

Przewodnictwo (zbiór zadań Adamson)

Zadania

1. (10,5 min) Przewodnictwo właściwe κ roztworu 0,1 M względem KCl i 0,2 M względem NaCl (mocny elektrolit) równe jest $0,0382 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wiedząc, że przewodnictwo równoważnikowe jonu K^+ wynosi 74, a jonu Cl^- równe jest 76, obliczyć przewodnictwo równoważnikowe jonu N^+ .

2. (16 min) Rozpuszczalność związku kompleksowego $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ wyznaczano mierząc przewodnictwo nasyconego roztworu tej soli. Opór roztworu nasyconego wynosił $33,5 \Omega$. Pomiar przeprowadzano w naczynku o stałej równej 0,20. Obliczyć rozpuszczalność związku kompleksowego, wiedząc też, że przewodnictwa równoważnikowe jonów $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ i ClO_4^- wynoszą odpowiednio 50 i 70.

Spostrzeżono, że związek kompleksowy rozpuszczony był nie w wodzie, lecz w 0,01 M roztworze HCl. Przewodnictwo roztworu zależało zatem nie tylko od stężenia jonów wchodzących w skład soli kompleksowej, ale również od stężenia kwasu. Wykorzystując tę dodatkową informację należy obliczyć poprawną wartość rozpuszczalności $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ w wodzie. Przewodnictwo równoważnikowe HCl wynosi 425.

5. (15 min) Opór naczynka konduktometrycznego wypełnionego 0,001 M roztworem HCl jest równy 468Ω , wypełnionego 0,001 M roztworem NaCl — wynosi 1580Ω , natomiast wypełnionego 0,001 M roztworem NaNO_3 — 1650Ω . Przewodnictwo równoważnikowe NaNO_3 wynosi 121. Zakładając, iż wartości Λ nie zależą od stężenia, obliczyć:

a) przewodnictwo właściwe 0,001 M roztworu NaNO_3 ,

b) stałą naczynka,

c) przewodnictwo równoważnikowe HNO_3 oraz opór naczynka stosowanego w pomiarach po napełnieniu go 0,001 M roztworem HNO_3 .

6. (15 min) Opór naczynka konduktometrycznego napełnionego 0,02 M roztworem KCl w temp. 25°C wynosi 250Ω , natomiast wypełnionego roztworem amoniaku o stężeniu $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ jest równy $10^5 \Omega$. Przewodnictwo właściwe 0,02 M roztworu KCl wynosi $0,00277 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a przewodnictwa równoważnikowe jonów NH_4^+ i OH^- są odpowiednio równe 73,4 i 198.

Obliczyć stałą naczynka oraz stopień dysocjacji wodorotlenku amonowego w roztworze o stężeniu $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

7. (24 min) Przewodnictwa równoważnikowe HCl, NaCl i CH_3COONa wynoszą odpowiednio 420, 126 i 91. Obliczyć przewodnictwo równoważnikowe całkowicie zdysocjowanego kwasu octowego $\Lambda_{\text{H}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-}$.

Opór naczynka konduktometrycznego wypełnionego 0,1 M roztworem kwasu octowego wynosi 520Ω i zmniejsza się do wartości 122Ω po dodaniu do roztworu stałego NaCl w takiej ilości, iż stężenie tej soli w roztworze wyniesie $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

Obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworze oraz stałą naczynka.

8. (15 min) Opór naczynka konduktometrycznego wypełnionego wodą równa się, w temp. 25°C , $220\,000 \Omega$. Opór tego samego naczynka po wypełnieniu 0,02 M KCl wynosi 100Ω , a po wypełnieniu nasyconym roztworem AgCl w wodzie równa się $102\,000 \Omega$. Przewodnictwo równoważnikowe AgCl w temp. 25°C wynosi 126,8, a przewodnictwo równoważnikowe KCl w tej samej temperaturze równe jest 138,3. Przyjmując, że przewodnictwa równoważnikowe nie zależą od stężenia, oraz że do sporządzenia roztworów użyto wody destylowanej o zbadanym uprzednio oporze, obliczyć:

a) stałą naczynka

b) przewodnictwo właściwe nasyconego roztworu AgCl

c) rozpuszczalność AgCl w wodzie w temp. 25°C .

Rozwiązania

1. Przewodnictwo właściwe jest sumą przewodnictw jonowych:

$$\kappa = \sum_i \frac{C_i \lambda_i}{1000}$$

czyli $1000 \cdot 0,0382 = 0,1 \cdot 74 + 0,3 \cdot 76 + 0,2 \lambda_{N^+}$.

Stąd $\lambda_{N^+} = 40$

2. $\kappa = k/R = 0,2/33,5 = 5,95 \cdot 10^{-3}$,

a więc $C = 1000\kappa/\lambda = 5,95/120 = 0,0495$ M.

Wiedząc, że przewodnictwo równoważnikowe HCl wynosi 425, obliczyć można

$$\kappa_{HCl} = 0,01 \cdot 425/1000 = 0,00425$$

Przewodnictwo właściwe kompleksu wynosi więc $0,00595 - 0,00425 = 0,00170$. Stężenie kompleksu w roztworze nasyconym równa się zatem:

$$C = 1000 \cdot 0,00175/120 = 0,0145 \text{ mol/dm}^3$$

5. a) $\kappa_{NaNO_3} = \lambda_{NaNO_3} C/1000 = 121 \cdot 0,001/1000 = 1,21 \cdot 10^{-4}$

b) $k = \kappa R = 1,21 \cdot 10^{-4} \cdot 1650 = 0,2$

c) $\lambda = 1000\kappa/C = 1000 k/CR$

skąd

$$\lambda_{HCl} = 1000 \cdot 0,2/0,001 \cdot 468 = 428$$

$$\lambda_{NaCl} = 1000 \cdot 0,2/0,001 \cdot 1580 = 127$$

Tak więc $\lambda_{HNO_3} = \lambda_{HCl} + \lambda_{NaNO_3} - \lambda_{NaCl} = 428 + 121 - 127 = 422$

$$\kappa_{HNO_3} = 422 \cdot 0,001/1000 = 4,22 \cdot 10^{-4}$$

Wobec tego

$$R_{HNO_3} = 473 \Omega$$

6. Stała naczynka równa się

$$k = \kappa R = 0,00277 \cdot 250 = 0,692$$

Przewodnictwo molowe częściowo zdysocjowanego roztworu amoniaku wynosi:

$$\lambda' = 1000\kappa/C = 1000k/CR = 1000 \cdot 0,692/6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5 = 115$$

Stopień dysocjacji wodorotlenku amonowego w tym roztworze równy jest zatem

$$\alpha = \lambda'/\lambda_{NH_4^+, OH^-}$$

czyli

$$\alpha = 115/(73,4 + 198) = 0,423$$

7. $\lambda_{H^+, CH_3COO^-} = \lambda_{CH_3COONa} + \lambda_{HCl} - \lambda_{NaCl} = 420 + 91 - 126 = 385$
Przewodnictwo właściwe pierwszego roztworu wynosi:

$$\kappa_1 = k/R_1 = k/520$$

a drugiego roztworu:

$$\kappa_2 = k/122$$

Różnica przewodnictw właściwych obu tych roztworów równa jest przewodnictwu właściwemu 0,01 M roztworu NaCl, czyli

$$\kappa = \lambda_{NaCl} C/1000 = 126 \cdot 0,01/1000 = 0,00126$$

Stąd

$$0,00126 = k(1/122 - 1/520)$$

a zatem

$$k = 1,26/6,28 = 0,20$$

Stężenie każdego z jonów w roztworze kwasu octowego wynosi:

$$C = 1000\kappa_1/\Lambda_{\text{H}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-} = 1000 \cdot 0,2/520 \cdot 385 = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

8. a) W przypadku roztworu KCl

$$\kappa = \Lambda_{\text{KCl}} C/1000 = 138,3 \cdot 0,02/1000 = 2,77 \cdot 10^{-3}$$

Stała naczynka wynosi zatem:

$$k = \kappa R = 2,77 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,277$$

W obliczeniach tych pominięto przewodnictwo wody.

b) W przypadku roztworu nasyconego:

$$\kappa = k/R = 0,277/102\,000 = 2,71 \cdot 10^{-6}$$

c) Przewodnictwo właściwe wody równa się:

$$\kappa_w = 0,277/220\,000 = 1,26 \cdot 10^{-6}$$

Wobec tego przewodnictwo właściwe roztworu AgCl równa się:

$$(2,71 - 1,26) 10^{-6} = 1,45 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Stężenie AgCl w roztworze nasyconym wynosi więc:

$$C = 1000\kappa/\Lambda = 1000 \cdot 1,45 \cdot 10^{-6}/126,8 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$