

Προσδιορισμός συντελεστή ενεργότητας μέσω μετρήσεων διαλυτότητας

Τα διαλύματα είναι περίπλοκα συστήματα με πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων συστατικών και του διαλύτη. Ενεργότητα (α_i) ενός συστατικού i ορίζουμε την ιδιότητα του συστατικού η οποία ακολουθεί ιδανική συμπεριφορά. Αυτή συνδέεται με την συγκέντρωση (c_i) μέσω ενός συντελεστή ενεργότητας γ_i .

$$\alpha_i = \gamma_i c_i \quad (1)$$

Η θεωρία των P. Debye και E. Hückel περιγράφει την συμπεριφορά ιόντων σε αραιά διαλύματα χρησιμοποιώντας την έννοια της ιοντικής ισχύος (I) και μία παράμετρο που σχετίζεται με την διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη. Η ιοντική ισχύς είναι μια τροποποιημένη ολική συγκέντρωση των ιόντων που υπολογίζεται από την σχέση

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2)$$

όπου ο δείκτης i λαβαίνει από μια τιμή για κάθε ιόν, c_i είναι η συγκέντρωση του ιόντος i και z_i το φορτίο του. Ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν συμπεριφέρεται ιδανικά διότι η μετακίνηση ιόντων από άπειρη απόσταση σε πεπερασμένες αποστάσεις προκαλεί μεταβολή της ενέργειας. Η θεωρία προβλέπει ότι ο συντελεστής ενεργότητας συνδέεται με την ιοντική ισχύ μέσω της σχέσεως

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (3)$$

ή ακριβέστερα για υψηλότερες συγκεντρώσεις

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd_i \sqrt{I}} \quad (4)$$

A και B είναι παράμετροι χαρακτηριστικές του διαλύτη που εξαρτώνται λίγο από την θερμοκρασία (όπως φαίνεται από τον επόμενο πίνακα), ενώ d_i είναι η φαινόμενη διάμετρος του ιόντος i η οποία λαβαίνει συνήθως τιμές μεταξύ 4.0 και 4.8 Å.

θ (°C)	A (mol ^{-1/2} kg ^{1/2})	B (m ⁻¹ mol ^{-1/2} kg ^{1/2})
0	0.4918	3.248 x 10 ⁹
15	0.5028	3.273 x 10 ⁹
20	0.5070	3.282 x 10 ⁹
25	0.5115	3.291 x 10 ⁹
30	0.5161	3.301 x 10 ⁹
40	0.5262	3.323 x 10 ⁹

Ένα δυσδιάλυτο άλας σχηματίζει κορεσμένα διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Η διαλυτότητά του επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ. Για ένα απλό άλας τύπου 1:1 η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας δίνεται από τη σχέση

$$K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = \gamma_+ c_+ \gamma_- c_- = \gamma_{\pm}^2 c_+ c_- = \gamma_{\pm}^2 K'_{sp} \quad (5)$$

όπου K'_{sp} η φαινόμενη σταθερά γινομένου διαλυτότητας. Με απλή επίλυση της σχέσεως (5) μπορεί να προσδιορισθεί η τιμή του μέσου συντελεστή ενεργότητας γ_{\pm}

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{K_{sp}}{K'_{sp}}} \quad (6)$$

αν είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα. Η εργαστηριακή άσκηση βασίζεται στη σχέση αυτή. Μετρείται η συγκέντρωση των περιωδικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων δύο ηλεκτρολυτών κορεσμένα σε KIO₄ με οξειδοαναγωγική ογκομετρική αντίδραση. Όμως δεν είναι γνωστή η τιμή της K_{sp} . Αυτή προσδιορίζεται με τη βοήθεια όλων των μετρήσεων και τη βοήθεια της θεωρίας Debye – Hückel.

Συγκεκριμένα, από τη γνωστή σύσταση κάθε διαλύματος υπολογίζεται η ιοντική του ισχύς. Από λογαρίθμηση της σχέσεως (5) και αντικατάσταση σε αυτήν της απλοποιημένης (3) (με $z_i = 1$ για IO₄⁻ και K⁺) προκύπτει

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + 2A\sqrt{I} \quad (7)$$

Διάγραμμα των τιμών $\log K'_{sp}$ συναρτήσει \sqrt{I} είναι ευθεία με κλίση $2A$ και σταθερό όρο την άγνωστη τιμή του $\log K_{sp}$.

Οι αντιδράσεις της ογκομετρήσεως είναι



Μετρήσεις

Παρασκευάζονται 3 σειρές υδατικών διαλυμάτων NaNO_3 , NH_4NO_3 και KNO_3 με συγκεντρώσεις 0.2 M, 0.1 M, 0.05 M, 0.02 M, 0.01 M. Σε 50 cm^3 καθενός από τα προηγούμενα διαλύματα και σε τρεις όγκους των 50 cm^3 H_2O διαλύονται από 1 g KIO_4 , αναδεύονται επί 5 min και διηθούνται για την απομάκρυνση του αδιάλυτου KIO_4 . Σε 20 cm^3 καθενός από τα 18 διηθήματα προστίθενται από 2 cm^3 πυκνό H_2SO_4 , 2 g KI και το παραγόμενο I_2 ογκομετρείται με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 M. Το τελικό σημείο εντοπίζεται πιο εύκολα με προσθήκη σταγόνων διαλύματος αμύλου. Η ογκομέτρηση επαναλαμβάνεται σε άλλα 20 cm^3 διηθήματος. Καταγράφονται οι όγκοι του τιτλοδότη για κάθε διήθημα και η θερμοκρασία των διαλυμάτων κατά την διήθηση.

Επεξεργασία μετρήσεων

Οι μετρήσεις τοποθετούνται σε πίνακα:

α/α	$[\text{NaNO}_3]$	$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	$[\text{KNO}_3]$	V (cm^3)	$[\text{IO}_4^-]$	$[\text{K}^+]$	I	$\text{I}^{1/2}$	K_{sp}'	$\log K_{sp}'$	γ
1	0.00	0.00	0.00								
2	0.01	0.00	0.00								
3	0.02	0.00	0.00								
4	0.05	0.00	0.00								
5	0.10	0.00	0.00								
6	0.20	0.00	0.00								
7	0.00	0.00	0.00								
8	0.00	0.01	0.00								
9	0.00	0.02	0.00								
10	0.00	0.05	0.00								
11	0.00	0.10	0.00								
12	0.00	0.20	0.00								
13	0.00	0.00	0.00								
14	0.00	0.00	0.01								
15	0.00	0.00	0.02								
16	0.00	0.00	0.05								
17	0.00	0.00	0.10								
18	0.00	0.00	0.20								

Στις πρώτες στήλες τοποθετούνται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων νιτρικών και οι όγκοι του τιτλοδότη. Η συγκέντρωση των υπεριοδικών υπολογίζεται από την στοιχειομετρία των αντιδράσεων, η ολική συγκέντρωση ιόντων καλίου υπολογίζεται από ισοστάθμιση φορτίων, η ιοντική ισχύς από την σχέση (2) και από αυτή η τετραγωνική της ρίζα, η φαινόμενη τιμή του γινομένου διαλυτότητας από το γινόμενο των συναφών συγκεντρώσεων και από αυτήν ο λογάριθμός της. Η τελευταία στήλη συμπληρώνεται μετά την επεξεργασία του επόμενου διαγράμματος.

Κατασκευάζεται το διάγραμμα $\log K_{sp}' = f(\text{I}^{1/2})$. Είτε γραφικά είτε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίζονται η τεταγμένη επί την αρχή και η κλίση της καλύτερης ευθείας οι οποίες σύμφωνα με την σχέση (7) είναι $\log K_{sp}$ και $2A$ αντίστοιχα. Υπολογίζεται η τιμή της θερμοδυναμικής σταθεράς γινομένου διαλυτότητας του υπεριοδικού καλίου από τον λογάριθμό της. Συγκρίνεται με την βιβλιογραφία η τιμή της παραμέτρου A για την θερμοκρασία του πειράματος.

Συμπληρώνεται η τελευταία στήλη του πίνακα με τη βοήθεια της σχέσεως (6) και έτσι καταλήγουμε στο ζητούμενο στις άσκησης. Σχολιάζονται οι τιμές του συντελεστή ενεργότητας.