

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

- **Ηλεκτροχημικές δυναμικές (dynamic techniques, $i=0$)**, στις οποίες επιβάλλεται εξωτερικά ένα δυναμικό στο ηλεκτρόδιο και παρατηρείται η αντίδραση του διαλύματος. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο είναι ενεργητικός μάρτυρας της σύστασης του διαλύματος. Στην κατηγορία των ηλεκτροχημικών δυναμικών τεχνικών ανήκουν η **ηλεκτρόλυση**, η **κουλομετρία** και η **βολταμετρία**.
- **Ηλεκτροχημικές ισορροπίας (equilibrium techniques, $i\neq 0$)**, στις οποίες το υπό προσδιορισμό συστατικό βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρόδιο. Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόδιο είναι παθητικός μάρτυρας της σύστασης του διαλύματος. Στην κατηγορία των ηλεκτροχημικών τεχνικών ισορροπίας ανήκουν η **ποτενσιομετρία** και η **αγωγιμομετρία**.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

- Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης έχουν μεγάλο εύρος ευαισθησίας (mg-ng)
- Μεγάλο εύρος ακρίβειας (0,1-10%)
- Τα χρησιμοποιούμενα όργανα έχουν σχετικά μικρό κόστος αγοράς
- Γενικά, όμως, έχουν περιορισμένο πεδίο εφαρμογών, συγκριτικά με τις οπτικές και χρωματογραφικές μεθόδους, και **έχουν σχετικά μικρή εκλεκτικότητα.**

Ηλεκτροχημικές δυναμικές τεχνικές

- Ηλεκτροσταθμική ανάλυση (ηλεκτραπόθεση)
- Κουλομετρία
- Βολταμετρία

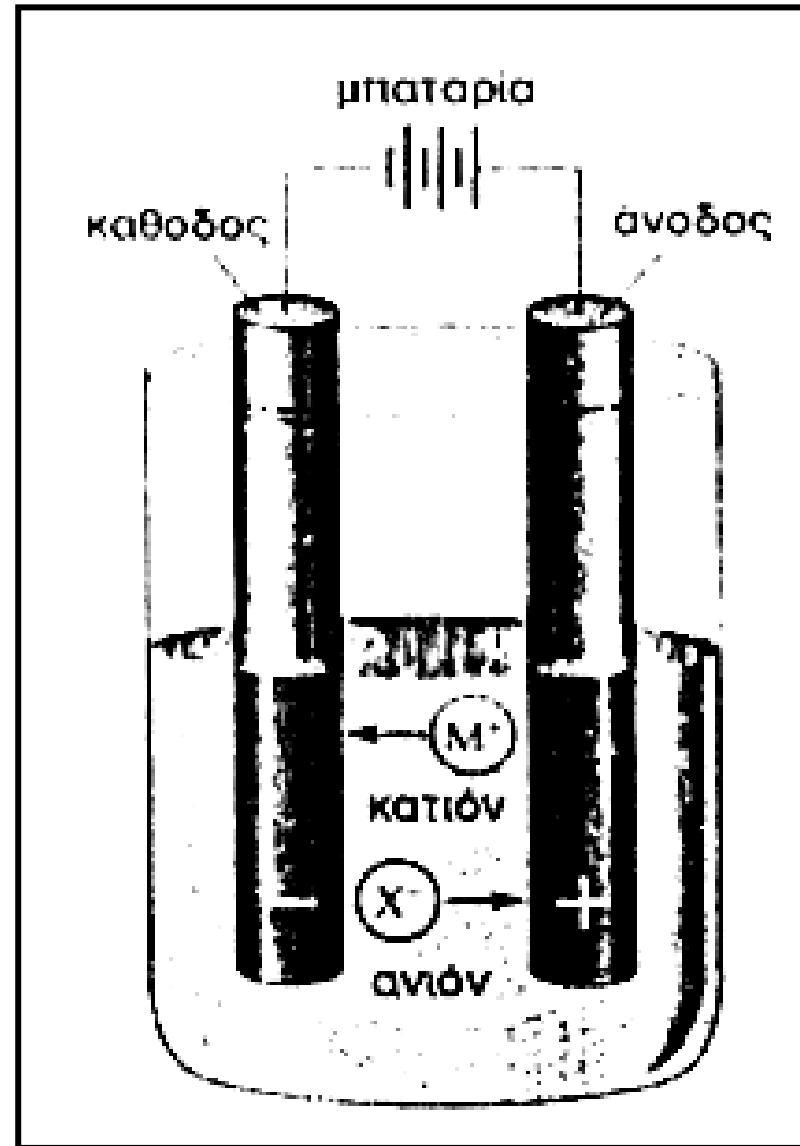
Ηλεκτροσταθμική ανάλυση (ηλεκτροαπόθεση)

- Η ηλεκτρόλυση ήταν ήδη γνωστή από το 1800 και η πρώτη της εφαρμογή αφορούσε την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού
- (Άνοδος: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)
- Η ηλεκτρόλυση έχει σήμερα πολλές εφαρμογές, όπως είναι η παραγωγή ελαφρών μετάλλων, π.χ. ΑΙ.

Διάταξη ηλεκτρολυτικού στοιχείου

το προσδιοριζόμενο συστατικό εναποτίθεται ποσοτικά στην άνοδο ή την κάθοδο με τη μορφή στερεού, όταν ηλεκτρικό ρεύμα περνά από το διάλυμα.

Η διαφορά βάρους του ηλεκτροδίου, πριν και μετά την ηλεκτρολυτική απόθεση, μας δίνει την ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας.

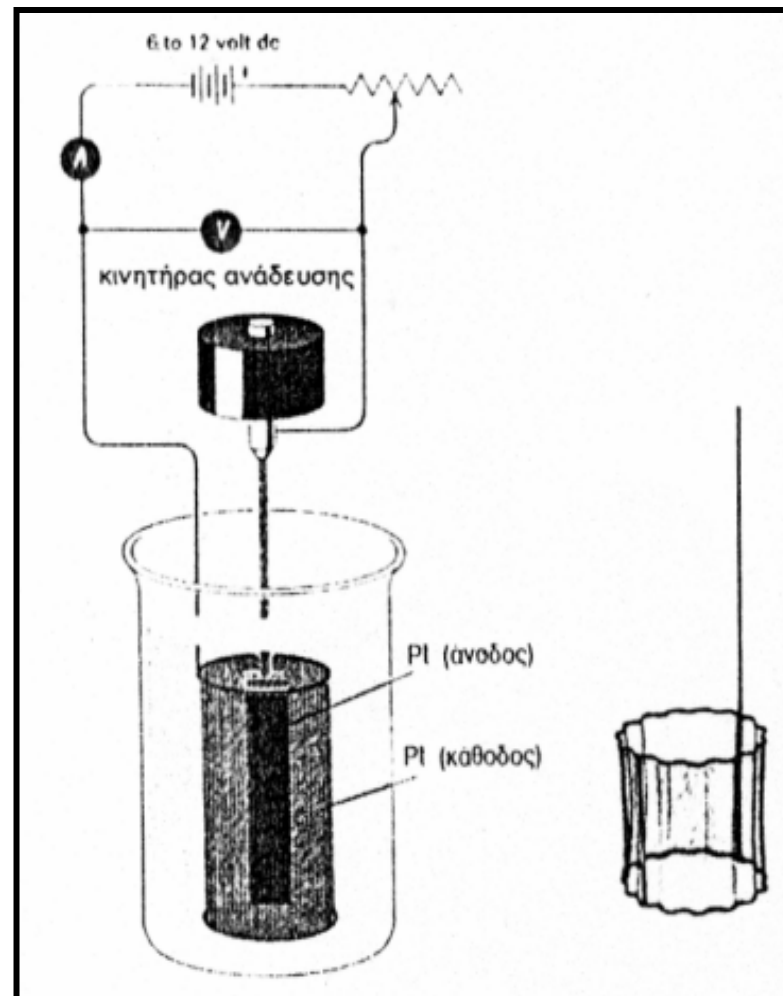


- Ο χρόνος εναπόθεσης της ουσίας στο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι σχετικά μεγάλος (π.χ. 30 έως 60 min) και αυτό αποτελεί ένα από τα **βασικά μειονεκτήματα της αναλυτικής αυτής τεχνικής**.
- Όσον αφορά το τέλος της εναπόθεσης, αυτό αναγνωρίζεται είτε από τον αποχρωματισμό του διαλύματος (εφόσον το διάλυμα είναι έγχρωμο, π.χ. Cu^{2+}), είτε ελέγχοντας ποιοτικά το προσδιοριζόμενο συστατικό στο διάλυμα.

Διάταξη ηλεκτροσταθμικής ανάλυσης

Το ηλεκτρόδιο εργασίας, όπου γίνεται η εναπόθεση, είναι συνήθως από λευκόχρυσο και έχει κυλινδρικό σχήμα, ώστε να έχει μεγάλη επιφάνεια.

Κατ' αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται μεγάλη ροή ρεύματος και η ηλεκτραπόθεση ολοκληρώνεται σχετικά γρήγορα.



Βασικές εφαρμογές

- Η ηλεκτροσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των κυρίων συστατικών ορυκτών και κραμάτων, π.χ. χαλκού, κοβαλτίου, νικελίου, αργύρου, ψευδαργύρου κλπ.

Στη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ανάγονται και άλλες ουσίες, εκτός από την προσδιοριζόμενη (**η μέθοδος δεν είναι εκλεκτική**).

Για την αύξηση της εκλεκτικότητας της ηλεκτρόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί η τεχνική της ελεγχόμενης διαφοράς δυναμικού. Με την τεχνική αυτή μπορούμε να επιτύχουμε εκλεκτική εναπόθεση, ρυθμίζοντας κατάλληλα το δυναμικό και έχοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη παίζουν σημαντικό ρόλο στη σειρά εκφόρτισης των ιόντων.

Παράδειγμα 1

- Για τον ηλεκτροσταθμικό προσδιορισμό του Cu ακολουθούμε την εξής διαδικασία: 1 g του δείγματος διαλυτοποιείται σε πυκνό HNO_3 , αφού προηγουμένως κονιοποιηθεί, ομογενοποιηθεί και ξηρανθεί. Στη συνέχεια το διάλυμα αραιώνεται με απιονισμένο νερό και ηλεκτρολύεται. Να γράψετε τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και κάθοδο. Να υπολογιστεί η μάζα του Cu και του O_2 που ελευθερώνεται, αν η ένταση του ρεύματος είναι 0,50 A και ο χρόνος 30 min.

Λύση

- Κάθοδος: $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$,
- Άνοδος: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των παραπάνω αντιδράσεων έχουμε,
- $2 \text{ mol e}^- \rightarrow 2F = 2 \cdot 96500 \text{ C}$ αποθέτουν $1 \text{ mol Cu} = 63,55 \text{ g}$
- $0,50 \cdot 1800 \text{ C}$ x;
- $x = 0,296 \text{ g Cu}$ εναποτίθενται στην κάθοδο.
- Με την ίδια λογική $\psi = 32,00 \cdot 0,50 \cdot 1800 / 4 \cdot 96500 = 0,075 \text{ g O}_2$ ελευθερώνονται στην άνοδο.

Κουλομετρία

Η κουλομετρία είναι μια τεχνική χημικής ανάλυσης που βασίζεται στην ηλεκτρόλυση και ειδικότερα στους νόμους Faraday. Δηλαδή, στην κουλομετρία μετράμε την ποσότητα ηλεκτρισμού που διέρχεται από ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο, η οποία συσχετίζεται με την ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας, που εναποτίθεται ή παράγεται ηλεκτρολυτικά στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Βολταμμετρικές τεχνικές - πολαρογραφία

- Οι βολταμμετρικές τεχνικές συνιστούν μια ομάδα ηλεκτροχημικών τεχνικών δυναμικής ανάλυσης στις οποίες η αναλυτική πληροφορία προκύπτει με μέτρηση του ρεύματος i , που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, E , στο ηλεκτρόδιο εργασίας.
- Οι συνθήκες μέτρησης θα πρέπει να ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας σε μεγάλη περιοχή του δυναμικού, δηλαδή τη μη διέλευση ρεύματος σε μεγάλο εύρος τιμών δυναμικού (το ρεύμα δεν εξαρτάται από το δυναμικό δηλ. δεν ισχύει ο νόμος του Ohm, το ρεύμα καθορίζεται από την ταχύτητα διάχυσης των ιόντων του δ/τος).

Συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας :

- α. η μικρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας
- β. η ακινησία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (μη ανάδευση)
- γ. η αδράνεια του υλικού του ηλεκτροδίου εργασίας.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες πόλωσης του ηλεκτροδίου, όταν διέρχεται ρεύμα, η τιμή του i , μπορεί να συσχετιστεί με την συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ουσιών (ιόντων) στο διάλυμα που αποπολώνουν το ηλεκτρόδιο

Οι βολταμμετρικές τεχνικές έχουν:

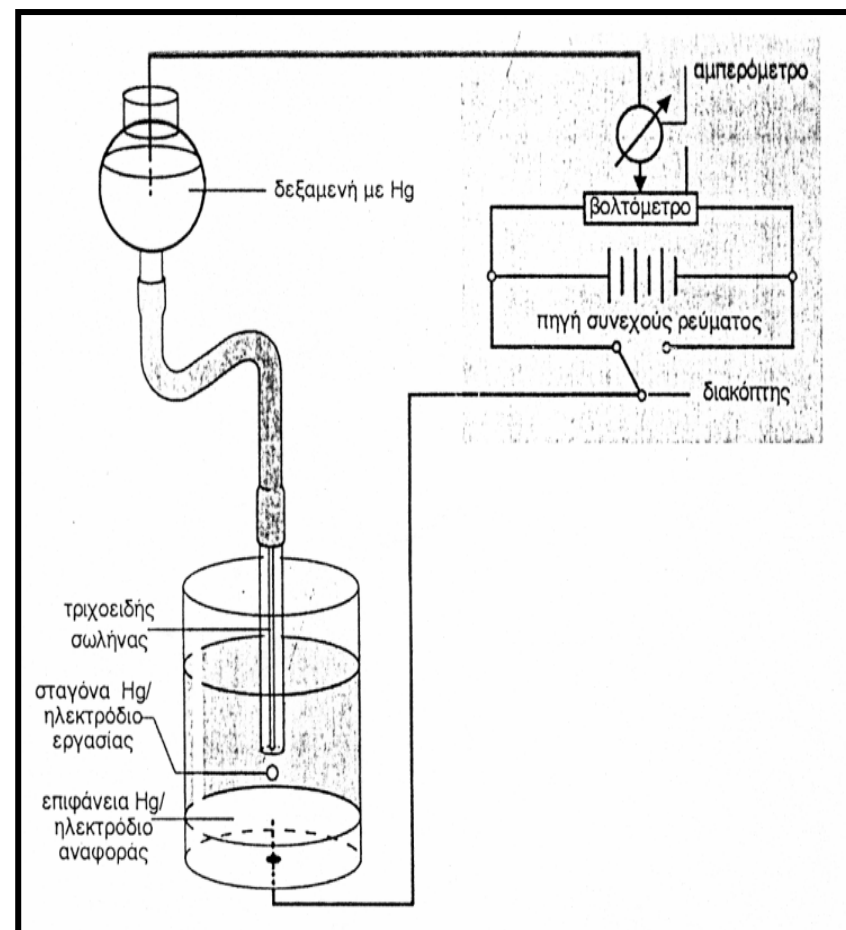
- **ικανοποιητική εκλεκτικότητα** και
- **πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης** (συνήθως 10^{-5} έως 10^{-10} M).

Η συνηθέστερη βολταμμετρική τεχνική ανάλυσης είναι η **πολαρογραφία**.

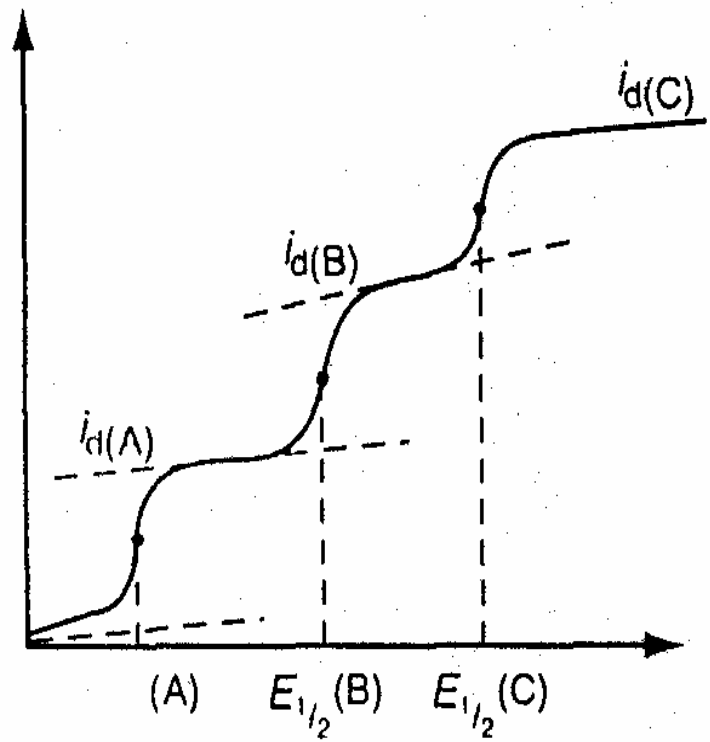
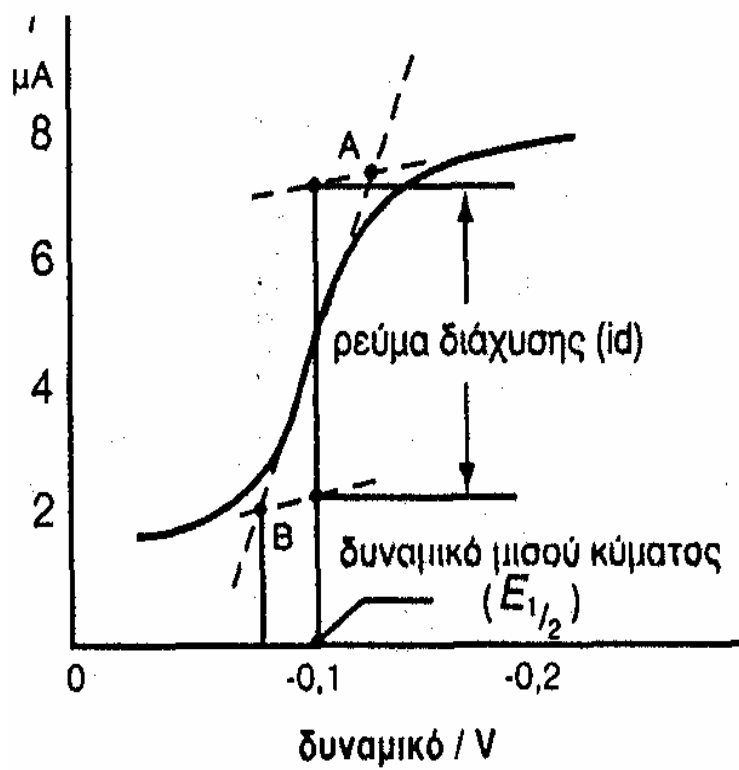
ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ

Στην πολαρογραφία χρησιμοποιούνται σταγόνες Hg ως ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος), που πολώνονται εύκολα ενώ ως ηλεκτρόδιο αναφοράς μεγάλη επιφάνεια Hg ή ηλεκτρόδιο καλομέλανος (άνοδος).

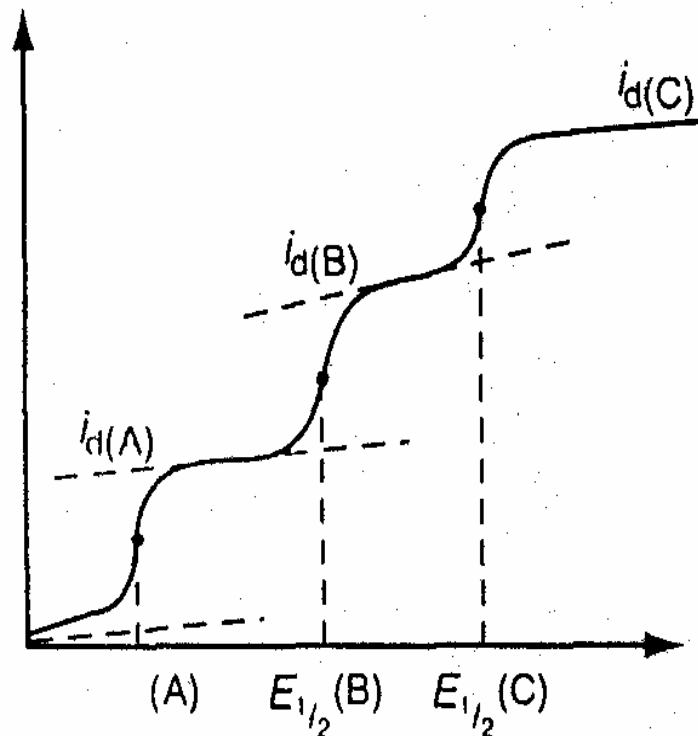
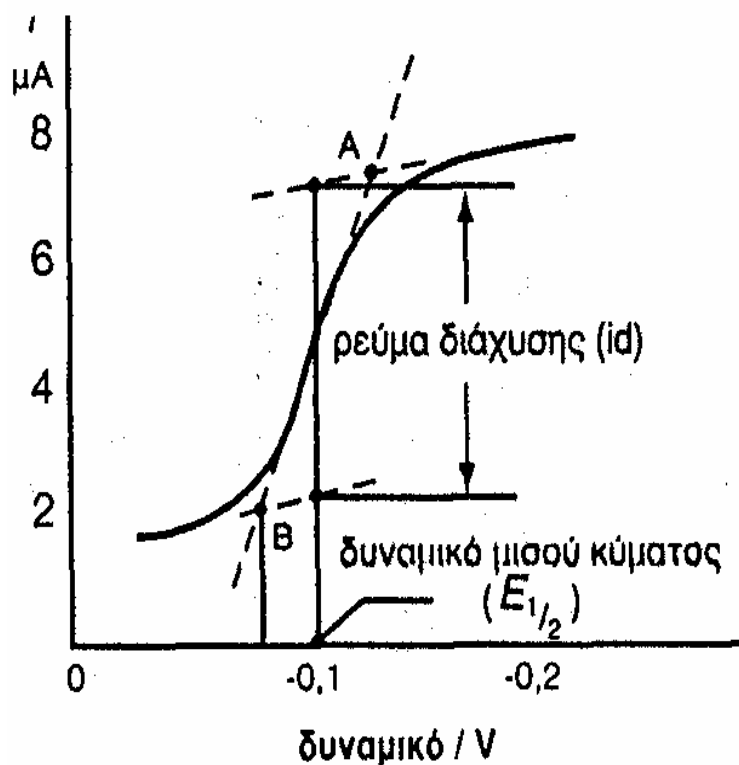
Το σύστημα ολοκληρώνεται με ηλεκτρικό κύκλωμα που περιλαμβάνει μια πηγή συνεχώς μεταβαλλόμενου εξωτερικού δυναμικού και μια συσκευή για τη μέτρηση των πολύ μικρών ηλεκτρολυτικών ρευμάτων (10^{-8} - 10^{-4} A).



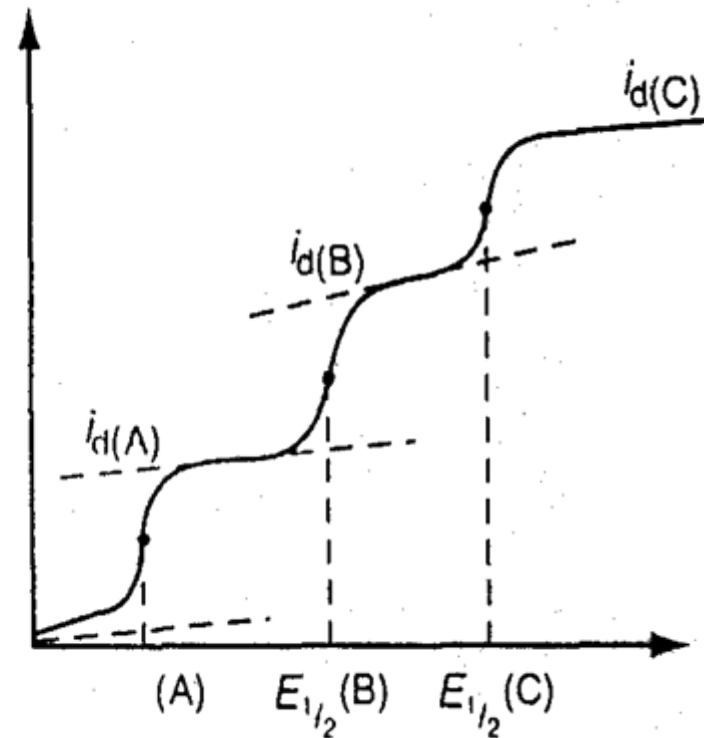
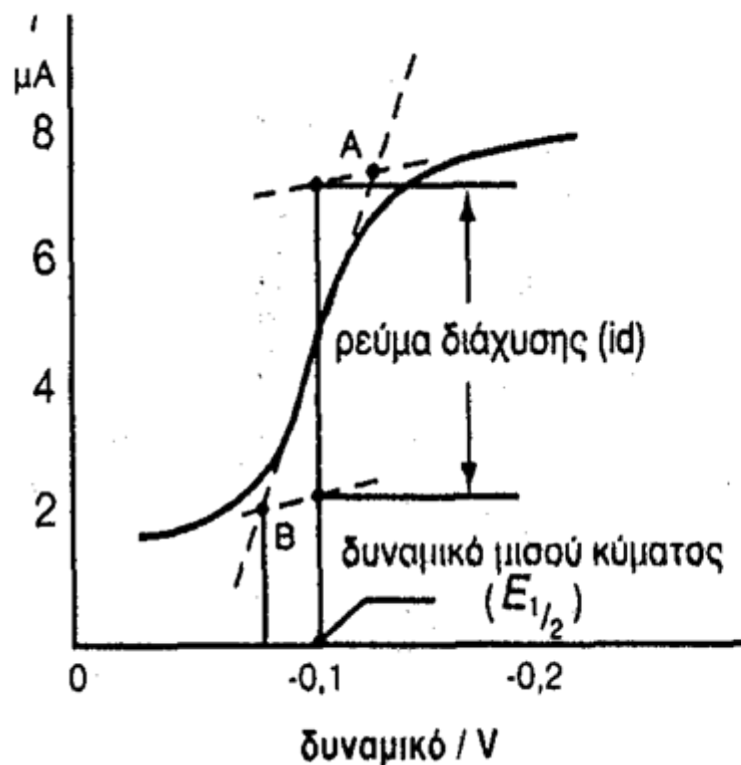
Ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια εφαρμόζεται, με κατάλληλη ποτενσιομετρική διάταξη, δυναμικό το οποίο αυξάνεται συνεχώς. Παράλληλα, καταγράφεται η ένταση του ρεύματος. Η γραφική παράσταση της έντασης του ρεύματος, ως προς το δυναμικό, καλείται πολαρογράφημα



Η ένταση του ρεύματος αρχίζει να αυξάνεται όταν η τάση στα δύο ηλεκτρόδια πάρει τιμή ικανή να προκαλέσει αναγωγή μιας ηλεκτρενεργού ουσίας. Η ένταση του ρεύματος εξακολουθεί να αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής (οριακό ρεύμα, i_l). Στο σημείο αυτό έχουμε σταθερή διάχυση μορίων ή ιόντων της ουσίας στο σταγονικό ηλεκτρόδιο του Hg.



Η διαφορά ρεύματος $i_l - i_r$ ονομάζεται **ρεύμα διάχυσης i_d** ή **ύψος κύματος**. Το δυναμικό που αντιστοιχεί στο σημείο του πολαρογραφικού κύματος στο σημείο $i = i_d / 2$, καλείται **δυναμικό μισού κύματος** και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ουσιών στο εξεταζόμενο διάλυμα. Επίσης, η ένταση του ρεύματος διάχυσης i_d , υπό καθορισμένες συνθήκες, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ουσίας.



- Η πολαρογραφία αποτελεί σήμερα μέθοδο ρουτίνας για τον προσδιορισμό ιόντων μετάλλων και ηλεκτροενεργών οργανικών ενώσεων στην περιοχή συγκεντρώσεων 10^{-6} μέχρι 10^{-3} M.

Ηλεκτροχημικές τεχνικές ισορροπίας

- **Αγωγιμομετρία**
- Η αγωγιμότητα σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων. Όταν σε ένα διάλυμα εφαρμόσουμε ηλεκτρικό πεδίο, τα ιόντα αρχίζουν να κινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.

- Η μέτρηση της αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, αποτελεί τη βάση αρκετών μεθόδων ανάλυσης, όπως π.χ. ο αγωγιμομετρικός προσδιορισμός του SO_2 στον αέρα ή ο καθορισμός του τελικού σημείου σε πολλά είδη ογκομετρήσεων (όταν στο ισοδύναμο σημείο παρατηρείται απότομη μεταβολή της αγωγιμότητας του διαλύματος).

Θεωρητική βάση

- Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, όπως οι μεταλλικοί αγωγοί, υπακούουν στο νόμο του Ohm:

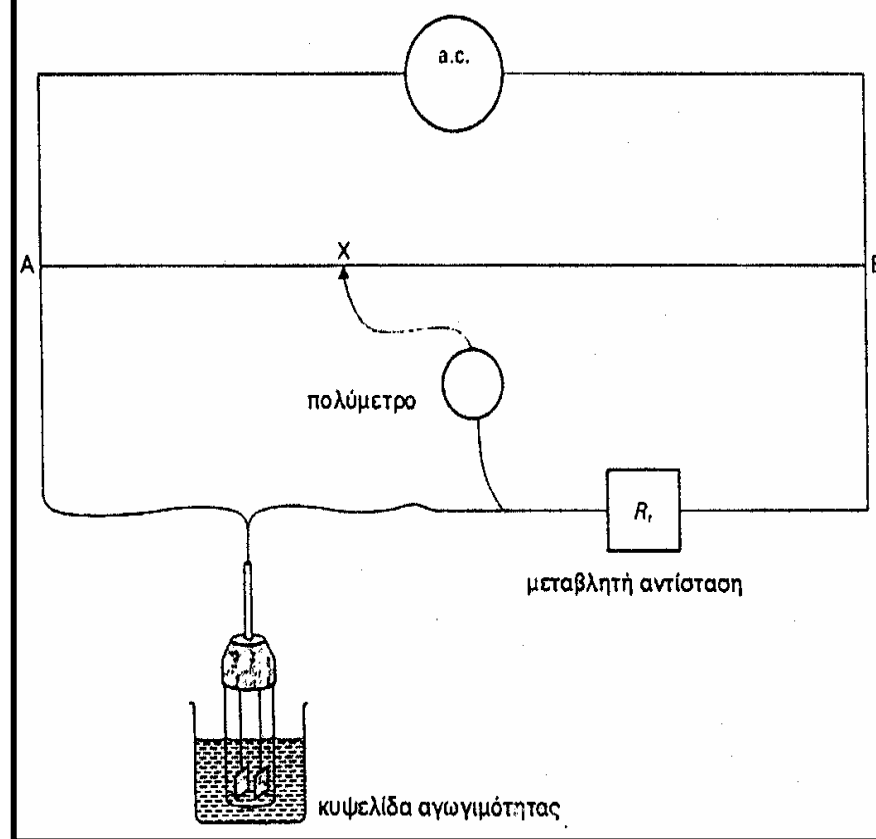
$$I = V/R$$

- Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη προς το μήκος του ηλεκτρολυτικού αγωγού l , μέσω του οποίου διέρχεται το ρεύμα και αντιστρόφως ανάλογη του εμβαδού της διατομής A , αυτού. Συνεπώς,

$$R = \rho * l / A$$

- όπου, ρ η ειδική αντίσταση.

- Ειδική αγωγιμότητα ή αγωγιμότητα (conductivity) κ , ορίζεται το $1/\rho$,
- δηλαδή ισχύει $1/R = \kappa * A / l$
- Οι μονάδες της κ στο SI είναι: $\Omega^{-1} m^{-1}$ ή $S m^{-1}$

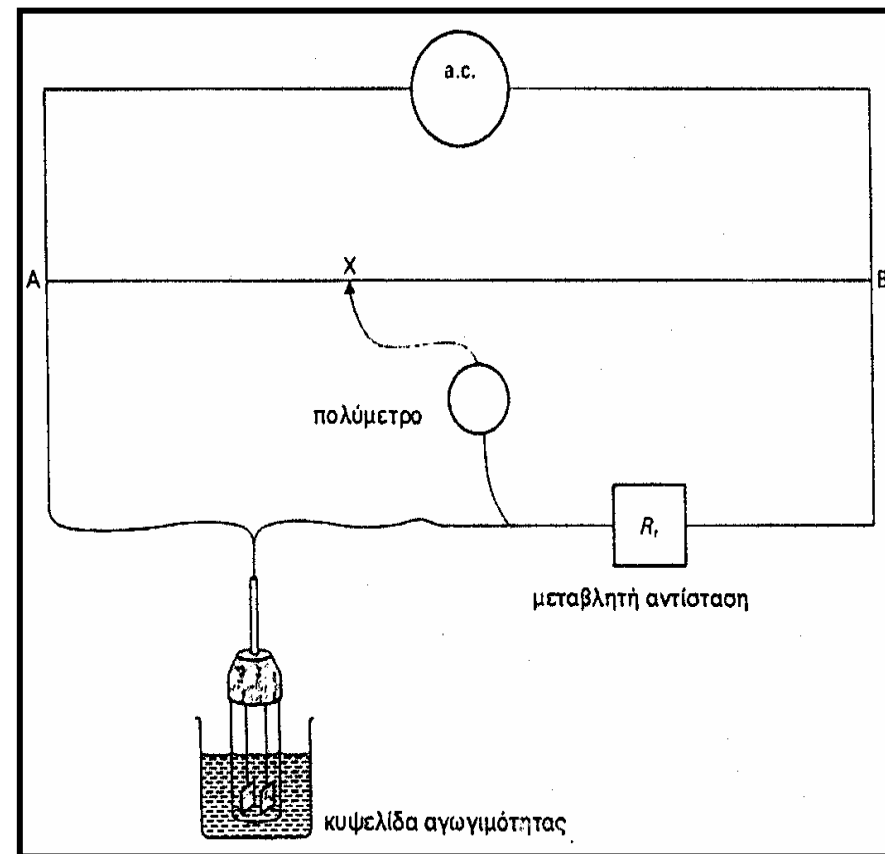


Αγωγιμομετρική κυψελίδα: Είναι συνήθως από γυαλί και περιέχει δύο ηλεκτρόδια Pt με καθορισμένη επιφάνεια και σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους. Η κυψελίδα βυθίζεται στο διάλυμα του οποίου η αγωγιμότητα πρόκειται να προσδιοριστεί και το σύστημα αυτό συγκροτεί το ένα σκέλος της γέφυρας Wheatstone, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Με τη βοήθεια της γέφυρας Wheatstone προσδιορίζεται η αντίσταση του διαλύματος: $R = R_r \cdot BX / AX$

■ Με βάση την τιμή R , μπορεί να προσδιοριστεί η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος, εφόσον είναι γνωστή η **σταθερά αγωγιμότητας της κυψελίδας (conductivity cell constant), K_{cell}**

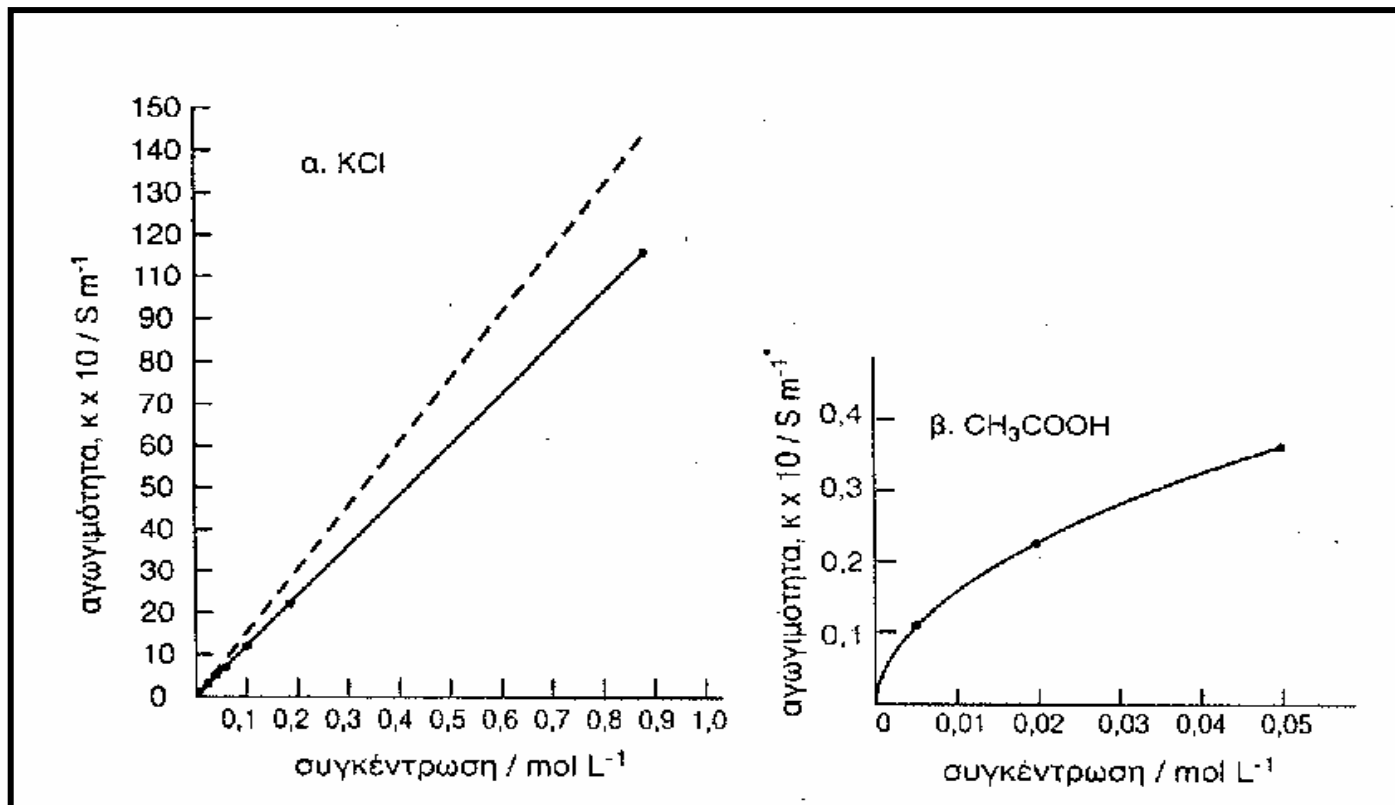
■ Η σταθερά της κυψελίδας ισούται με:

$$■ K_{cell} = 1/A = \kappa R$$



(προσδιορίζεται πειραματικά με τη βοήθεια υδατικού διαλύματος γνωστής αγωγιμότητας, π.χ. KCl)

- Η αγωγιμότητα παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση από τη συγκέντρωση του διαλύματος



Μεταβολή της ειδικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση στους 298 K

α. ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη (KCl) και β. ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη (CH₃COOH).

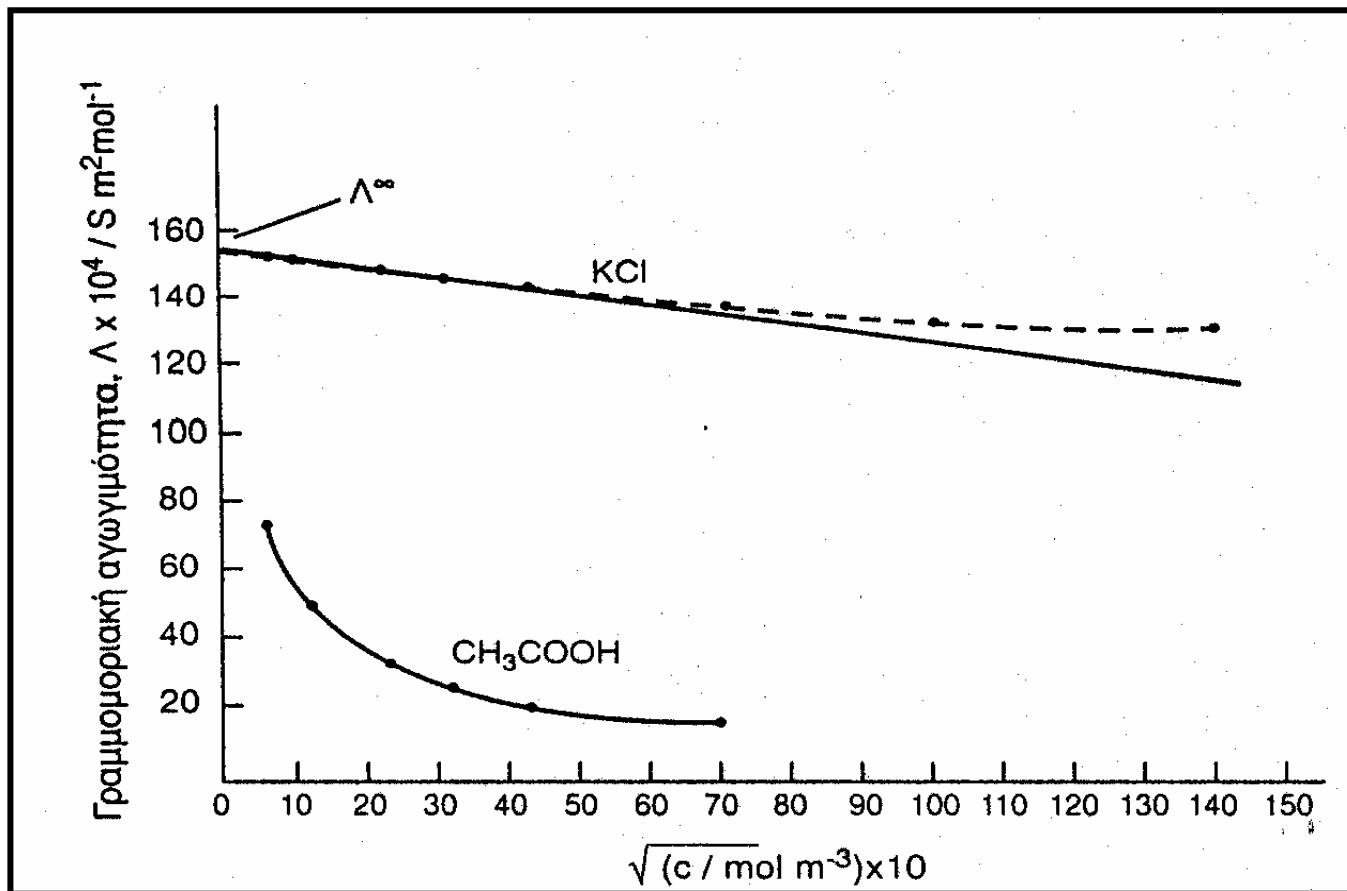
- Η αγωγιμότητα εξαρτάται από τη **θερμοκρασία**, γι' αυτό και οι σχετικές μετρήσεις αγωγιμότητας θα πρέπει να γίνουν σε κατάλληλα θερμοστατούμενες κυψελίδες.

- Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα (*molar conductivity*), Λ , δίνεται από τη σχέση:

$$\Lambda = \kappa / c$$

- όπου c , η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol L⁻¹

- Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα γενικώς ελλατώνεται με την αραίωση του διαλύματος πλησιάζοντας σε μια οριακή τιμή. Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα που αντιστοιχεί σε άπειρη αραίωση ($c=0$) ονομάζεται **γραμμομοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση** και συμβολίζεται με Λ^∞ .



- Αν οι τιμές της γραμμομοριακής αγωγιμότητας παρασταθούν σε συνάρτηση με τη τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης, τότε οδηγούμεθα στο παραπάνω σχήμα, με βάση το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί η οριακή γραμμομοριακή αγωγιμότητα των ισχυρών ηλεκτρολυτών.

- Σύμφωνα με το **νόμο ανεξάρτητης όδευσης των ιόντων του Kohlrausch**: Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραίωση, ισούται με το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων καθενός από τα ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα, δηλαδή έχουμε,
- $\Lambda^\infty = \Lambda^\infty+ + \Lambda^\infty-$
- Η οριακή μοριακή αγωγιμότητα δηλαδή ενός ηλεκτρολύτη, ισούται με το άθροισμα των οριακών μοριακών αγωγιμοτήτων των κατιόντων και ανιόντων αν η αναλογία ιόντων είναι 1:1.
- Ο νόμος του Kohlrausch δεν είναι βέβαια δυνατό να οδηγήσει σε υπολογισμούς των απολύτων τιμών των $\Lambda^\infty+$ και $\Lambda^\infty-$. Ωστόσο, μπορεί να χρησιμεύσει στον προσδιορισμό της οριακής γραμμομοριακής αγωγιμότητας ασθενών ηλεκτρολυτών, η οποία δεν μπορεί να προκύψει γραφικά, όπως συμβαίνει στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες.

Βαθμός ιοντισμού

- Η γραμμομοριακή αγωγιμότητα, εξαρτάται από το βαθμό ιοντισμού του ηλεκτρολύτη. Ο Arrhenius πρότεινε την παρακάτω σχέση μεταξύ του βαθμού ιοντισμού και της γραμμομοριακής αγωγιμότητας:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^{\infty}$$

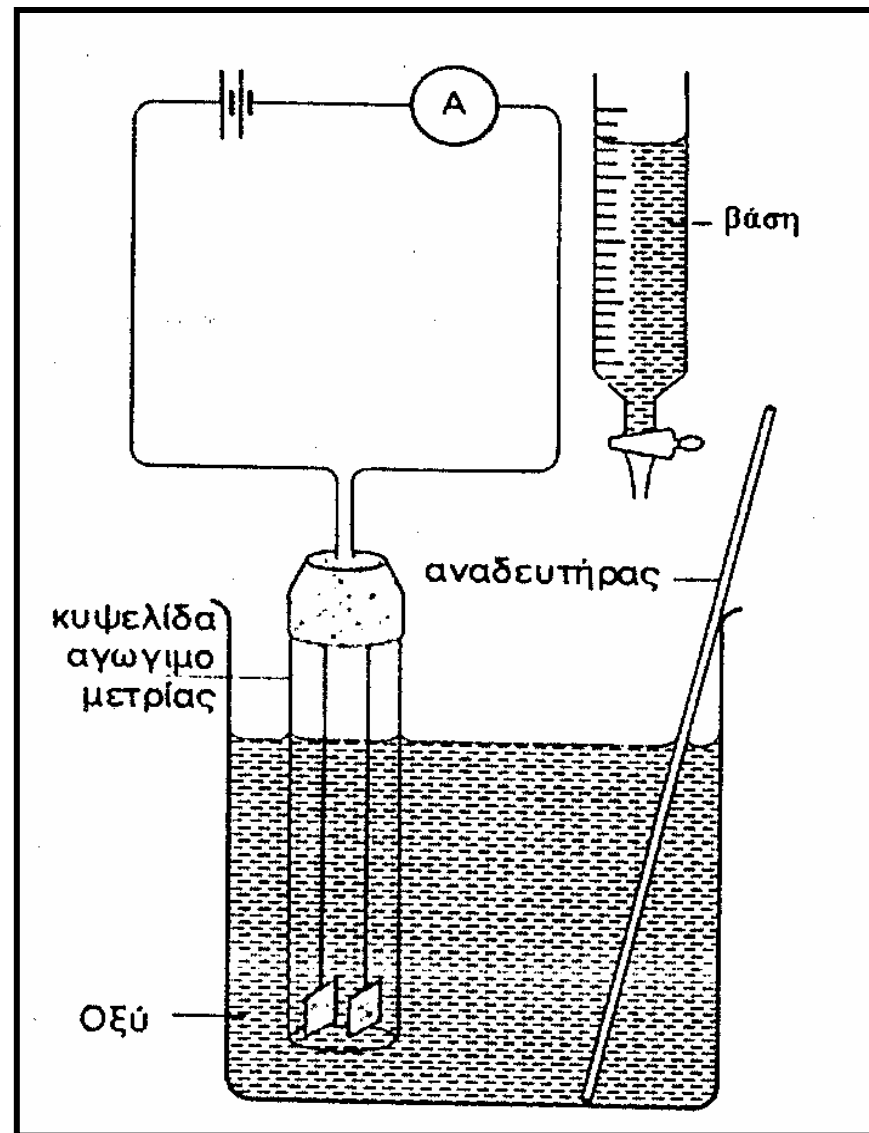
- Η παραπάνω σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητική προσέγγιση για τον προσδιορισμό του βαθμού ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών με μετρήσεις αγωγιμότητας.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑΣ

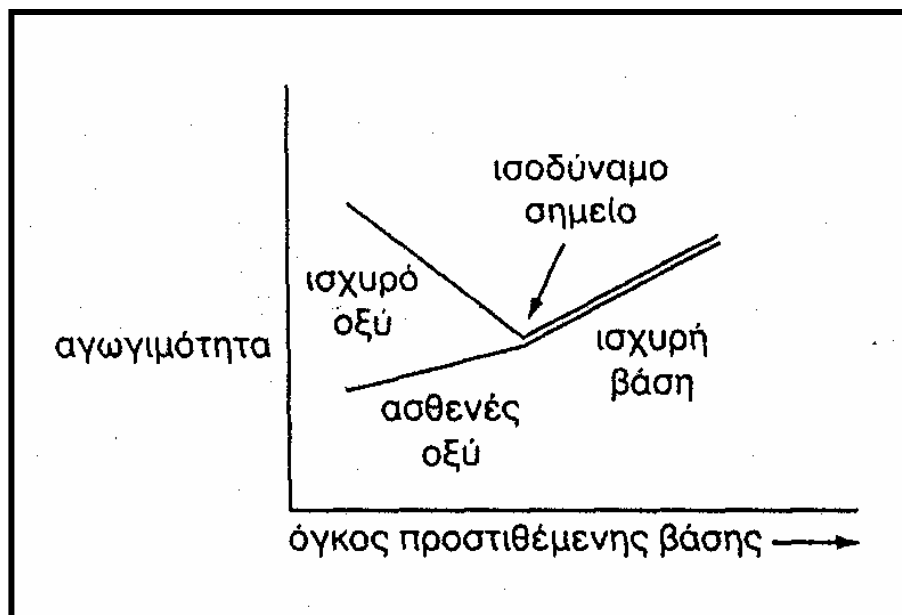
■ Αγωγιμομετρική ογκομέτρηση:

Το τελικό σημείο σε μια ογκομέτρηση, π.χ. οξέος - βάσης ή ογκομετρικής καταβύθισης, μπορεί να καθοριστεί αγωγιμομετρικά

■ Η μέθοδος αυτή προσφέρεται ιδιαίτερα για χρωματισμένα ή μη διαυγή διαλύματα, για πολύ αραιά διαλύματα, καθώς επίσης και για ογκομετρήσεις για τις οποίες δεν υπάρχει ο κατάλληλος δείκτης.



ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΜΙΑ ΙΣΧΥΡΗ ΒΑΣΗ



Αρχικά η αγωγιμότητα είναι υψηλή, λόγω της παρουσίας των ευκίνητων υδροξονίων (H_3O^+) στο διάλυμα.

Με την προσθήκη της βάσης, π.χ. NaOH , τα H_3O^+ αντικαθίστανται από τα λιγότερο ευκίνητα ιόντα Na^+ , με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα να ελαττώνεται.

Αυτό συμβαίνει μέχρι το ισοδύναμο σημείο, όπου η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω αύξησης της συγκέντρωσης των ευκίνητων OH^- στο διάλυμα.

Παράδειγμα 1

- Η παρακάτω διάταξη χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής αγωγιμότητας υδατικού διαλύματος υδροξειδίου νατρίου 1,0 M.

Να εξηγήσετε τι θα συμβεί στο μετρούμενο ρεύμα αν:

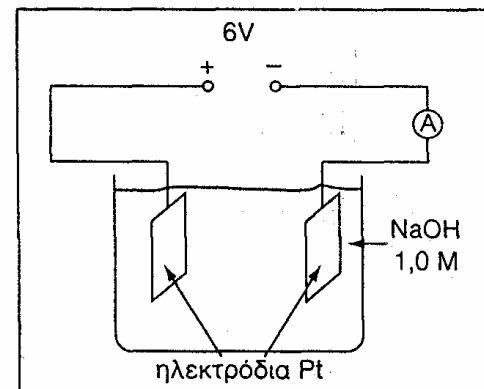
α. αντί για διάλυμα NaOH 1,0 M χρησιμοποιηθεί διάλυμα NaOH 0,5 M.

β. η θερμοκρασία του διαλύματος αυξηθεί,

γ. το εμβαδόν της επιφάνειας των ηλεκτροδίων Pt ελαττωθεί.

δ. αντί για διάλυμα NaOH 1,0 M χρησιμοποιηθεί διάλυμα NaCl 1,0 M.

Η παραπάνω διάταξη χρησιμοποιεί συνεχές ρεύμα. Να εξηγήσετε γιατί η χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος είναι πλεονεκτική.



■ Λύση

- α. Η ένταση του ρεύματος ελαττώνεται, καθώς η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα μειώνεται.
- β. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται, επειδή τα ιόντα σε υψηλές θερμοκρασίες κινούνται ταχύτερα.
- γ. Η ένταση του ρεύματος μειώνεται με την ελάττωση του εμβαδού επιφάνειας των ηλεκτροδίων, καθώς λιγότερα ιόντα βρίσκονται μεταξύ των ηλεκτροδίων.
- δ. Η ένταση του ρεύματος ελαττώνεται επειδή τα $\text{Cl}^-(\text{aq})$ έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από τα $\text{OH}^-(\text{aq})$ λόγω του διαφορετικού βαθμού εφυδάτωσης των. Γενικώς, η κινητικότητα των ιόντων στο διάλυμα εξαρτάται από το μέγεθος των ιόντων. **Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του ιόντος, τόσο πιο αργά κινείται το ιόν στο διάλυμα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μικρά ιόντα έχουν γενικώς μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου, οπότε εφυδατώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό Έχουν δηλαδή μεγαλύτερο ενεργό μέγεθος. Να παρατηρήσουμε ότι τα H_3O^+ και OH^- έχουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα από όλα τα γνωστά μας ιόντα σε υδατικά διαλύματα.**

Αυτό συμβαίνει λόγω του ειδικού τρόπου όδευσης των H_3O^+ και OH^- στα ηλεκτρόδια, με μεταφορά πρωτονίων (H^+) από το ένα ιόν στο άλλο.

- Το συνεχές ρεύμα προκαλεί ηλεκτρόλυση του ηλεκτρολύτη, οπότε μπορεί να επέλθει πόλωση των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, το συνεχές ρεύμα δημιουργεί ανομοιόμορφη κατανομή ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Παράδειγμα 2

Οι γραμμομοριακές αγωγιμότητες ορισμένων ηλεκτρολυτών σε άπειρη αραίωση στους 25° C δίνονται παρακάτω:

- KCl: 0,0150 S m² mol⁻¹
- HCl: 0,0426 S m² mol⁻¹
- HCOOK: 0,0129 S m² mol⁻¹.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να υπολογιστεί η γραμμομοριακή αγωγιμότητα του μεθανικού οξέος σε άπειρη αραίωση.

Αν η γραμμομοριακή αγωγιμότητα του μεθανικού οξέος 0,100 M στους 25 °C είναι 0,0017 S m² mol⁻¹, να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού, α, του οξέος, καθώς και η σταθερά ιοντισμού, K_a.

Λύση

- Εφαρμόζουμε το νόμο του Kohlrausch: $\Lambda^\infty = \Lambda^\infty_+ + \Lambda^\infty_-$ για τους ηλεκτρολύτες KCl, HCl και HCOOK:

$$\Lambda^\infty(\text{KCl}) = \Lambda^\infty(\text{K}^+) + \Lambda^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^\infty(\text{HCl}) = \Lambda^\infty(\text{H}^+) + \Lambda^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^\infty(\text{HCOOK}) = \Lambda^\infty(\text{K}^+) + \Lambda^\infty(\text{HCOO}^-)$$

Επίσης έχουμε,

$$\Lambda^\infty(\text{HCOOH}) = \Lambda^\infty(\text{H}^+) + \Lambda^\infty(\text{HCOO}^-)$$

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει:

$$\begin{aligned} \Lambda^\infty(\text{HCOOH}) &= [\Lambda^\infty(\text{HCl}) - \Lambda^\infty(\text{Cl}^-)] + [\Lambda^\infty(\text{HCOOK}) - \Lambda^\infty(\text{K}^+)] = [\Lambda^\infty \\ &(\text{HCl}) + \Lambda^\infty(\text{HCOOK})] - [\Lambda^\infty(\text{Cl}^-) + \Lambda^\infty(\text{K}^+)] = \Lambda^\infty(\text{HCl}) + \Lambda^\infty(\text{HCOOK}) \\ &- \Lambda^\infty(\text{KCl})] = 0,0426 + 0,0129 - 0,0150 = 0,0405 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Ως γνωστό ο βαθμός ιοντισμού δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty = 0,0017 / 0,0405 = 0,0420$$

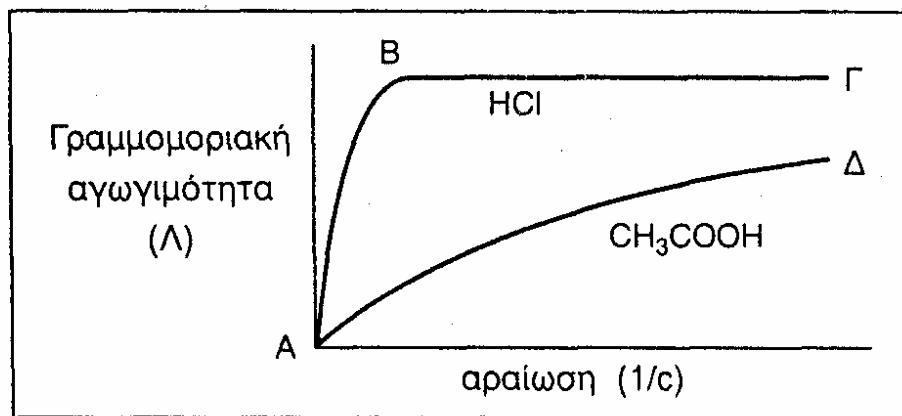
Με βάση το νόμο της αραίωσης του Ostwald έχουμε:

$K_a = a^2c / 1 - \alpha$. Επειδή $\alpha < 0,1$, μπορούμε να πάρουμε την απλοποιημένη μορφή του νόμου του Ostwald, οπότε έχουμε:

$$K_a = a^2c = 0,4202^2 * 0,10 = 1,76 * 10^{-4}$$

Παράδειγμα 3

α. Οι γραμμομοριακές αγωγιμότητες του CH_3COOH και HCl σε συνάρτηση με την αραίωση του διαλύματος δίνονται στο παρακάτω σχήμα:



- (i) Γιατί η γραμμομοριακή αγωγιμότητα του υδροχλωρικού οξέος παραμένει σταθερή στην περιοχή ΒΓ;
- (ii) Γιατί έχουμε απότομη μεταβολή της γραμμομοριακής αγωγιμότητας στην περιοχή ΑΒ;
- (iii) Αν θεωρήσουμε ότι τα σημεία Γ και Δ αντιστοιχούν στις οριακές γραμμομοριακές αγωγιμότητες των ηλεκτρολυτών (με άπειρη αραίωση), πώς ερμηνεύετε το γεγονός ότι, $\Lambda^\infty (\text{CH}_3\text{COOH}) < \Lambda^\infty (\text{HCl})$;

Με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα, που αφορούν υδατικά διαλύματα οξικού οξέος, να υπολογιστεί ο βαθμός και η σταθερά ιοντισμού CH_3COOH 0,0010 M.

Συγκέντρωση (mol L^{-1})	Γραμμομοριακή αγωγιμότητα $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$
0,0010	49
Άπειρη αραίωση	391

$$\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty = 49 / 391 = 0,1253$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c = 0,1253 * 0,0010 = 1,25 * 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{οπότε, } \text{pH} = 3,9 \text{ και } K_a = a^2 c / 1 - \alpha.$$