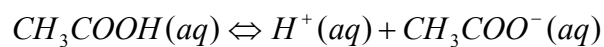


Esperienza 5.

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH a partire da misure di conducibilità.

Sommario.

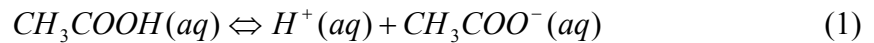
La costante termodinamica della reazione dissociazione dell' CH_3COOH in acqua:



è stata determinata per via conduttimetrica, misurando la conducibilità specifica di sette diverse soluzioni dell'acido a concentrazioni note. Il valore ottenuto è $K_a^T = 2.24 \cdot 10^{-5}$. A partire dagli stessi dati, ma utilizzando come Λ_0 il valore riportato in letteratura si ottiene $K_a^T = 1.47 \cdot 10^{-5}$.

Riassunto della teoria.

Gli elettroliti forti sono completamente dissociati in soluzioni diluite; la dipendenza della conducibilità di queste soluzioni dalla concentrazione è definita dalla legge empirica di Kohlrausch: $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$. Per un elettrolita forte risulta, pertanto, semplice estrapolare graficamente il valore di Λ_0 (conducibilità a "diluizione infinita"). Gli elettroliti deboli, invece, non sono completamente dissociati in soluzione, e di questo bisogna tener conto nel calcolo della conducibilità introducendo il grado di dissociazione, α , che rappresenta il rapporto tra numero di moli dissociate e numero di moli di elettrolita effettivamente presente in soluzione: $\alpha = \frac{\text{moli.dissociate}}{\text{moli.totali}}$; per cui nella reazione in esame, ad esempio,



la concentrazione di CH_3COO^- sarà pari ad αC e non semplicemente a C come accade per gli elettroliti forti.

Queste considerazioni sono riassunte nella legge di diluizione di Ostwald:

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

dove K_a^c è la costante pratica di dissociazione dell'acido acetico.

La proposta di Arrhenius dà una definizione alternativa al grado di dissociazione per soluzioni

diluite: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. Inserendo questa espressione di α nella (1), si ottiene l'equazione

$$\Lambda \cdot C = K_a^c \left(\frac{\Lambda_0^2}{\Lambda} - \Lambda_0 \right) \quad (3).$$

La dipendenza di $\Lambda \cdot C$ da $\frac{1}{\Lambda_{eq}}$ è quindi di tipo lineare, come è illustrato dalla Figura 5.1,

relativa ai dati raccolti durante la seguente esperienza. È altresì immediato calcolare il valore di K_a^c e Λ_0 dalla retta sperimentale.

La costante termodinamica è

$$K_a^T = (\gamma_{\pm})^2 K_a^c \quad (4),$$

dove γ_{\pm} è il coefficiente di attività medio. Il valore di γ_{\pm} è dato dalla legge limite di Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A (I / m^0)^{1/2} \quad (5)$$

dove z sono le cariche degli ioni, A è un coefficiente che in acqua a 25°C è pari a 0.509, I è la forza ionica della soluzione, mentre m^0 è un fattore di normalizzazione che rende adimensionale il logaritmo. La forza ionica di una soluzione elettrolitica è

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6),$$

intendendo con m_i le molalità dei singoli ioni.

Parte sperimentale.

Innanzitutto è opportuno tarare il conduttimetro, lo strumento con cui si intendono effettuare le misure di conducibilità di soluzioni di CH_3COOH a diverse concentrazioni. La taratura consiste nella determinazione della costante di cella, θ , per cui si preparano 250mL di soluzione KCl $2.00 \cdot 10^{-2} M$ in acqua milliQ, indicata per misure di conducibilità. La cella di conducibilità viene collocata in un bagno termostato a 25°C. Nella cella, dove viene posta la soluzione da esaminare, convergono la sonda del conduttimetro e un gorgogliatore di N_2 , che ha la funzione di allontanare CO_2 dalla soluzione (la CO_2 , eventualmente presente come H_2CO_3 , altererebbe la conducibilità della soluzione). Dalla letteratura risulta che la conducibilità specifica, k , di KCl $2.00 \cdot 10^{-2} M$ a 25°C è $k = 2.765 \cdot mS \cdot cm^{-1}$, per cui si imposta questo valore di k nel conduttimetro. Sul display del conduttimetro si legge il valore della costante di cella, θ , (lo strumento misura la conducibilità C della soluzione e opera la trasformazione $\theta = \frac{k}{C}$, rendendo quest'ultimo valore). A questo punto si imposta il valore della costante di cella ottenuto: lo strumento è pronto per misurare le conducibilità di diverse soluzioni e visualizzerà direttamente il valore di k (dopo aver eseguito la $k = C \cdot \theta$, con θ parametro ora impostato).

Per diluizione di una soluzione di CH_3COOH 1M si prepara una soluzione di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ usando come solvente acqua milliQ. Da questa si preparano per diluizione altre 6 soluzioni di concentrazioni $1.0 \cdot 10^{-3} M$, $2.5 \cdot 10^{-3} M$, $5.0 \cdot 10^{-3} M$, $1.0 \cdot 10^{-2} M$, $2.0 \cdot 10^{-2} M$, $2.5 \cdot 10^{-2} M$. Prima di ogni misurazione si deve svinare la cella, il gorgogliatore e la sonda del conduttimetro con la soluzione da esaminare. Dopodiché si monta

la cella (come sopra) riempiendola con la stessa soluzione. Le soluzioni vanno esaminate in ordine crescente di concentrazione. La lettura della conducibilità specifica va fatta dopo una decina di minuti in modo che il sistema si trovi effettivamente nelle condizioni operative richieste (termostato a 25°C e privo di CO₂). Si effettuano quindi le misure delle sei soluzioni diluite e della soluzione $5.0 \cdot 10^{-2} M$.

Risultati.

-Determinazione della costante di cella θ .

Preparazione di 250mL della soluzione KCl $2.00 \cdot 10^{-2} M$:

Massa di KCl: 0.3728g

Massa molare di KCl: 74.555 g/mol

Numero di moli in soluzione: $5.000 \cdot 10^{-3} mol$

Molarità della soluzione effettivamente preparata: KCl $2.00 \cdot 10^{-2} M$

Impostato il valore $k = 2.765 \cdot mS \cdot cm^{-1}$ si legge sul conduttimetro il valore della costante di cella:

$$\theta = 0.978 \cdot cm^{-1}$$

-Determinazione delle conducibilità specifiche.

Preparazione delle sei soluzioni per diluizione della soluzione CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$:

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $1.0 \cdot 10^{-3} M$: 5mL

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $2.5 \cdot 10^{-3} M$: 12.5mL

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $5.0 \cdot 10^{-3} M$: 25mL

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $1.0 \cdot 10^{-2} M$: 50mL

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $2.0 \cdot 10^{-2} M$: 100mL

Volume di CH_3COOH $5.0 \cdot 10^{-2} M$ prelevato per la $2.5 \cdot 10^{-2} M$: 125mL

-Determinazione di K_a^c e Λ_0 dalle sette soluzioni.

Dalle misurazioni conduttimetriche eseguite si può costruire la seguente tabella, dove Λ_{eq} è

stato ricavato a partire dalla sua definizione: $\Lambda_{eq} = \frac{1000}{N} \cdot k$.

Tabella 5.1: Concentrazioni e conducibilità corrispondenti (25°C)

Concentrazione: molarità	k ($S \cdot cm^{-1}$)	Λ_{eq} ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	$\frac{1}{\Lambda_{eq}}$	$\Lambda_{eq} \cdot N$
$1.0 \cdot 10^{-3} M$	$50.9 \cdot 10^{-6}$	50.9	0.01965	0.0509
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	$81.4 \cdot 10^{-6}$	32.56	0.03071	0.0814
$5.0 \cdot 10^{-3} M$	$116.4 \cdot 10^{-6}$	23.28	0.04296	0.1164
$1.0 \cdot 10^{-2} M$	$161.3 \cdot 10^{-6}$	16.13	0.06200	0.1613
$2.0 \cdot 10^{-2} M$	$236.7 \cdot 10^{-6}$	11.84	0.08450	0.2367
$2.5 \cdot 10^{-2} M$	$260.9 \cdot 10^{-6}$	10.44	0.09582	0.2609
$5.0 \cdot 10^{-2} M$	$0.378 \cdot 10^{-3}$	7.56	0.13228	0.378

(Poiché il numero di equivalenti dell'acido acetico è uno molarità e normalità sono interscambiabili in questo caso: $M = N$).

Dalla teoria si ricava che $\Lambda_{eq} \cdot N$ dipende in modo lineare da $\frac{1}{\Lambda_{eq}}$ [come emerge dalla (3)], si

applica, quindi, il metodo della regressione lineare ai minimi quadrati, ottenendo una retta di

$$\text{equazione : } \Lambda_{eq} \cdot N = 2.88358 \cdot \frac{1}{\Lambda_{eq}} - 0.00909.$$

Inoltre, dalla (3) risulta che la pendenza della retta equivale al prodotto $K_a^c \cdot \Lambda_0^2$, mentre

l'intercetta è data da $-K_a^c \cdot \Lambda_0$.

I valori di K_a^c e Λ_0 si trovano, quindi, risolvendo il sistema $\begin{cases} K_a^c \cdot \Lambda_0^2 = 2.88358 \\ -K_a^c \cdot \Lambda_0 = -0.00909 \end{cases}$:

$$\Lambda_0 = 317.22 \cdot S \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{ e } K_a^c = 2.8656 \cdot 10^{-5}.$$

In Figura 5.1 sono riportati i punti sperimentali di $\Lambda_{eq} \cdot N$ contro $\frac{1}{\Lambda_{eq}}$ e la retta interpolante ricavata col metodo dei minimi quadrati.

-Determinazione di K_a^c delle sette soluzioni, noto Λ_0 , riportato in letteratura.

In letteratura $\Lambda_0 = 390.7 \cdot S \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ a 25°C: da questo dato è quindi possibile ricalcolare i valori di K_a^c e della costante termodinamica K_a^T della reazione di dissociazione dell'acido acetico per le soluzioni precedentemente esaminate.

Dalla (3) si ricava la formula risolutiva che permette di calcolare K_a^c a partire da valori noti di concentrazione, Λ_0 , Λ_{eq}

$$K_a^c = \frac{\Lambda_{eq}^2 \cdot C}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_{eq})} \quad (7):$$

Tabella 5.2: Valori di K_a^c per $\Lambda_0 = 390.7 \cdot S \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ a 25°C

Concentrazione: molarità	Λ_{eq} ($S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_a^c
$1.0 \cdot 10^{-3} M$	50.9	$1.95 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	32.56	$1.89 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-3} M$	23.28	$1.89 \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-2} M$	16.13	$1.78 \cdot 10^{-5}$
$2.0 \cdot 10^{-2} M$	11.84	$1.89 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-2} M$	10.44	$1.83 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-2} M$	7.56	$1.91 \cdot 10^{-5}$

dove i valori di Λ_{eq} sono quelli precedentemente calcolati e inseriti in colonna 3 della Tabella 5.1, mentre i valori di K_a^c sono ricavati mediante la (7).

-Determinazione di K_a^T a partire da K_a^c ottenute mediante la (7) con Λ_0 noto dalla letteratura.

Assumendo la densità dell'acqua a 25°C pari a $\rho_{H_2O} = 1 \frac{kg}{L}$, le molalità sono date da

$$m_i = \frac{n_{soluto}}{massa_{solvente}} = \frac{M_i V}{\rho \cdot V} = M_i. \text{ Si ottiene quindi la seguente tabella:}$$

Tabella 5.3: Valori di K_a^T a partire dal dato di Λ_0 riportato in letteratura

Concentrazione: molarità	I / m^0	$\log \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	K_a^c	K_a^T
$1.0 \cdot 10^{-3} M$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-0.016	0.96	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$1.81 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-0.025	0.94	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-3} M$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	-0.036	0.92	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$1.60 \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-2} M$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	-0.051	0.89	$1.78 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$
$2.0 \cdot 10^{-2} M$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	-0.072	0.85	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-2} M$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	-0.080	0.83	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-2} M$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	-0.11	0.78	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$

dove $|z_i| = 1$; I sono le forze ioniche ottenute tramite la (6); i valori di γ_{\pm} sono stati ricavati a partire dalla (5); i K_a^c sono quelli precedentemente calcolati dalla (7) e riportati in Tabella 5.2, mentre i valori di K_a^T derivano dalla (4).

È noto che la costante termodinamica è dipendente esclusivamente dalla temperatura del sistema (e non dalle concentrazioni): si deve ottenere un solo valore di K_a^T , per cui è possibile fare la media dei valori di colonna 6 nella Tabella 5.3. Si ottiene $K_a^T = 1.47 \cdot 10^{-5}$.

-Determinazione di K_a^T a partire da K_a^c e Λ_0 trovati sperimentalmente.

In precedenza si sono trovati i valori sperimentali $\Lambda_0 = 317.22 \cdot S \cdot cm^2 mol^{-1}$ e $K_a^c = 2.8656 \cdot 10^{-5}$.

È possibile utilizzare questi dati per ricavare la K_a^T , procedendo come al punto sopra.

Tabella 5.4: Valori di K_a^T a partire dal dato di Λ_0 ottenuto sperimentalmente

Concentrazione: molarità	$\gamma \pm$	K_a^c	K_a^T
$1.0 \cdot 10^{-3} M$	0.96	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$2.66 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	0.94	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$2.55 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-3} M$	0.92	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$2.43 \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-2} M$	0.89	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
$2.0 \cdot 10^{-2} M$	0.85	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$
$2.5 \cdot 10^{-2} M$	0.83	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-2} M$	0.78	$2.8656 \cdot 10^{-5}$	$1.73 \cdot 10^{-5}$

Facendo una media dei valori di K_a^T in colonna 4 di Tabella 5.4 si ottiene $K_a^T = 2.24 \cdot 10^{-5}$.

Conclusioni.

Le fluttuazioni nei valori di K_a^T (colonna 6 della Tabella 5.3 e colonna 4 della Tabella 5.4) sono dovute ai diversi errori sperimentali accumulati nel corso dell'esperienza. Le misure

conduttimetriche sono molto sensibili ad interferenze ioniche, che è possibile minimizzare con l'impiego di alcune precauzioni (ad esempio l'uso dell'acqua milliQ, la pulizia accurata della cella ad ogni nuova misurazione, ecc...) ma non eliminare definitivamente. Il valore ottenuto dai dati sperimentali di K_a^c e Λ_0 è $K_a^T = 2.24 \cdot 10^{-5}$; il valore ricavato dal Λ_0 riportato in letteratura è $K_a^T = 1.47 \cdot 10^{-5}$; il dato di K_a^T riportato in letteratura è $K_a^T = 1.4 \cdot 10^{-5}$ (Atkin's Physical-Chemistry); è possibile affermare, dunque, che il dato ottenuto è abbastanza accurato se si parte dal valore noto di Λ_0 , altrimenti si discosta significativamente. Questo è in parte giustificato dall'approssimazione di considerare K_a^c costante per le diverse concentrazioni (assunzione inesatta: K_a^c dipende dalle attività delle specie in soluzione che a loro volta dipendono dalle concentrazioni) e dalla sensibile discrepanza tra il valore di Λ_0 trovato e quello di letteratura (ottenuto grazie alla legge di migrazione indipendente degli ioni):

$$\Lambda_{0,ottenuto} = 317.22 \cdot S \cdot cm^2 mol^{-1}$$

$$\Lambda_{0,tabulato} = 390.7 \cdot S \cdot cm^2 mol^{-1}.$$