

WYZNACZANIE PRZEWODNICTWA GRANICZNEGO
ELEKTROLITÓW MOCNYCH I SŁABYCH

WSTĘP

Opór przewodnika o stałym przekroju jest wprost proporcjonalny do jego długości, l , zaś odwrotnie proporcjonalny do pola przekroju, A :

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

Stała proporcjonalności ρ (grecka litera ro:)charakteryzująca przewodniki zwana jest **oporem właściwym lub rezystywnością**. Odwrotność oporu właściwego ρ zwana jest **przewodnictwem właściwym lub konduktywnością**, i oznaczona grecką literą sigma: σ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

zaś odwrotność oporu R jest przewodnictwem, G :

$$G = \frac{1}{R} \quad (3)$$

Jedostką oporu jest ohm [Ω] zaś jednostką przewodnictwa simens [S]. [$S = 1/\Omega$]

Geometria układu (naczynka) służącego do pomiaru przewodnictwa wyrażona jest w wielkości zwanej stałą naczynka k , którą wyznacza się przez pomiar przewodnictwa G roztworu o znanej wartości przewodnictwa właściwego σ :

$$k = \frac{l}{A} = \frac{\sigma}{G} \quad (4)$$

Gdzie k – stała naczynka konduktometrycznego, l – odległość pomiędzy elektrodami, A – powierzchnia elektrod G – jest przewodnictwem roztworu o charakterystycznym przewodnicwie właściwym σ . Z analizy jednostek wynika, że jednostką oporu właściwego ρ jest [Ωcm], przewodnictwa właściwego σ jest [S/cm], a stała naczynka k ma wymiar [$1/\text{cm}$].

Miarą zdolności przenoszenia ładunku przez mol (lub gramorównoważnik) substancji rozpuszczonej jest **przewodnictwo molowe** (lub **równoważnikowe**) elektrolitu Λ (grecka litera lambda):

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} \quad (5)$$

gdzie c jest stężeniem roztworu elektrolitu wyrażonym w mol dm^{-3} .

Zgodnie z **prawem Kohlrauscha**, dla roztworów o nieskończenie dużych rozcieńczeniach oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami w roztworze są zanedbywalnie małe. W związku z tym przewodnictwo jonowe elektrolitu w nieskończenie dużym rozcieńczeniu jest sumą udziałów przewodnictw poszczególnego rodzaju jonów.

Wartość Λ^∞ jest **granicznym przewodnictwem molowym**, i jest sumą granicznych udziałów jonowych:

$$\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (6)$$

Na podstawie eksperymentalnych danych Fridrich Kohlrausch (1900) zaproponował nieliniowe zachowanie się zależności przewodnictwa molowego mocnych elektrolitów od stężenia, wyrażone za pomocą poniższego równania:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - K_{cf}\sqrt{c} \quad (7)$$

Gdzie K_{cf} – współczynnik Kohlrauscha, zależny od stechiometrii elektrolitu.

Ekstrapolacja wartości Λ do stężenia zerowego umożliwia wyznaczenie dla elektrolitów mocnych wartości **granicznego przewodnictwa molowego** Λ^∞ .

$$\Lambda^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda \quad (8)$$

Wielkości fizyczne przewodnictwa i oporu, wraz z jednostkami zostały zebrane w Tabeli 1.

Tabela 1 Opór i przewodnictwo wraz z jednostkami

Nazwa	Symbol	Jednostka SI
Oporność elektryczna	R	Ω
Przewodnictwo elektryczne	G	$S = \Omega^{-1}$
Opór właściwy	ρ	Ωm
Przewodnictwo właściwe	σ	$S m^{-1} = \Omega^{-1} m^{-1}$
Przewodnictwo molowe	Λ	$S m^2 mol^{-1} = \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$
Graniczne przewodnictwo molowe	Λ^∞	$S m^2 mol^{-1} = \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$
Przewodnictwo molowe jonu	λ	$S m^2 mol^{-1} = \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$
Graniczne przewodnictwo molowe jonu	λ^∞	$S m^2 mol^{-1} = \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$

Równanie (6) pozwala wyznaczyć wartość przewodnictwa granicznego dla elektrolitów słabych. Np. aby obliczyć wartość granicznego przewodnictwa molowego dla kwasu octowego, $\Lambda^\infty(HAc)$, można zmierzyć wartości Λ^∞ dla HCl, NaCl i NaAc i stąd obliczyć szukaną wartość:

$$\Lambda^\infty(HAc) = \Lambda^\infty(HCl) + \Lambda^\infty(NaAc) - \Lambda^\infty(NaCl) \quad (9)$$

Wartość Λ^∞ dla elektrolitu słabego pozwala na oszacowanie wartości stopnia dysocjacji α oraz stałej dysocjacji K (z prawa rozcieńczeń Ostwalda). Np. dla elektrolitu 1:1 wartościowego, czyli też dla kwasu octowego:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} \quad (10)$$

oraz

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (11)$$

CEL ĆWICZENIA

1. Zbadanie zależności przewodnictwa molowego NaCl, CH₃COONa, HCl (elektrolity mocne) oraz CH₃COOH (elektrolit słaby) od stężenia.
2. Wyznaczenie wartości przewodnictwa granicznego dla kwasu octowego.
3. Wyznaczenie stopnia dysocjacji i stałej dysocjacji dla kwasu octowego.

APARATURA

- Konduktometr typ CC-551.
- Termostat.
- Mieszadło bezsilnikowe.
- Mieszadło magnetyczne - dipol.

SZKŁO

- Naczynie termostatowane do pomiarów przewodnictwa.
- Zlewki 100 cm³ - 2 szt.
- Pipeta wielomiarowa 10 cm³ - 1 szt.
- Kolbki miarowe 50 cm³ - 6 szt.

ODCZYNNIKI

- Roztwór NaCl 0,1 M.
- Roztwór HCl 0,1 M.
- Roztwór CH₃COONa 0,1 M.
- Roztwór CH₃COOH 0,1 M.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Pomiary przewodnictwa przeprowadza się w naczynku termostatowanym.
2. Pomiary należy wykonać w temperaturze 25°C.
3. Zmierzyć przewodnictwo właściwe wody destylowanej używanej do przyrządzania roztworów.
4. Zmierzyć przewodnictwo właściwe roztworów NaCl, HCl, CH₃COONa oraz CH₃COOH o stężeniach 0,020, 0,015, 0,010, 0,005, 0,001 i 0,0005 molowych.

Należy zwrócić uwagę na czystość naczyń: kolbki, jak i naczynko pomiarowe powinny być przed przystąpieniem do pomiarów poszczególnych związków chemicznych wielokrotnie przemyte wodą

destylowaną do uzyskania wskazanej przez prowadzącego wartości przewodnictwa. Pomiary należy rozpoczynać od roztworu najbardziej rozcieńczonego i kończyć na najbardziej stężonym (**bez przemywania wodą pomiędzy poszczególnymi stężeniami**).

UWAGA !!! Po zakończeniu ćwiczenia elektrodę po uprzednim wypłukaniu pozostawić zanurzoną w wodzie destylowanej.

Konduktometry wyposażone fabrycznie w sondę o stałej naczynka wprowadzonej do konduktometru wyskalowane są bezpośrednio w jednostkach przewodnictwa właściwego S/cm.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Oblicz udział przewodnictwa związany z elektrolitem. Od wyznaczonych wartości przewodnictwa właściwego roztworów σ_{roztw} odjąć przewodnictwo wody σ_{H_2O} .

$$\sigma_{XY} = \sigma_{roztw} - \sigma_{H_2O}$$

2. Na podstawie równania (5) obliczyć przewodnictwo molowe Λ badanych roztworów.
3. Wykreślić zależność przewodnictwa molowego Λ od \sqrt{c} badanych roztworów.
4. Wyznaczyć wartość granicznego przewodnictwa molowego Λ^∞ dla: NaCl, CH₃COONa i HCl korzystając z ekstrapolacji graficznej,
5. W oparciu o prawo Kohlrauscha obliczyć przewodnictwo graniczne Λ^∞ dla CH₃COOH.
6. Wyznaczyć stopień i stałą dysocjacji CH₃COOH w badanych roztworach.
7. Wykreślić zależność stałej dysocjacji CH₃COOH od \sqrt{c} oraz od c .

Wzór tabeli i punktów w opracowaniu

..... <i>Wydział</i>		
..... <i>Kierunek Studia niestacjonarne</i> <i>Imię i Nazwisko studenta</i> <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i>
<i>Nr grupy:</i>		
<i>Nr zespołu:</i> <i>Nr ćwiczenia:</i> <i>Nazwisko Prowadzącego:</i>

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny:
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template

<p>..... <i>Wydział</i></p> <p>..... <i>Kierunek</i> <i>Studia stacjonarne/niestacjonarne</i></p>	<p>..... <i>Imię i Nazwisko studenta</i></p>	<p>..... <i>Data wykonywania ćwiczenia:</i></p>
<p><i>Nr grupy:</i></p> <p><i>Nr zespołu:</i></p>	<p>..... <i>Nr ćwiczenia:</i></p>	<p>..... <i>Nazwisko Prowadzącego:</i></p>