

## Wyznaczanie stałej dysocjacji $pK_a$ słabego kwasu metodą konduktometryczną

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej dysocjacji  $pK_a$  słabego kwasu metodą konduktometryczną.

### Zakres wymaganych wiadomości:

- przewodnictwo elektrolitów,
- definicje przewodnictwa właściwego, równoważnikowego, granicznego przewodnictwa równoważnikowego,
- zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia,
- wpływ temperatury na przewodnictwo,
- miareczkowanie konduktometryczne,
- zasada pomiaru przewodnictwa elektrolitów,
- równowagi jonowe w roztworach słabych elektrolitów,
- prawo rozcieńczeń Ostwalda.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Tabela wyników pomiaru

Rodzaj roztworu	Stężenie $c$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	Przewodnictwo $\kappa$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
CH <sub>3</sub> COOH	1.	1.
	2.	2.
	3.	3.
	4.	4.
	5.	5.
	6.	6.
CH <sub>3</sub> COONa	1.	1.
	2.	2.
	3.	3.
	4.	4.
	5.	5.
	6.	6.
NaOH	1.	1.
	2.	2.
	3.	3.
	4.	4.
	5.	5.
	6.	6.
HCl	1.	1.
	2.	2.
	3.	3.
	4.	4.
	5.	5.
	6.	6.

## SPRZĘT I ODCZYNNIKI

- konduktometr,
- zlewka 50 cm<sup>3</sup>,
- zlewka 250 cm<sup>3</sup> – 2 szt.,
- cylinder miarowy 50 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- CH<sub>3</sub>COOH, 0.005 mol/dm<sup>3</sup>,
- CH<sub>3</sub>COONa, 0.005 mol/dm<sup>3</sup>,
- HCl o stężeniu 0.005 mol/dm<sup>3</sup>,
- NaCl o stężeniu 0.005 mol/dm<sup>3</sup>
- waga analityczna

## WYKONANIE POMIARÓW

### UWAGA

Podczas pomiarów należy zwrócić uwagę, aby sonda konduktometryczna była właściwie zanurzona w roztworze i przy elektrodach nie było pęcherzyków powietrza.

1. Sporządzić 100 ml roztworu NaCl o stężeniu 0.005 mol/dm<sup>3</sup>. W tym celu odważyć do zlewki, wcześniej obliczoną ilość soli, dodając 100 ml wody destylowanej.
2. Do zlewki o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wlać przy pomocy cylindra 50 cm<sup>3</sup> kwasu octowego CH<sub>3</sub>COOH i przy pomocy konduktometru zmierzyć jego przewodnictwo właściwe  $\kappa$ .
2. Przy pomocy pipety usunąć ze zlewki z kwasem 25 cm<sup>3</sup> roztworu, a następnie dodać 25 cm<sup>3</sup> wody (dwukrotne rozcieńczenie roztworu). Zmierzyć przewodnictwo właściwe tego roztworu. Czynność rozcieńczania i pomiaru przeprowadzić tyle razy, aby uzyskać wyniki pomiaru przewodnictwa dla sześciu roztworów.
3. Pomiary opisane w punktach 1 i 2 przeprowadzić w ten sam sposób dla roztworów CH<sub>3</sub>COONa, HCl i NaCl.

## OPRACOWANIE WYNIKÓW

### Wyznaczanie pK<sub>a</sub> metodą I

1. Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe  $\lambda$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) poszczególnych roztworów CH<sub>3</sub>COOH korzystając z równania:

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

gdzie:  $\kappa$  – przewodnictwo właściwe ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  - stężenie molowe kwasu ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

2. Obliczyć odwrotność przewodnictwa równoważnikowego  $1/\lambda$  dla poszczególnych roztworów CH<sub>3</sub>COOH.

3. Obliczyć wartość wyrażenia  $c \cdot \lambda$  dla poszczególnych roztworów  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

4. Wyniki umieścić w tabeli:

Nr roztworu	Stężenie $c$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	Przewodnictwo $\kappa$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Przewodnictwo równoważnikowe $\lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	$1/\lambda$	$c \cdot \lambda$
1					
2					
3					
4					
5					
6					

5. Narysować wykres zależności  $1/\lambda = f(c\lambda)$ .

6. Odczytać wartość  $1/\lambda^\infty$  z przecięcia prostej z osią  $y$  przy zerowej wartości na osi  $x$ . Obliczyć  $\lambda^\infty$ .

7. Obrac na prostej dwa punkty  $P_1$  i  $P_2$ . Obliczyć nachylenie prostej  $a$  na podstawie współrzędnych  $x$  i  $y$  wybranych punktów. Obliczyć wartość stałej dysocjacji  $K_a$  korzystając z równania:

$$K_a = \frac{1}{a(\lambda^\infty)^2}$$

### Wyznaczanie $\text{p}K_a$ metodą II

8. Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe  $\lambda$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) poszczególnych roztworów  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{NaCl}$  korzystając z równania:

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

gdzie:  $\kappa$  – przewodnictwo właściwe ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $c$  - stężenie molowe kwasu ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

9. Wyniki dla każdego roztworu umieścić w tabelach:

Nr roztworu	Stężenie $c$ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$\sqrt{c}$	Przewodnictwo $\kappa$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Przewodnictwo równoważnikowe $\lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )
1				
2				
3				
4				
5				
6				

10. Narysować dla tych trzech roztworów wykresy zależności przewodnictwa równoważnikowego  $\lambda$  od pierwiastka ze stężenia  $c$  ( $\lambda = f(\sqrt{c})$ ).

11. Poprzez ekstrapolację do zerowej wartości  $c$  odczytać z wykresu wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego  $\lambda^\infty$  dla  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{NaCl}$ .

12. Obliczyć graniczne przewodnictwo równoważnikowe dla kwasu octowego korzystając z równania :

$$\lambda_{HA}^\infty = \lambda_{HCl}^\infty + \lambda_{NaA}^\infty - \lambda_{NaCl}^\infty$$

13. Na podstawie postulatu Arrheniusa (równ. 7) obliczyć stopień dysocjacji  $\alpha$ , a następnie stałą dysocjacji  $K_a$  (równ. 6) dla poszczególnych roztworów kwasu octowego. Obliczyć wartość średnią  $K_a$ , a następnie  $pK_a$ .

14. Wyniki umieścić w tabeli:

Nr roztworu	Stężenie $c$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	Przewodnictwo $\kappa$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Przewodnictwo równoważnikowe $\lambda$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	$\sqrt{c}$	$\alpha$	$K_a$
1						
2						
3						
4						
5						
6						

15. Porównać uzyskane dwiema metodami wartości stałej dysocjacji  $pK_a$  z wartością literaturową i obliczyć błąd względny. Omówić czynniki wpływające na dokładność wyznaczania tej wartości.

*Informacje uzupełniające:*

Słaby jednoprotonowy kwas HA dysocjuje zgodnie z równaniem:



Równowaga tej reakcji zgodnie z prawem działania mas opisywana jest następującym równaniem:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Uwzględniając stopień dysocjacji  $\alpha$ , stężenia poszczególnych składników roztworu można wyrazić jako część całkowitego stężenia kwasu  $c$ :

$$[H^+] = \alpha \cdot c \quad (3)$$

$$[A^-] = \alpha \cdot c \quad (4)$$

$$[HA] = (1 - \alpha) \cdot c \quad (5)$$

Po wstawieniu równań 3-5 do równania 2 i uproszczeniu otrzymujemy równanie opisujące prawo rozcieńczeń Ostwalda:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (6)$$

Stopień dysocjacji  $\alpha$  można wyrazić jako stosunek przewodnictwa równoważnikowego  $\lambda$  danego elektrolitu do jego granicznego przewodnictwa równoważnikowego  $\lambda^\infty$  (postulat Arrheniusa):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty} \quad (7)$$

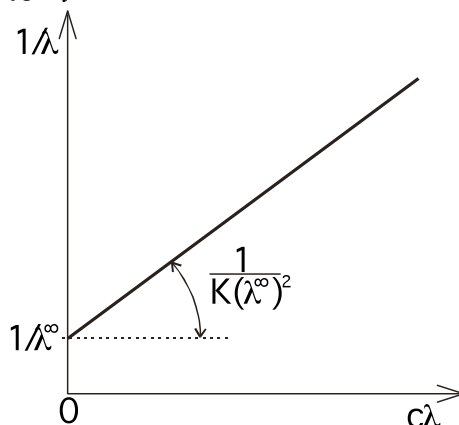
Po wstawieniu równania 7 do równania 6 i przekształceniu otrzymujemy równanie opisujące stałą dysocjacji  $K_a$  słabego kwasu z wykorzystaniem przewodnictwa równoważnikowego:

$$K_a = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} \quad (8)$$

Dalsze przekształcenie prowadzi do równania o następującej formie:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{K(\lambda^\infty)^2} \cdot c\lambda + \frac{1}{\lambda^\infty} \quad (9)$$

Równanie to jest równaniem prostej typu  $y = ax + b$  :



Po zmierzeniu przewodnictwa właściwego  $\kappa$  roztworu słabego kwasu dla różnych stężeń  $c$  można wyliczyć przewodnictwo równoważnikowe roztworu  $\lambda$ . Z wykresu funkcji  $1/\lambda = f(c\lambda)$  w pierwszej kolejności wyznacza się  $\lambda^\infty$  (z przecięcia prostej z osią  $y$  przy zerowej wartości na osi  $x$ ), a następnie z nachylenia prostej stałą dysocjacji  $K_a$ .

#### LITERATURA

1. Smoczyński L., Kalinowski S., Wasilewski J., Karczyński F., Podstawy chemii fizycznej z ćwiczeniami, Wyd. UWM, Olsztyn 2000.
2. Chemia fizyczna, Praca zbiorowa, PWN Warszawa, 1980.
3. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, t.1. Podstawy fenomenologiczne, PWN, Warszawa 2005.
4. Barrow G.M., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1978.
5. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
7. Eksperymentalna chemia fizyczna, Praca zbiorowa, SGGW, Warszawa 1995.
8. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, T.3: Analiza instrumentalna, PWN, Warszawa 1978.

Opracowała: dr inż. Magdalena Przybyło