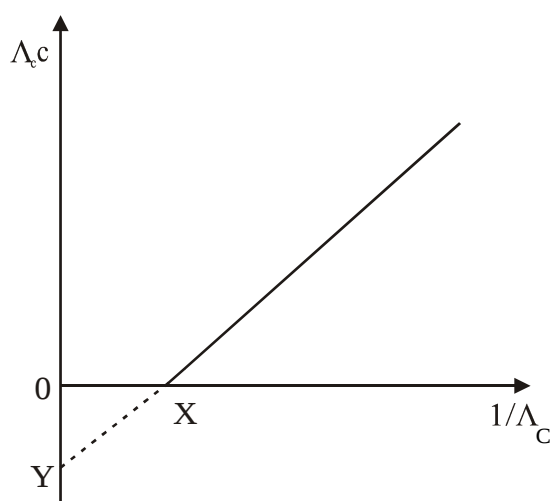
Z równania i wykresu wynika, że gdy $y = 0$ to:

$$K_c \Lambda_0^2 x = K_c \Lambda_0$$

czyli:
$$x = \frac{1}{\Lambda_0}$$

natomiast, gdy $x=0$:

$$y = -K_c \Lambda_0$$



Rys.3. Wykres zależności $\Lambda_c \cdot c$ od $\frac{1}{\Lambda_c}$

Z powyższego wykresu, (Rys.3), można więc wyznaczyć Λ_0 i K_c .

5.2. Oznaczanie rozpuszczalności soli metodą pomiaru przewodnictwa

Pomiar przewodnictwa może być wykorzystany do oznaczenia rozpuszczalności i iloczynów rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych. Możliwość ta opiera się na zależności pomiędzy przewodnictwem równoważnikowym a właściwym:

$$\Lambda_c = \frac{1000 \kappa}{c}$$

Nasycony roztwór soli trudno rozpuszczalnej, można traktować jako nieskończenie rozcieńczony i przyjąć jego przewodnictwo równoważnikowe za równe przewodnictwu granicznemu Λ_0 , które można obliczyć z granicznych przewodnictw jonowych podanych w tablicach.

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}$$

Dla roztworu nasyconego soli trudno rozpuszczalnej, możemy więc napisać:

$$\Lambda_0 = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$$

stąd:

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_0}$$

gdzie c będzie stężeniem soli trudno rozpuszczalnej, w roztworze nasyconym, wyrażone w mol/dm^3 .

5.3. Wykonanie ćwiczenia

Aparatura: konduktometr, czujnik konduktometryczny, łaźnia wodna z termostatem, szkło laboratoryjne.

Odczynniki: 0,01M kwas chlorooctowy, CH_2ClCOOH , woda destylowana, nasycone roztwory soli PbSO_4 , PbI_2 , CaSO_4 , SrCO_3 .

1. Napełnić łaźnię wodną wodą z kranu.
2. Włączyć termostat i nastawić wartość temperatury na 25°C . Odczekać, aż woda osiągnie żądaną temperaturę.
3. Wstawić do łaźni wodnej naczynie z wodą destylowaną i odczekać ok. 5 min. aż osiągnie temperaturę wody w łaźni.
4. Wykonać pomiar przewodnictwa właściwego (κ) wody destylowanej u za pomocą konduktometru zgodnie z instrukcją podaną na następnej stronie,
5. Zmierzyć przewodnictwo roztworów kwasu chlorooctowego o stężeniach: 0,0003M; 0,0004M; 0,0005M; 0,0006M; 0,0007M poczynając od roztworów najbardziej rozcieńczonych w warunkach termostatowanych, jak dla wody destylowanej.
6. Z roztworu wyjściowego kwasu chlorooctowego o stężeniu 0.01M sporządzić samodzielnie 100 cm^3 roztworu o stężeniu podanym przez asystenta. Zmierzyć jego przewodnictwo właściwe w warunkach termostatowanych i porównać z wartością otrzymaną dla gotowego roztworu o identycznym stężeniu.
7. Zmierzyć przewodnictwo nasyconych roztworów PbSO_4 , PbI_2 , CaSO_4 , SrCO_3 w warunkach termostatowanych.

Uwaga: przed każdym pomiarem czujnik konduktometryczny przemyć wodą destylowaną.

Wyniki umieścić na formularzu sprawozdania.

Instrukcja pomiaru przewodnictwa miernikiem CX-551

1. W gniazdo **cond** włączyć czujnik konduktometryczny.
2. W gniazdo **power** włączyć przewód zasilania.
3. Nacisnąć przycisk **on/off**.
4. Wcisnąć przycisk cond, wówczas lewy wyświetlacz podaje mierzoną wartość przewodności

Zwróć uwagę na jednostki wyświetlane obok liczb!

Opracowanie wyników

1. Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe z pomiarów przewodnictwa właściwego (obliczenia wykonać na odwrocie strony). Wyniki umieścić w Tabeli 4.
2. Narysować wykres zależności $\Lambda_c \cdot c$ od $\frac{1}{\Lambda_c}$ i obliczyć stałą dysocjacji K_c .
3. Porównać wyznaczoną stałą dysocjacji z wartością tablicową $K_c = 1,4 \cdot 10^{-3}$ i przedyskutować wyniki.
4. Obliczyć graniczne przewodnictwo równoważnikowe Λ_0 badanych soli, korzystając z wartości granicznych przewodnictw jonowych zamieszczonych w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości granicznych przewodnictw jonowych wybranych jonów.

Jon	$\lambda_{298}^0 [\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}]$
$(1/2)\text{Pb}^{2+}$	70,0
$(1/2)\text{Ca}^{2+}$	59,5
$(1/2)\text{Sr}^{2+}$	59,5
Ag^+	61,9
I^-	76,0
$(1/2)\text{SO}_4^{2-}$	79,8
$(1/2)\text{CO}_3^{2-}$	72,0

5. Obliczyć rozpuszczalność badanych soli w molach/dm³ (obliczenia wykonać na odwrocie strony).
6. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności badanych soli i porównać z wartością tablicową. Wyniki zapisać w tabeli 5).

Wartości iloczynu rozpuszczalności wybranych soli:

$$L_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$L_{\text{CaSO}_4} = 6,26 \cdot 10^{-5}$$

$$L_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$$

$$L_{\text{SrCO}_3} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Przewodnictwo, przewodnictwo właściwe, przewodnictwo równoważnikowe, definicje, jednostki, metoda pomiaru.
2. Sens fizyczny stałej i stopnia dysocjacji, od czego zależą te wielkości, związek między tymi wielkościami.
3. Prawo niezależnej wędrówki jonów.
4. Rozpuszczalność, iloczyn rozpuszczalności, związek między nimi.
5. Stężenia i przeliczanie stężeń.

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,

K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980,

M. Holtzer, A. Staronka, Chemia fizyczna – wprowadzenie, wyd. AGH, Kraków 2000.

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

WYZNACZENIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU ORAZ ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI TRUDNOROZPUSZCZALNYCH

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa:	Podpis prowadzącego:
	Zespół:	

Tabela 2. Pomiar przewodnictwa właściwego roztworów kwasu chlorooctowego.

c [wal/dm ³]	κ _c []*
H ₂ O	
0,0003	
0,0004	
0,0005	
0,0006	
0,0007	

* wpisać jednostkę odczytaną z konduktometru.

Tabela 3. Pomiar przewodnictwa właściwego nasyconych roztworów soli.

sól	κ _c []*
PbSO ₄	
PbI ₂	
CaSO ₄	
SrCO ₃	

wpisać jednostkę odczytaną z konduktometru.

Tabela 4. Wyniki obliczeń przewodnictwa równoważnikowego

c [wal/dm ³]	κ _c - κ _{H₂O}	Λ _c	$\frac{1}{\Lambda_c}$	Λ _c · c
H ₂ O				
0,0003				
0,0004				
0,0005				
0,0006				
0,0007				

Analiza wyników:

Tabela 5. Wyniki obliczeń iloczynu molowego badanych soli

sól	$\kappa_c - \kappa_{H_2O}$	Λ_0	rozpuszczalność, s [mol/dm ³]	iloczyn rozpuszczalności, L
PbSO ₄				
PbI ₂				
CaSO ₄				
SrCO ₃				

Analiza wyników: