

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Θέμα ασκήσεως:

Μελέτη της μεταβολής της αγωγιμότητας ισχυρού και ασθενούς ηλεκτρολύτη με την συγκέντρωση, προσδιορισμός της μοριακής αγωγιμότητας σε άπειρη αραιώση ισχυρού οξέος, προσδιορισμός του βαθμού ιοντισμού και της σταθεράς διαστάσεως ασθενούς οξέος, αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις.

Θεωρία

Σε ηλεκτρικό αγωγό μήκους l και διατομής A η αντίσταση δίνεται από την εξίσωση:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του αγωγού εξαρτώμενη μόνον από την φύση του αγωγού, δηλ. του μετάλλου. Στην περίπτωση ηλεκτρολυτικού αγωγού, που τοποθετείται σε δοχείο με ηλεκτρόδια, ο λόγος l/A είναι ο λόγος της αποστάσεως δύο αντιδιαμετρικά τοποθετημένων ηλεκτροδίων από Pt προς την διατομή τους. Το συνδυασμένο αυτό ηλεκτρόδιο ονομάζεται **στοιχείο αγωγιμότητας**, ο δε λόγος l/A αποτελεί την **σταθερά του στοιχείου C** και εκφράζεται συνήθως σε cm^{-1} . Αν καλέσουμε **αγωγιμότητα L** τον λόγο $1/R$, και **ειδική αγωγιμότητα κ** τον λόγο $1/\rho$, έχουμε:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} \quad \text{και} \quad L = \frac{\kappa}{C} \quad (2)$$

Μονάδες μετρήσεως της αγωγιμότητας είναι το $1 \Omega^{-1}$ (1 mho) ή 1 S (siemens) και της ειδικής αγωγιμότητας το $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 1 \text{ S cm}^{-1}$.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας ενός αγωγού στηρίζεται στην μέτρηση της αντιστάσεως του αγωγού και πραγματοποιείται με εφαρμογή γνωστής διαφοράς δυναμικού στα άκρα του αγωγού και μέτρηση του ρεύματος που τον διαρρέει. Για τον προσδιορισμό της αντίστασης ηλεκτρολυτικού αγωγού χρησιμοποιείται εναλλασσόμενο ρεύμα (συχνότητας περί το 1 kHz) λόγω του ότι το συνεχές προκαλεί ηλεκτρόλυση του διαλύματος με αποτέλεσμα την πόλωση των ηλεκτροδίων και την μεταβολή της συνθέσεως του ηλεκτρολύτη κυρίως στην περιοχή των ηλεκτροδίων καθώς και άλλες αρνητικές επιπτώσεις.

Το φορτίο που διέρχεται από οποιοδήποτε ηλεκτρικό αγωγό είναι ανάλογο των φορέων. Στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των θετικών και των αρνητικών ιόντων του διαλύματος και συνεπώς η αγωγιμότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος. Είναι φανερό ότι έχει μεγάλη σημασία η αναγωγή της αγωγιμότητας ανά μονάδα συγκέντρωσης για την σύγκριση των αγωγιμοτήτων των διαφόρων ηλεκτρολυτών. Έτσι εισάγεται η έννοια της μοριακής αγωγιμότητας Λ (ή Λ_m), που ορίζεται ως η ειδική αγωγιμότητα διαλύματος που περιέχει 1 mol ηλεκτρολύτη ανά μονάδα όγκου δηλ.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (4a)$$

όπου c η συγκέντρωση, και κ η ειδική αγωγιμότητα. Η μοριακή αγωγιμότητα Λ έχει μονάδες $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ή $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Για να είναι συγκρίσιμες οι μοριακές αγωγιμότητες θα πρέπει να προέρχονται από ποσά ουσιών που κατά την διάστασή τους δίνουν τον ίδιο αριθμό φορτίων π.χ. για την σύγκριση των μοριακών αγωγιμοτήτων υδατικών διαλυμάτων NaCl και ZnSO₄ χρησιμοποιείται 1 mol NaCl και 1/2 mol ZnSO₄.

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, τα ιόντα υπό την επίδραση του πεδίου επιταχύνονται ($F = zeE$, όπου z το σθένος του ιόντος, e το μέτρο του φορτίου του ηλεκτρονίου, E η ένταση του πεδίου), ενώ ταυτόχρονα κατά την κίνησή τους μέσα στο διάλυμα επιβραδύνονται από δυνάμεις τριβής, εξαρτώμενες κυρίως από το ιξώδες (όπου σύμφωνα με τον νόμο του Stokes $f = 6\pi\eta r v$, όπου η το ιξώδες, r η ακτίνα του ιόντος, v η ταχύτητα). Όταν οι δυνάμεις αυτές εξισωθούν, το ιόν αποκτά σταθερή ταχύτητα με την οποία κινείται στο διάλυμα, δηλ. στην περίπτωση κατιόντος και ανιόντος έχουμε αντίστοιχα:

$$v_+ = \frac{zeE}{6\pi\eta r_+} \quad v_- = \frac{zeE}{6\pi\eta r_-} \quad (5)$$

Σε δεδομένο μέσο οι ταχύτητες είναι ανάλογες της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου:

$$v_+ = u_+ E \quad \text{και} \quad v_- = u_- E \quad (6)$$

όπου οι συντελεστές αναλογίας u_+ , u_- αποτελούν την **ευκινησία** του κατιόντος και του ανιόντος αντίστοιχα. Η ευκινησία των ιόντων εξαρτάται από την θερμοκρασία, το είδος του διαλύτη και την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Ο Kohlrausch απέδειξε πειραματικά ότι στην αγωγιμότητα ενός διαλύματος κάθε ιόν συμβάλλει χωριστά (**νόμος ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων**).

Έστω ηλεκτρολύτης του τύπου $M_{v_+}A_{v_-}$ όπου M^{z_+} το κατιόν και A^{z_-} το ανιόν, συγκεντρώσεως c mol/m³ και συνεπώς παρέχει $v_+ c N_A$ κατιόντα και $v_- c N_A$ ανιόντα ανά μονάδα όγκου όπου N_A η σταθερά Avogadro. Στη ροή των ιόντων, συμβάλλουν αφενός τα κατιόντα που έχουν φορτίο $z_+ e$ και κινούνται προς την κάθοδο αφετέρου τα ανιόντα που έχουν αντίθετο φορτίο $z_- e$ και κινούνται αντιθέτως. Συνεπώς, η ροή του φορτίου που ισούται με το γινόμενο του αριθμού των φορέων επί την ταχύτητα τους και επί το φορτίο του κάθε φορέα, δίνεται από την εξίσωση:

$$J = (v_+ c N_A)(u_+ E)(|z_+|e) + (v_- c N_A)(u_- E)(|z_-|e) \quad (7)$$

και δεδομένου ότι $F = N_A e$ (όπου F η σταθερά Faraday), η (7) γράφεται:

$$J = cF(v_+ |z_+| u_+ + v_- |z_-| u_-) E \quad (8)$$

Από τον ορισμό της ροής ($J = I/A$) και λαμβάνοντας υπόψη τον νόμο του Ohm ($I = V/R$) και την εξίσωση που παρέχει την ένταση E του ηλεκτρικού πεδίου ($E = V/l$) έχουμε:

$$J = E \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (9\alpha)$$

όπου I η ένταση του ρεύματος, V η εφαρμοζόμενη τάση, R η αντίσταση και A , l η επιφάνεια και η απόσταση των ηλεκτροδίων αντίστοιχα. Η εξίσωση (9α) βάσει της εξισώσεως (2) γράφεται:

$$J = \kappa E \quad (9\beta)$$

Συγκρίνοντας τις σχέσεις (8) και (9β) προκύπτει ότι:

$$\kappa = (v_+ |z_+| u_+ + v_- |z_-| u_-) cF \quad (10)$$

Συνεπώς η σχέση (4) (εφόσον η c εκφρασθεί επίσης σε mol/m³) γράφεται:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = (v_+ |z_+| u_+ + v_- |z_-| u_-) F \quad (11)$$

Εάν ορίσουμε τις **ιοντικές αγωγιμότητες** των κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα δια των εξισώσεων:

$$\lambda_+ = F |z_+| u_+ \quad \text{και} \quad \lambda_- = F |z_-| u_- \quad (12)$$

η εξίσωση (11) γράφεται:

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (13)$$

Η εξίσωση (13) υποδηλώνει ότι η μοριακή αγωγιμότητα αποτελεί το άθροισμα της ανεξάρτητης συνεισφοράς κάθε είδους ιόντων στο διάλυμα και εκφράζει τον νόμο

της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων που διετύπωσε όπως προαναφέρθηκε ο Kohlrausch. Η εξίσωση αυτή μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα σωστή σε αραιά διαλύματα. Σε διαλύματα απείρου αραιώσεως (όταν $c \rightarrow 0$), τα ιόντα βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις και δεν αλληλεπιδρούν, οπότε η μοριακή αγωγιμότητα, οι ιοντικές αγωγιμότητες καθώς και οι ευκινησίες φθάνουν στις οριακές τους τιμές (μέγιστες) και η εξίσωση (13) γράφεται:

$$A_0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (14)$$

όπου A_0 η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση και λ_+^0 , λ_-^0 οι ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση. Η εξίσωση (14) εφαρμόζεται σε διαλύματα ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών όπου στους τελευταίους θεωρείται ότι σε άπειρη αραιώση έχουν πλήρη διάσταση ($\alpha = 1$).

Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών υπολογίζεται από τις ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων τους που αναφέρονται σε σχετικούς πίνακες. Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται οι ιοντικές αγωγιμότητες που απαιτούνται στην εργαστηριακή άσκηση.

Πίνακας 1. Ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση στους 25°C.

Κατιόν	λ_+^0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$)	Ανιόν	λ_-^0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$)
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.3
Na ⁺	50.11	Cl ⁻	76.5
K ⁺	73.52	NO ₃ ⁻	71.44
Ag ⁺	61.92	HCOO ⁻	54.6
NH ₄ ⁺	73.4	CH ₃ COO ⁻	40.9
½ Ba ²⁺	63.64	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35.8
		½ SO ₄ ²⁻	80

Παράδειγμα 1: Να υπολογισθούν οι μοριακές A_m^0 και οι ισοδύναμες A_0 αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση των: NaCl, Na₂SO₄.

$$A_m^0(\text{NaCl}) = 50.11 + 76.35 = 126.46 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$A_m^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \times 50.11 + 160 = 260.11 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$A_0(\text{NaCl}) = 50.11 + 76.35 = 126.46 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

$$A_0(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) = 50.11 + 80 = 130.11 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{g-eq}^{-1}$$

Η θερμοκρασία επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα ανιόντων και κατιόντων στα υδατικά διαλύματα σύμφωνα με την εξίσωση

$$\lambda^\circ = \lambda^\circ_{25^\circ\text{C}} (1 + 0.02 (\theta - 25)) \quad (15)$$

όπου θ η θερμοκρασία του διαλύματος σε °C. Ο συντελεστής 0.02 ισχύει για όλα τα ιόντα εκτός των (H⁺) και (OH⁻) που είναι 0.0139 και 0.018 αντίστοιχα.

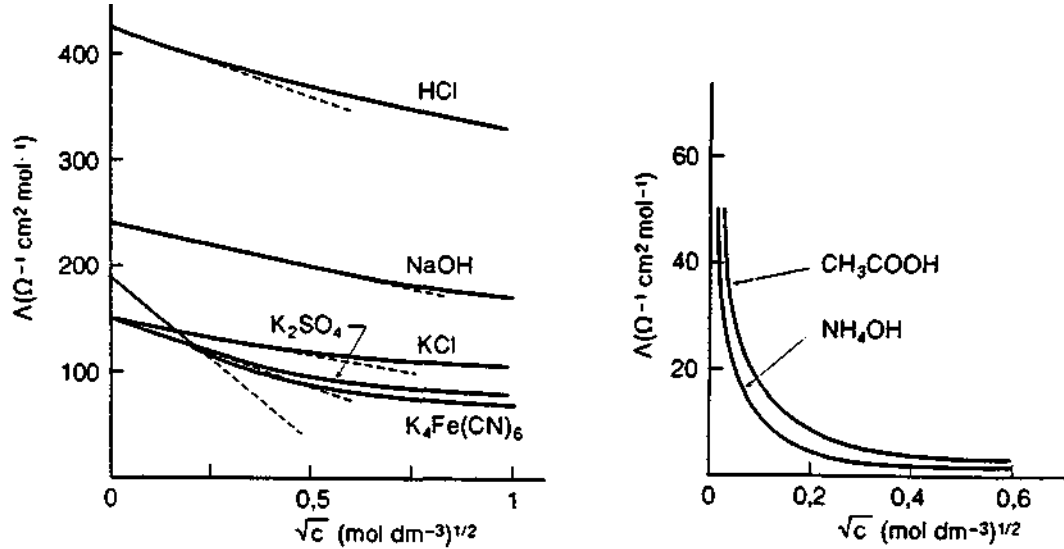
Η εξάρτηση της αγωγιμότητας και συνεπώς της μοριακής αγωγιμότητας από την συγκέντρωση είναι διαφορετική στους ισχυρούς από τους ασθενείς ηλεκτρολύτες.

Στα αραιά διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών, σύμφωνα με τον Kohlrausch, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση εκφράζεται από την εμπειρική σχέση:

$$A = A_0 - K\sqrt{c} \quad (16)$$

όπου K σταθερά εξαρτώμενη από τον τύπο του ηλεκτρολύτη και A_0 η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση. Αποκλίσεις παρατηρούνται λόγω της αλληλεπίδρασης της ιοντικής ατμόσφαιρας που περιβάλλει τα ιόντα (χαλαρωτικό φαινόμενο) και λόγω της εφυδατώσεως των ιόντων (ηλεκτροφορητικό φαινόμενο).

Γραφική παράσταση της $\Lambda = f(\sqrt{c})$ σειράς αραιών διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων δίνει ευθεία, προεκβολή της οποίας δίνει την τιμή της Λ^0 για $c \rightarrow 0$ (σχήμα 1α). Αντίθετα, τα διαλύματα των ασθενών ηλεκτρολυτών δεν ακολουθούν την γραμμική εξάρτηση (σχήμα 2β).



Σχήμα 1. Γραφική παράσταση της $\Lambda = f(\sqrt{c})$

Προσδιορισμός σταθεράς ιοντισμού ασθενούς οξέος

Ο Arrhenius έδειξε ότι ο βαθμός διαστάσεως α ασθενούς ηλεκτρολύτη παρέχεται από τον λόγο της μοριακής αγωγιμότητας του διαλύματος προς αυτήν σε άπειρη αραιώση, δηλ.:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (17)$$

Η σταθερά διαστάσεως k ασθενούς ηλεκτρολύτη δίνεται από την σχέση του Ostwald:

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad 18$$

όπου c η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Εισαγωγή της σχέσης (17) στην (18) δίνει την:

$$k = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (19)$$

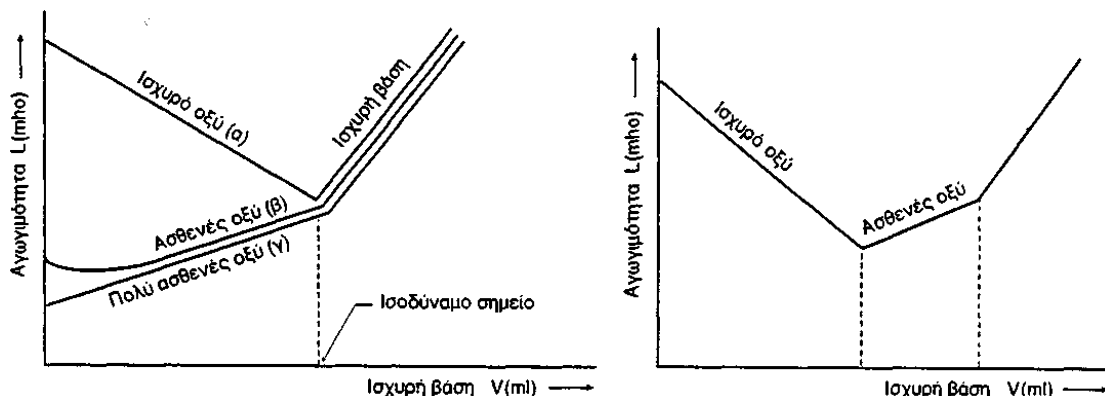
$$\text{ή} \quad c\Lambda = k\Lambda_0^2 \frac{1}{\Lambda} - k\Lambda_0 \quad (20)$$

Συνεπώς η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος μπορεί να προσδιορισθεί από μετρήσεις αγωγιμότητας σειράς διαλυμάτων του. Σύμφωνα με την εξίσωση (20), γραφική παράσταση της συναρτήσεως $c\Lambda = f(1/\Lambda)$ δίνει ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι $k\Lambda_0^2$ και η τεταγμένη επί την αρχή είναι το γινόμενο $-k\Lambda_0$. Η k προσδιορίζεται ακριβέστερα από την κλίση $k\Lambda_0^2$ (όπου η Λ_0 υπολογίζεται από πίνακα με τις ιοντικές αγωγιμότητες) διότι το γινόμενο $k\Lambda_0$ έχει πολύ μικρή τιμή και συνεπώς μεγαλύτερο σφάλμα στον υπολογισμό του. Αν οι συγκεντρώσεις αντικατασταθούν από τις ενεργότητες α ($\alpha = c\gamma$) όπου γ συντελεστής ενεργότητας λαμβάνεται η θερμοδυναμική σταθερά ιοντισμού K .

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις.

Η πορεία μιας τιτλοδοτήσεως που περιλαμβάνει αντιδράσεις ιόντων, μελετάται με αγωγιμομετρικές μετρήσεις δεδομένου ότι κατά την διάρκειά της μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων στο διάλυμα. Τέτοιες περιπτώσεις είναι συνήθως αντιδράσεις οξέων-βάσεων και αντιδράσεις καθιζήσεως. Η ερμηνεία της πορείας των αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων απαιτεί την γνώση των ιοντικών αγωγιμοτήτων σε άπειρη αραιώση των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα. Οι ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση των ιόντων μεταβάλλονται από 25 έως 90 S cm²/mol σε γενικές γραμμές με εξαίρεση μόνον τις αγωγιμότητες των H⁺ και OH⁻, που έχουν αντίστοιχα τιμές 350 και 198 S cm²/mol. Οι υψηλές αυτές τιμές αποδίδονται στον διαφορετικό μηχανισμό μεταφοράς των πρωτονίων στο διάλυμα κατά τον οποίο τα πρωτόνια μεταβιβάζονται μέσω της αλυσίδας των δίπολων μορίων του ύδατος και όχι με την μετακίνηση του ιόντος στο διάλυμα όπως συμβαίνει στα άλλα είδη ιόντων. Οι βασικές περιπτώσεις αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων είναι οι ακόλουθες:

Ισχυρό οξύ-ισχυρή βάση. Τέτοια περίπτωση είναι η τιτλοδότηση HCl από NaOH ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$). Αρχικά στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα H⁺ και OH⁻. Κατά την βαθμιαία προσθήκη του NaOH, τα OH⁻ συνενώνονται με τα H⁺ προς σχηματισμό του ελάχιστα δισταμένου H₂O με αποτέλεσμα την μείωση των OH⁻ στο διάλυμα, ενώ αντίθετα τα ιόντα Na⁺ στο διάλυμα συνεχώς αυξάνονται. Αν επιπρόσθετα ληφθούν υπόψη οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων αυτών, γίνεται σαφές ότι όσο η αντίδραση προχωρεί προς το ισοδύναμο σημείο τα μεγάλης ιοντικής αγωγιμότητας H⁺ αντικαθίστανται από τα μικρής αγωγιμότητας ιόντα Na⁺ αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Στο ισοδύναμο σημείο της αντιδράσεως, όλα τα H⁺ έχουν δεσμευτεί από τα OH⁻ της προστιθέμενης βάσεως και στο διάλυμα υπάρχουν μόνον ιόντα Na⁺ και Cl⁻. Μετά το ισοδύναμο σημείο η επιπλέον προσθήκη NaOH συντελεί μόνον στην αύξηση των ιόντων Na⁺ και OH⁻ τα οποία συμβάλλουν στην συνεχή αύξηση της αγωγιμότητας. Συνεπώς η γραφική παράσταση της μεταβολής της αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης της προστιθέμενης βάσεως θα έχει την μορφή του σχήματος 2α.



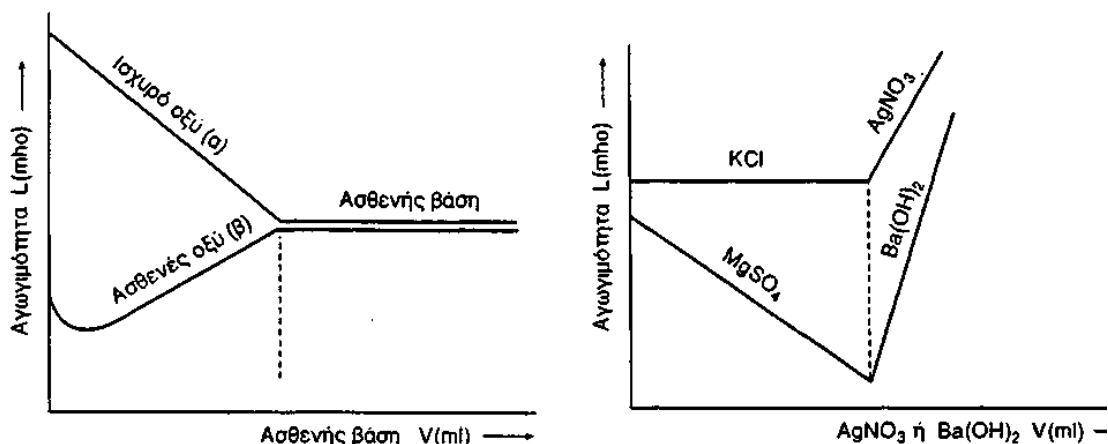
Σχήμα 2. Αγωγιμομετρική τιτλοδότηση (α) οξέων από ισχυρή και (β) μίγματος οξέων από ισχυρή βάση.

Ασθενές οξύ-ισχυρή βάση. Στην περίπτωση ασθενούς οξέος HA (π.χ. CH₃COOH) το αρχικό διάλυμα περιέχει μη ιοντισμένα μόρια HA και μικρό αριθμό H⁺ και ανιόντων A⁻, λόγω περιορισμένου ιοντισμού του ασθενούς οξέος. Κατά την βαθμιαία προσθήκη ισχυρής βάσεως π.χ. NaOH, τα H⁺ αντικαθίστανται από ιόντα Na⁺ που έχουν όμως μικρότερη ιοντική αγωγιμότητα από αυτήν των H⁺ (βλ. Πίνακα 1). Με την δέσμευση των OH⁻ προς το ελάχιστα δισταμένο H₂O, άλλα μόρια του οξέος δίστανται για να αναπληρωθεί η ισορροπία μεταξύ ιόντων και μη ιοντισμένων μορίων.

Ο ιονισμός όμως αυτός είναι μικρότερος διότι περιορίζεται από την παρουσία των ιόντων A^- τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα ως ελεύθερα ιόντα του άλατος NaA , που είναι ένας πλήρως διστάμενος ηλεκτρολύτης (επίδραση κοινού ιόντος). Συνεπώς, αρχικά ο αριθμός των H^+ μειώνεται με αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας έως το σημείο που παρουσιάζεται η μικρότερη διάσταση του οξέος. Στην συνέχεια της τιτλοδοτήσεως μετά από κάθε προσθήκη της βάσης $NaOH$ τα ελάχιστα ιοντιζόμενα μόρια του οξέος HA αντικαθίστανται από τα μόρια του άλατος NaA που δίσταται πλήρως στα ιόντα Na^+ και A^- με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Μετά το ισοδύναμο σημείο η περίσσεια του $NaOH$ συντελεί στην αύξηση των ιόντων Na^+ και OH^- και συνεπώς της αγωγιμότητας. Δεδομένου ότι η ιοντική αγωγιμότητα των OH^- είναι μεγαλύτερη από αυτήν των ιόντων A^- , η αγωγιμότητα συνεχίζει να αυξάνεται μετά το ισοδύναμο σημείο αλλά με μεγαλύτερο ρυθμό, δηλ. το ισοδύναμο σημείο είναι η τομή δύο ευθειών που έχουν και οι δύο θετική κλίση αλλά η μετά το ισοδύναμο σημείο έχει μεγαλύτερη κλίση από την προ του ισοδυνάμου σημείου (σχήμα 2α).

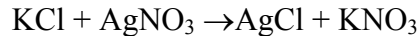
Μίγμα οξέων-ισχυρή βάση. Αν μίγμα ασθενούς και ισχυρού οξέος τιτλοδοτηθεί από ισχυρή βάση, η πρώτη αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η αντικατάσταση των H^+ που προέρχονται από το ισχυρό οξύ από τα κατιόντα της βάσεως. Η αγωγιμότητα στο στάδιο αυτό μεταβάλλεται όπως στην απλή περίπτωση της τιτλοδοτήσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση. Στην συνέχεια τα μη ιοντιζόμενα μόρια του ασθενούς οξέος αντιδρούν με την βάση και αντικαθίστανται από τα ιόντα του σχηματιζόμενου άλατος με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας όπως στην περίπτωση τιτλοδοτήσεως ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Περαιτέρω ακολουθεί αύξηση της αγωγιμότητας με μεγαλύτερο ρυθμό όπως συμβαίνει στην περίπτωση ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών (σχήμα 2β).

Ισχυρό ή ασθενές οξύ-ασθενής βάση. Όταν οξέα τιτλοδοτούνται με ασθενείς βάσεις, η γραφική παράσταση πριν το ισοδύναμο σημείο είναι όμοια με αυτή που λαμβάνεται κατά την αντίστοιχη τιτλοδότηση με ισχυρή βάση. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή παρά την συνεχή προσθήκη αντιδραστήριου (σχήμα 3α) λόγω του ότι η περίσσεια της βάσεως βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή αδιάστατων μορίων. Στην περίπτωση που το σχηματιζόμενο άλας υδρολύεται σε μεγάλο βαθμό παρατηρείται ασάφεια περί το Ι.Σ. με καμπύλωση των ευθειών στο σημείο τομής.



Σχήμα 3. Αγωγιμομετρική τιτλοδότηση α) οξέων από ασθενή βάση β) καθιζήσεως

Τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως. Έστω η τιτλοδότηση διαλύματος KCl με διάλυμα AgNO₃. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η:



Αρχικά το διάλυμα αποτελείται από ιόντα K⁺ και Cl⁻. Κατά την βαθμιαία προσθήκη του AgNO₃ και λόγω της δυσδιαλυτότητας του AgCl, σε κάθε στάδιο μέχρι το ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει ιόντα K⁺ και Cl⁻ που μειώνονται συνεχώς και ιόντα που συνεχώς αυξάνονται. Αν συγκρίναμε τις ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων αυτών (από τον πίνακα των αγωγιμοτήτων) θα δούμε ότι είναι πολύ κοντινές. Έτσι η αγωγιμότητα του διαλύματος παραμένει σταθερή μέχρι το ισοδύναμο σημείο και στην συνέχεια αυξάνεται, λόγω αύξησης του αριθμού των ιόντων (σχήμα 3β).

Τιτλοδοτήσεις απλής ή διπλής αντικαταστάσεως. Οι τιτλοδοτήσεις αυτές μελετώνται κατά περίπτωση με ανάλογο τρόπο με τις προαναφερθείσες τιτλοδοτήσεις.

Πείραμα

Μέτρηση αγωγιμότητας απεσταγμένου νερού. Το δοχείο αγωγιμότητας ή το ποτήρι ζέσεως πλένεται σχολαστικά και γεμίζεται με απεσταγμένο νερό. Επίσης πλένεται καλά το στοιχείο αγωγιμότητας (ηλεκτρόδια) και βυθίζεται πλήρως στο νερό του δοχείου αγωγιμότητας. Το όλο σύστημα φέρεται στο θερμοστατούμενο λουτρό και συνδέεται με το αγωγιμόμετρο. Λαμβάνεται ενδεικτικά η μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας. Επαναλαμβάνεται η έκπλυση του δοχείου και των ηλεκτροδίων αγωγιμότητας έως ότου η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας παραμένει σταθερή. Η τιμή της αγωγιμότητας του απεσταγμένου νερού είναι περίπου 0.7 μS/cm. Στο εργαστήριο θεωρείται ικανοποιητική τιμή εάν είναι μικρότερη των 1.5 μS/cm.

Μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων ασθενούς και ισχυρού ηλεκτρολύτη. Παρασκευάζονται διαλύματα ασθενούς και ισχυρού ηλεκτρολύτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, π.χ. 0.01 M, 0.005 M, 0.0025 M, 0.001 M, 0.0005 M, 0.0001 M και μετρείται η ειδική αγωγιμότητα σε καθένα από αυτά, αρχίζοντας από το ασθενές οξύ και από το αραιότερο διάλυμα προς το πυκνότερο. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται για κάθε ηλεκτρολύτη, καταχωρούνται σε πίνακα (βλ. πίνακες I, II).

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις. Δίνονται δείγματα άγνωστης ποσότητας ηλεκτρολυτών, σε ογκομετρικές φιάλες των 250 mL προκειμένου να τιτλοδοτηθούν αγωγιμομετρικά. Το κάθε δείγμα εμπίπτει σε μία από τις παρακάτω περιπτώσεις αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων:

<u>Άγνωστο δείγμα</u>	<u>Διάλυμα τιτλοδοτήσεως</u>
α) διάλυμα HCl, H ₂ SO ₄	NaOH 1.0 M ή NH ₃ 1.0 M
β) διάλυμα CH ₃ COOH	NaOH 1.0 M ή NH ₃ 1.0 M
γ) μείγμα HCl & CH ₃ COOH	NaOH 1.0 M ή NH ₃ 1.0 M
δ) διάλυμα BaCl ₂	Na ₂ SO ₄ 1.0 M
ε) διάλυμα CH ₃ COONa	HCl 1.0 M

Η άγνωστη ποσότητα του ηλεκτρολύτη αραιώνεται μέχρι τα 250 mL με νερό απεσταγμένο και αναδεύεται καλά. Στη συνέχεια λαμβάνονται 25 mL (με σιφόνιο) από το διάλυμα και τοποθετούνται στο ποτήρι ζέσεως. Στο διάλυμα αυτό βυθίζεται το στοιχείο αγωγιμότητας (ηλεκτρόδια) και συνδέεται με το αγωγιμόμετρο. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με το κατάλληλο αντιδραστήριο (ανάλογα με τις παραπάνω περιπτώσεις) που προστίθεται από προχοΐδα ανά 0.1 mL, υπό συνεχή ανάδευση. Οι μετρήσεις διακόπτονται όταν από το διάγραμμα της ειδικής αγωγιμότητας συναρτήσεως του όγκου του προστιθέμενου αντιδραστήριου $\kappa=f(v)$, προσδιορίζεται με σαφήνεια το ισοδύναμο σημείο (6 έως 8 σημεία μετά το σημείο καμπής του διαγράμματος).

Υπολογισμοί-Αποτελέσματα

Συμπληρώνονται οι ακόλουθοι πίνακες I, II, που αφορούν στο ασθενές και ισχυρό οξύ αντίστοιχα. Στους πίνακες αυτούς αναγράφονται οι τιμές των συγκεντρώσεων c , οι ειδικές αγωγιμότητες κ , οι διορθωμένες τιμές κ_δ βάσει της σχέσεως $\kappa_\delta = \kappa - \kappa_{\text{οδάτος}}$ και οι τιμές της μοριακής αγωγιμότητας Λ που υπολογίζονται από την σχέση (4).

Πίνακας I. Ασθενής ηλεκτρολύτης:..... $\theta =$ °C

c (mol/L)	κ (S/cm)	κ_δ (S/cm)	Λ (S cm ² /mol)	\sqrt{c}	$c\Lambda$	$1/\Lambda$

Πίνακας II. Ισχυρός ηλεκτρολύτης:..... $\theta =$ °C

c (mol/L)	κ (S/cm)	κ_δ (S/cm)	Λ (S cm ² /mol)	\sqrt{c}

Σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ειδικής αγωγιμότητας ως προς την συγκέντρωση $\kappa = f(c)$ για τον ισχυρό και τον ασθενή ηλεκτρολύτη.

Υπολογίζεται ο βαθμός διαστάσεως α από την σχέση (17), το γινόμενο Λ_0 και ο λόγος $1/\Lambda$ για κάθε συγκέντρωση και αναγράφονται στον πίνακα I. Η τιμή του Λ_0 του ασθενούς ηλεκτρολύτη υπολογίζεται από τις ιοντικές αγωγιμότητες βάσει της σχέσης (14). Οι ιοντικές αγωγιμότητες αναγράφονται στον πίνακα I και διορθώνονται στην θερμοκρασία του πειράματος βάσει της σχέσης (15).

Προσδιορίζεται η σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος από την γραφική παράσταση $\Lambda_0 = f(1/\Lambda)$.

Συγκρίνεται η συμπεριφορά της μοριακής αγωγιμότητας Λ συναρτήσει της συγκεντρώσεως σε διαλύματα ασθενών και ισχυρών ηλεκτρολυτών. Προς τούτο από τα στοιχεία των πινάκων I, II, γίνονται οι γραφικές παραστάσεις $\Lambda_{\text{ασθ}} = f(\sqrt{c})$ και $\Lambda_{\text{ισχ}} = f(\sqrt{c})$ και σχολιάζονται οι μορφές των καμπυλών.

Προσδιορίζεται η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση του ισχυρού ηλεκτρολύτη από την γραφική παράσταση $\Lambda = f(\sqrt{c})$ (δια προεκβολής της ευθείας σε μηδενική συγκέντρωση) και συγκρίνεται με την υπολογιζόμενη από τις ιοντικές αγωγιμότητες βάσει της σχέσης (14). Οι ιοντικές αγωγιμότητες αναγράφονται στον πίνακα I και διορθώνονται στην θερμοκρασία του πειράματος βάσει της σχέσης (15).

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν αναγράφονται στον πίνακα III καθώς και η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την τιτλοδότηση.

Πίνακας III. Αντίδραση:

<i>V</i> (mL)	<i>κ</i> (mS/cm)

Γίνεται η γραφική παράσταση της συναρτήσεως $\kappa = f(V)$ και υπολογίζεται η άγνωστη ποσότητα του διαλύματος που δόθηκε σε mol ουσίας. Αιτιολογείται η μορφή του διαγράμματος ανάλογα με την περίπτωση όπως έχει αναπτυχθεί στις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις.