

PRÀCTICA 1

Determinació conductimètrica de la constant d'ionització d'un electròlit feble (àcid acètic)

Material

2 matrassos aforats de 250 mL
1 matràs aforat de 100 mL
2 matràs d'Erlenmeyer de 250 mL amb tap
1 vas de precipitats alt de 250 mL
3 vasos de precipitats de 100 mL
1 vas de precipitats alt de 50 mL
5 matràs d'Erlenmeyer de 100 mL amb tap
1 pipeta graduada de 10 mL
1 pipeta graduada de 2 mL
1 pipeta aforada de 20 mL

1 vareta de vidre/ 1 embut/ 1 pesasubstàncies/ 1 comptagotes
1 propipeta i 1 flascó rentador
1 bureta de 50 mL
1 conductímetre amb la cel·la de conductivitats

Productes

Hidròxid sòdic
Fenolftaleïna
Solució patró KCl 0,01 M
Àcid acètic
Ftalat àcid de potassi

Objectius

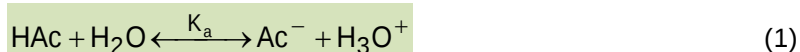
1. Relacionar la constant d'ionització de l'àcid acètic amb el grau de dissociació i els coeficients d'activitat.
2. Determinar la conductivitat específica i la conductivitat molar de dissolucions d'àcid acètic.
3. Determinar el grau de dissociació en funció de la concentració i de la conductivitat molar.
4. Determinar la força iònica i el coeficient d'activitat iònic mitjà.
5. Determinar la constant d'ionització/dissociació per a l'àcid acètic.

Fonaments teòrics

1. Equilibri àcid-base de l'àcid acètic

La mesura d'una magnitud química de la importància de la constant de dissociació d'un àcid feble ha estat objecte de molts estudis, per això no és estrany que hi haja nombrosos mètodes per a tractar d'obtenir una mesura exacta d'aquesta magnitud. Aquesta pràctica mostrarà un procediment basat en mesures de conductivitat de dissolucions diluïdes d'electròlits.

Per a electròlits febles de tipus 1:1, l'equilibri entre les formes ionitzada i no ionitzada del solut es pot escriure així:



i la constant d'acidesa en funció d'activitats és:

$$K_a = \frac{a_{\text{Ac}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HAc}}} \quad (2)$$

on l'activitat es defineix com a:

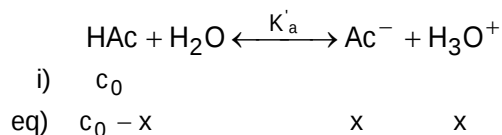
$$a_i = \gamma_i [C]_i \quad (3)$$

Substituint (3) en (2) i reordenant, la constant d'equilibri K_a s'escriurà així:

$$K_a = \frac{\gamma_- \gamma_+}{\gamma_{\text{HAc}}} \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} \quad (4a)$$

$$K_a = \gamma_+^2 K'_a \quad (4b)$$

D'altra banda, com que HAc és un electròlit feble, es dissociarà parcialment segons:


$$\alpha = \frac{X}{C_0} \quad (5)$$
$$K'_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6)$$

La conductivitat específica (la que mesuren els aparells conductímetres) es defineix com a:

$$\kappa = k L \quad (7)$$

La conductivitat molar, Λ , es defineix com a:

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c_0} \quad (8)$$

$$\Lambda_e = \Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha} \quad (9)$$
$$B = a + b\Lambda^0 \quad (10)$$

2

aquests valors en les equacions (9) i (10), l'equació de Kohlrausch per a HAc s'escriu:

$$\Lambda_e = 390,51 - 149,63\sqrt{c_0\alpha} \quad (11)$$

Per calcular el grau de dissociació des de mesures de conductivitat, farem ús en primer lloc de l'equació d'Arrhenius per a la conductivitat molar (encara que aquesta expressió no és totalment correcta):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (12)$$

Posteriorment se'n va proposar una millora, donada per:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} \quad (13)$$

Finalment, substituint l'equació (11) en la (13) obtindrem l'expressió per a calcular α :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - 149,63\sqrt{c_0\alpha}} \quad (14)$$

equació irracional que requereix un procés iteratiu per a ser resolta. Amb el valor de α a cada concentració i l'equació (6) s'obtenen les constants d'equilibri aparents, K'_a .

3. Llei límit de Debye-Hückel: determinació de $\gamma_{\pm}$

Per a completar l'objectiu cal avaluar el coeficient $\gamma_{\pm}$ a cada concentració mitjançant la llei límit de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} \quad (15)$$

on I és la força iònica del medi: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i |z_i|^2$ i $z_+ = 1$, $z_- = -1$, la càrrega dels ions H_3O^+ i Ac^- . La

relació entre molalitat i molaritat és $c_i = \rho_1 m_i$ i la densitat de l'aigua, $\rho_1 = 1 \text{ g/mL}$. Com que $c_i = c_0 \alpha$,

llavors $I = \frac{1}{2} (c_0 \alpha + c_0 \alpha) = c_0 \alpha$ i l'equació (15) finalment es pot expressar així:

$$\log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{c_0 \alpha} \quad (16)$$

on A és la constant de Debye-Hückel, el valor teòric de la qual es calcula a partir de:

$$A = \frac{\sqrt{2\pi N_A \rho_1}}{2,303} \sqrt{\left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon k_B T} \right)^3} \quad (17)$$

on N_A és el nombre d'Avogadro, e la càrrega de l'electró, ϵ permitivitat dielèctrica del medi ($\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$), k_B la constant de Boltzman i T la temperatura absoluta.

Finalment, a cada concentració, es calcula α amb l'equació (14), K'_a amb l'equació (6), $\gamma_{\pm}$ amb l'equació (16) i es determina la constant d'acidesa K_a amb l'equació (4b).

Dissolucions

1. 250 mL de dissolució d'àcid acètic aproximadament 0,1 M a partir del comercial (en vitrina).
2. 250 mL de dissolució de sosa aproximadament 0,1 M a partir del sòlid.

Procediment experimental

1. Connecteu el conductímetre.
2. Prepareu les dissolucions d'àcid acètic i de sosa.
3. Valoreu, almenys 3 vegades, la dissolució de NaOH amb ftalat àcid de potassi (per gastar un volum de sosa d'uns 20 mL) i fenolftaleïna com a indicador.
4. Valoreu, almenys 3 vegades, 20 mL de la dissolució d'àcid acètic 0,1 M amb la dissolució de NaOH i fenolftaleïna com a indicador.
5. Calibreu el conductímetre amb una dissolució patró de KCl 0,01 M (seguint les instruccions del manual, conductivitat específica $\kappa_{\text{KCl}} = 1,41 \text{ mS/cm}$ a 25 °C). Anoteu la constant de cel·la.
6. Valoreu conductimètricament 20 mL de la dissolució d'àcid acètic 0,1 M afegint NaOH fins a 40 mL.
7. A partir de la dissolució 0,1 M de HAc, prepareu per dilució 100 mL de cada una de les dissolucions de HAc següents: 0,001, 0,005, 0,01, 0,02 i 0,05 M.
8. Mesureu la conductivitat del dissolvent, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, i anoteu-la.
9. Transvaseu les diferents dissolucions de HAc preparades a un erlenmeyer de 100 mL amb tap, mesureu-ne la conductivitat i anoteu-les.

Mesura de conductivitats: Abans de mesurar qualsevol dissolució, hem de rentar la cel·la amb aigua desionitzada i després amb la dissolució problema. Totes les mesures de conductivitats s'han de realitzar a temperatura constant de 25 °C ajustant la sonda de temperatura del conductímetre. Se suggereix fer la mesura en ordre creixent de concentració (amb la qual cosa la primera vegada rentarem amb aigua i dissolució problema i després només amb la dissolució problema).

Nota: Recordeu que hi ha recipients per a depositar-hi els residus en acabar l'experiència.

Resultats experimentals: presentació de les dades

1. Tabuleu les dades (masses o volums) necessàries per a preparar les dissolucions 1 i 2 tant calculades com reals.
2. Recolliu en taules els resultats de la valoració de la sosa amb el ftalat àcid de potassi i de l'acètic amb la sosa. Per a la conductimètrica, la taula ha de presentar la conductivitat en funció del volum de sosa.

3. Tabuleu els volums que cal prendre de la dissolució mare d'acètic per a preparar les 5 dilucions.
4. Presenteu en una taula les conductivitats específiques mesurades per al dissolvent i les dissolucions d'acètic.

Tractament i discussió de resultats

1. Calculeu la concentració real de la sosa amb l'error aleatori.
2. Calculeu la concentració real de l'àcid acètic amb l'error aleatori.
3. Recalculeu les concentracions de totes les dissolucions de HAc, amb les seues xifres significatives.
4. Construïu una nova taula que incloga:
 - les concentracions reals de les dissolucions de l'àcid
 - la conductivitat específica de cada dissolució ($\kappa_i - \kappa_{H_2O}$)
 - la conductivitat molar, calculada per a cada concentració
 - el grau de dissociació** (vegeu el punt 5)
 - la K'_a
 - el $\gamma_{\pm}$
 - el producte $c_0\alpha$
5. ** Per a calcular el grau de dissociació cal fer el que segueix: a cada c_0 , hem d'obtenir el valor de prova de α amb l'equació (12), que s'usarà successivament en l'equació (14) en un procés iteratiu fins a aconseguir un valor constant (sol obtenir-se després de tres iteracions).

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \rightarrow \alpha_1 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_0}} \rightarrow \alpha_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_1}} \rightarrow \alpha_3 = \frac{\Lambda}{\Lambda^0 - B\sqrt{c_0\alpha_2}}$$

Per a facilitar el procés iteratiu, construïu una nova taula que incloga la concentració i els diferents valors de α obtinguts. Trasladeu el valor definitiu de α a la taula general del punt 4.

6. Calculeu la constant A de Debye-Hückel amb l'equació (17), expressant totes les magnituds en unitats del SI. Amb aquesta finalitat, es recomana buscar en una base de dades (<http://chemnetbase.com>) els valors de e , k_B , ϵ_0 , ϵ_r , ρ_1 (a 25 °C).
7. Determineu la constant d'acidesa K_a mitjançant l'equació (4b), expressant el valor mitjà de K_a amb l'error aleatori. Busqueu el valor bibliogràfic de K_a (HAc) a 25 °C i compareu-lo amb l'experimental.
8. Representeu gràficament la variació de κ_{solut} , de Λ_m , de α i de $\gamma_{\pm}$ amb la concentració i discuti aquestes dependències.
9. Determineu la concentració d'àcid acètic a partir de la valoració conductimètrica.

Per a fer-ho, cal representar la conductivitat específica de la dissolució en funció del volum de sosa afegit, ajustar linealment els punts i obtenir el volum de sosa del punt d'equivalència en el punt d'encreuament de les rectes.

Compareu el resultat amb el que s'ha obtingut en el punt 2.