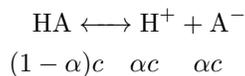


Determinazione della costante di dissociazione di CH₃COOH da misure di conducibilità

November 28, 2017

1 Sommario

Per un acido moderatamente debole e poco concentrato valgono le seguenti relazioni:



dove α è il grado di dissociazione, e c la concentrazione iniziale dell'acido. Secondo la legge della diluizione di Ostwald possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} K_a^c &= [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \\ K_a^c &= \alpha^2 c / (1 - \alpha). \end{aligned} \quad (1)$$

Arrhenius propose che per soluzioni diluite valesse la seguente relazione:

$$\alpha = \Lambda_C / \Lambda_0, \quad (2)$$

dove, nell'Eq. (2), Λ_C è la conducibilità equivalente di un elettrolita alla concentrazione c mentre Λ_0 denota la conducibilità a diluizione infinita. Sostituendo la Eq. (2) nella Eq. (1) si ottiene:

$$K_a = \frac{c \Lambda_C^2}{\Lambda_0^2 \left(1 - \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}\right)} = \frac{c \Lambda_C^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_C)}, \quad (3)$$

da cui si ottiene:

$$\Lambda_C \times c = K_a \left(\frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_C} - \Lambda_0 \right). \quad (4)$$

Portando in diagramma $\Lambda_C \times c$ sulle ordinate e $1/\Lambda_C$ sulle ascisse, si ottiene una retta la cui pendenza è $K_a \Lambda_0^2$ e la cui intercetta sulle ordinate è $-K_a \Lambda_0$.

La costante termodinamica K_a^T è correlata a K_a^C dalla relazione

$$K_a^T = K_a^C (\gamma_{\pm})^2, \quad (5)$$

dove nell'Eq. (5) γ_{\pm} è il coefficiente di attività medio, ed è stato assunto che il coefficiente di attività, γ , dell'acido acetico indissociato sia pari a 1. Il coefficiente di attività medio viene calcolato dalla legge limite di Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A (I/m^0)^{1/2} \quad (A = 0.509 \text{ in acqua a } 25^\circ\text{C}), \quad (6)$$

dove I e' la forza ionica della soluzione.

L'esperienza consiste quindi in due fasi:

- a) Calcolare i valori di K_a^C e Λ_0 dalla retta ottenuta come sopra riportato.
- b) Utilizzando il valore di Λ_0 dell'acido acetico calcolato in base alla legge della migrazione indipendente degli ioni (valore riportato in letteratura: $390.7 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ a 25°C), calcolare K_a^C e K_a^T per ogni concentrazione.

2 Parte sperimentale

Usando H_2O per conducibilità¹, preparare:

1. una soluzione di 250 mL di KCl 2.00×10^{-2} M per la determinazione della costante di cella, θ . (p.m. KCl 74.555 g/mol);
2. 1L di soluzione di CH_3COOH 5.0×10^{-2} M (soluzione **a**) per diluizione da una soluzione madre 1M (pronta);
3. 6 soluzioni di 250 mL ciascuna di CH_3COOH (ottenute per diluizione della soluzione **a**) delle seguenti concentrazioni: (**b**) 2.5×10^{-2} M, (**c**) 2.0×10^{-2} M, (**d**) 1.0×10^{-2} M, (**e**) 5.0×10^{-3} M, (**f**) 2.5×10^{-3} M, (**g**) 1.0×10^{-3} M.
4. Lavare molto accuratamente e delicatamente la cella di conducibilità ed il gorgogliatore per N_2 .
5. Determinare la costante di cella θ (cm^{-1}) per taratura, mettendo nella cella la soluzione di KCl. La conducibilità specifica k riportata in letteratura per KCl 2.0×10^{-2} M a 25°C risulta essere $0.002765 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Lo strumento misura la conducibilità C ma un circuito elettronico interno esegue la trasformazione $k = C \times \theta$ per cui sul visore a cristalli liquidi appare direttamente la conducibilità specifica k .
6. Misurare la conducibilità specifica k per le 7 soluzioni in ordine crescente di concentrazione e cioè nella sequenza: (**g**), (**f**), (**e**), (**d**), (**c**), (**b**), (**a**), dopo averle pre-termostatate.

¹viene deionizzata su resine a scambio ionico una prima volta per togliere gli ioni Ca^{2+} che possono incrostare il distillatore, bidistillata e nuovamente deionizzata per togliere le tracce dei restanti inquinanti tra cui O_2 , CO_2 e residui organici.

NB: Svinare sempre accuratamente la cella ed il gorgogliatore ed attendere almeno 10 minuti prima di effettuare la misura per essere certi che la temperatura della soluzione si sia stabilizzata sui 25.0 °C e che il flusso di azoto abbia allontanato dalla soluzione l'anidride carbonica.