



Ćwiczenie nr 31

PRZEWODNICTWO ELEKTROLITÓW

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- zbadanie zależności przewodności elektrolitycznej właściwej i molowej od stężenia dla elektrolitu mocnego i słabego,
- wyznaczenie wartości granicznej przewodności molowej dla badanych elektrolitów mocnych i słabych,
- wyznaczenie stopnia i stałej równowagi reakcji dysocjacji słabego kwasu za pomocą pomiarów przewodności.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Przewodność elektrolityczna właściwa elektrolitów i jej zależność od stężenia.
2. Metody wyznaczania przewodności elektrolitycznej właściwej elektrolitów.
3. Przewodność molowa i jej zależność od stężenia, graniczna przewodność molowa, prawo niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha, wyznaczanie wielkości granicznej przewodności molowej dla elektrolitów mocnych i słabych.
4. Zastosowanie pomiarów przewodności roztworów elektrolitów do wyznaczania wielkości fizykochemicznych.

Literatura obowiązuja:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz – *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
4. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
5. P.W. Atkins, *Chemia. Przewodnik po chemii fizycznej*, PWN, 1997.
6. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Cześć teoretyczna

Przepływ prądu elektrycznego w środowisku materialnym polega na transporcie ładunku elektrycznego, którego nośnikami mogą być elektrony lub jony. Ze względu na mechanizm przewodzenia prądu przewodniki dzielimy na: **przewodniki elektronowe** lub **metaliczne** (metale, półprzewodniki, nadprzewodniki) oraz **przewodniki jonowe** lub **elektrolityczne**. Typowymi przewodnikami jonowymi są roztwory soli, kwasów i zasad, sole w stanie stopionym lub stałym.

W przypadku przewodników elektrolitycznych przepływ prądu jest związany z ruchem jonów. Powoduje to zmiany chemiczne i zmiany stężeń elektrolitów przewodzących. Elektrolity są z reguły znacznie gorszymi przewodnikami elektryczności niż metale. Ich przewodność właściwa wykazuje wartości mniejsze niż 100 S/m, podczas gdy najlepsze przewodniki metaliczne charakteryzuje przewodność rzędu $10^6 - 10^8$ S/m. Z wzrostem temperatury opór właściwy elektrolitów na ogół maleje. Wielkość przewodności roztworów elektrolitów zależy od ich stężenia, temperatury, charakteru chemicznego substancji rozpuszczonej (zdolności do dysocjacji na jony) i rodzaju rozpuszczalnika (zdolności do tworzenia solwatów z powstałymi jonami oraz wartości przenikalności elektrycznej).

Przepływowi prądu przez roztwór elektrolitu (przewodnik elektrolityczny) towarzyszą przemiany chemiczne zachodzące na powierzchniach styku dwu rodzajów przewodników (rozładowanie i wydzielanie jonów na elektrodach, reakcje wtórne z elektrodą lub rozpuszczalnikiem) oraz zmiany stężenia elektrolitu w przestrzeniach przyelektrodowych. Procesy chemiczne przebiegające w analizowanych układach zależą od właściwości chemicznych elektrod metalicznych, składników roztworu oraz różnicy potencjału między elektrodami.

Rozważmy roztwór elektrolitu umieszczonego w rurce o długości l i polu przekroju S , na końcach której umieszczono dwie elektrody i przyłożono do nich napięcie U . Jony roztworu będą się poruszać w wytworzonym polu elektrycznym o natężeniu $E = U/l$ ruchem jednostajnym po ustaleniu się równowagi pomiędzy:

- **siłą oddziaływania pola elektrycznego** F_e na ładunek jonu ($q = z \cdot e$):

$$F_e = z \cdot e \cdot E \quad (1)$$

gdzie: z – wartościowość jonu, e – elektryczny ładunek elementarny,

- **siłą tarcia ośrodka** F_s , skierowaną przeciwnie (prawo Stokesa):

$$F_s = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (2)$$

gdzie: η – lepkość rozpuszczalnika, r – promień jonu traktowanego jako kula, v – prędkość poruszania się jonu.



W stanie równowagi $F_e = F_s$ stąd:

$$v = \frac{z \cdot e \cdot E}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = u \cdot E \quad (3)$$

Prędkość poruszania się jonu v jest więc proporcjonalna do natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Współczynnik proporcjonalności u [$\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$], zwany ruchliwością jonu, zależy od rodzaju jonu i rozpuszczalnika. Ruchliwość jonu można zdefiniować jako prędkość jego poruszania się (m/s) w polu elektrycznym o natężeniu 1 V/m. Ze wzrostem temperatury ruchliwość jonu rośnie jako wynik zmniejszania się lepkości rozpuszczalnika.

Natężenie prądu przepływającego przez roztwór elektrolitu w wyniku wędrówki jonów o ładunku dQ w jednostce czasu dt wynosi:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

Przez jednostkę objętości Sdx naczynia o przekroju poprzecznym S w czasie dt przepłyną jony o ładunku:

$$dQ = z \cdot e \cdot n \cdot Sdx = z \cdot e \cdot n \cdot S \cdot vdt = z \cdot e \cdot c \cdot \alpha \cdot N_a \cdot S \cdot vdt \quad (5)$$

gdzie: $n = c \cdot \alpha \cdot N_a$ – liczba jonów w jednostce objętości roztworu, c – stężenie molowe, N_a – liczba Avogadro, α – stopień dysocjacji, $dx = vdt$.

Stąd, natężenie prądu przepływającego przez naczynie o podanych wymiarach jest równe:

$$I = N_a \cdot e \cdot \alpha \cdot c \cdot z \cdot u \cdot \frac{S}{l} \cdot U = F \cdot c \cdot \alpha \cdot z \cdot u \cdot \frac{S}{l} \cdot U = \kappa \cdot \frac{S}{l} \cdot U = \kappa \cdot S \cdot E \quad (6)$$

gdzie: F – stała Faradaya, κ – przewodność elektrolityczna właściwa.

Natężenie prądu przepływającego w roztworze elektrolitu jest proporcjonalne do stężenia ładunku i ruchliwości jonów oraz zależne od wymiarów naczynia (jego długości i przekroju).

Przewodność elektrolityczna właściwa $\kappa = F \cdot c \cdot \alpha \cdot z \cdot u$ roztworu elektrolitu jest miarą zdolności jego jonów do przewodzenia prądu elektrycznego. Jest ona zależna zarówno od stężenia jonów jak i od prędkości ich poruszania się w polu elektrycznym. Definiuje się ją jako odwrotność oporu właściwego próbki elektrolitu o przekroju S i długości l za pomocą relacji:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} \quad (7)$$

Jednostką SI przewodności właściwej jest simens na metr [S/m], gdzie $\text{S} = \Omega^{-1}$.



Uwzględniając istnienie w roztworze elektrolitu zarówno jonów dodatnich jak i ujemnych rozszerzymy definicję przewodności właściwej:

$$\kappa = F \cdot (c_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + c_- \cdot |z_-| \cdot u_-) = F \cdot c \cdot (\alpha_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + \alpha_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (8)$$

Z warunku elektroobojętności:

$$\alpha_+ \cdot z_+ = \alpha_- \cdot |z_-|$$

$$\kappa = F \cdot c \cdot \alpha_+ \cdot z_+ \cdot (u_+ + u_-) = F \cdot c \cdot \alpha_- \cdot |z_-| \cdot (u_+ + u_-) \quad (9)$$

gdzie: c_+ i c_- – stężenia kationu i anionu, $c_+ = \alpha_+ \cdot c$, $c_- = \alpha_- \cdot c$.

Uwaga: w przypadku jonów ujemnych nie uwzględnia się ich znaków.

Wyznaczenie przewodności właściwej elektrolitów sprowadza się do pomiaru oporu właściwego danej próbki przy zastosowaniu wykalibrowanych naczynek. Dla danego naczynka stosunek l/S jest wielkością stałą zwaną **stałą naczynka** lub **pojemnością oporową**. Wyznacza się ją mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym, którego przewodność właściwa została wyznaczona drogą pomiarów bezpośrednich. W przypadku elektrolitów do pomiarów oporu w zasadzie nie można stosować prądu stałego, gdyż powoduje to zmiany składu elektrolitu i powierzchni elektrod (polaryzacja elektrod). Przy zastosowaniu prądu zmiennego należy wyeliminować opory pozorne w obwodzie prądu.

Krzywe zależności przewodności właściwej od stężenia elektrolitu mają charakterystyczny przebieg. W obszarze niskich stężeń obserwuje się wzrost przewodności właściwej związany z przyrostem liczby jonów w jednostce objętości roztworu wraz ze wzrostem stężenia. W obszarze wyższych stężeń wzrost oddziaływań między jonami, zmniejszający ich ruchliwość, oraz zmniejszenie stopnia dysocjacji prowadzi do obniżenia wzrostu lub nawet do spadku przewodności właściwej.

Oprócz pojęcia przewodności właściwej do analizy właściwości przewodników elektrolitycznych stosuje się pojęcie **przewodności molowej**:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \cdot 10^{-3} \quad (10)$$

którą definiuje się jako przewodność elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwiema elektrodami odległymi o 1 m, o powierzchni przekroju S takiej, by zmieściła się pomiędzy nimi objętość roztworu zawierającego 1 mol elektrolitu. Jednostką SI przewodności molowej jest $[\text{Sm}^2/\text{mol}]$. Przewodność molowa charakteryzuje zdolność 1 mola elektrolitu do przewodzenia prądu elektrycznego.

Przewodność molowa przy danym stężeniu jest proporcjonalna do stopnia dysocjacji i odpowiadającej temu stężeniu sumy ruchliwości jonowych:

$$\Lambda_m = F \cdot \alpha_- \cdot |z_-| (u_+ + u_-) = F \cdot \alpha_+ \cdot z_+ (u_+ + u_-) \quad (11)$$



$$\Lambda_m = \alpha_- \cdot |z_-| \lambda_- + \alpha_+ \cdot z_+ \cdot \lambda_+ \quad (12)$$

gdzie: $\lambda_+ = F \cdot u_+$ i $\lambda_- = F \cdot u_-$ – molowe przewodności anionu i kationu.

Wielkości te zależą od stężenia roztworu i w pewnym stopniu od rodzaju drugiego jonu. Wielkości przewodności molowych jonów są na ogół zbliżone, co świadczy o podobieństwie ich ruchliwości, niezależnie od budowy i wartościowości. Znacznie większą przewodność wykazują jony H^+ i OH^- , co jest związane z innym mechanizmem ich poruszania się w roztworze (zobacz: P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*).

Krzywe zależności przewodności molowej od stężenia wykazują odmienny przebieg dla elektrolitów mocnych i słabych. W obszarze niskich stężeń dla obu grup elektrolitów obserwuje się monotoniczny spadek przewodności molowej ze stężeniem, jednak jest on znacznie szybszy dla elektrolitów słabych. W przypadku tych elektrolitów wartość przewodności spada do niskich wartości już w roztworach średnio stężonych. Tłumaczy się to zmniejszaniem stopnia dysocjacji ze wzrostem stężenia. Wpływ wzrostu stężenia roztworów silnych elektrolitów na spadek wartości przewodności jest znacznie słabszy. W obszarze wysokich stężeń wartość przewodności dla tego typu elektrolitów pozostaje na znaczącym poziomie, ze względu na to, że mocne elektrolity są w roztworze praktycznie całkowicie zdysocjowane.

Wartość przewodności molowej Λ_m w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim nosi nazwę **granicznej przewodności molowej** Λ_m^0 . Graniczna przewodność molowa elektrolitu jest sumą udziałów wnoszonych przez poszczególne jony:

$$\begin{aligned} \Lambda_m^0 &= \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m(c) \\ \Lambda_m^0 &= \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \end{aligned} \quad (13)$$

gdzie ν_+ , ν_- – liczba kationów lub anionów powstała w wyniku dysocjacji jednej cząsteczki.

Zależność ta pokazująca, że graniczną przewodność molową danego elektrolitu można obliczyć przez zsumowanie stałych udziałów jonowych nosi nazwę **prawa niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha**.

Graniczna przewodność molowa jonu jest stała w stałej temperaturze i charakteryzuje dany jon rozpuszczony w danym rozpuszczalniku.

Przewodność molowa elektrolitów mocnych zależy liniowo od pierwiastka kwadratowego stężenia. Prawidłowość tą, zwaną **prawem Kohlrauscha**, można wyrazić równaniem:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - a\sqrt{c} \quad (14)$$

gdzie a – stała empiryczna.

Zależność prostoliniowa Kohlrauscha umożliwia wyznaczanie granicznej przewodności molowej dla elektrolitów mocnych na drodze ekstrapolacji.



W przypadku elektrolitów słabych zależność $\Lambda_m = f(\sqrt{c})$ nie jest liniowa, wartość granicznej przewodności molowej można wtedy obliczyć z prawa niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha.

Dla rozpuszczalników innych niż woda (np. organicznych) krzywe zależności przewodności od stężenia mają z reguły inny przebieg aniżeli dla roztworów wodnych.

Pomiary przewodnictwa roztworów elektrolitów są stosowane do wyznaczania różnych wielkości fizykochemicznych oraz do celów analitycznych.

III. 1. Wyznaczanie stopnia i stałej równowagi reakcji dysocjacji

Według Arrheniusa stopień dysocjacji elektrolitu zgodnie z prawem działania mas zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Zakładał on, że zależność przewodności od stężenia wywołana jest jedynie zmianą stopnia dysocjacji i zaproponował metodę wyznaczania stopnia dysocjacji opartą o następującą zależność pomiędzy przewodnością molową w roztworze o danym stężeniu (Λ_m) i w roztworze nieskończenie rozcieńczonym (Λ_m^0) a stopniem dysocjacji (α):

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad (15)$$

Zależność tę oparto na założeniu, że ruchliwości jonów są niezależne od stężenia.

Stosując prawo działania mas do reakcji dysocjacji słabego kwasu $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ Ostwald zdefiniował stałą równowagi, którą można zapisać następująco:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (16)$$

Przyjmując postulat Arrheniusa otrzymamy **prawo rozcieńczeń Ostwalda**:

$$K = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \quad (17)$$

Równanie (16) często jest również znane jako prawo rozcieńczeń Ostwalda.

Zależność (17) to najprostsza doświadczalna metoda wyznaczania stałych równowagi reakcji dysocjacji. Pozwala ona na sprawdzenie słuszności założeń klasycznej teorii dysocjacji elektrolitycznej. Według tej teorii wyrażenie (17) powinno być niezależne od stężenia. U podstaw prawa rozcieńczeń Ostwalda leży założenie o niezależności ruchliwości jonów od stężenia oraz założenie o słuszności opisu równowag jonowych za pomocą prawa działania mas.



III. 2. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności

Prawo iloczynu rozpuszczalności mówi o stałości iloczynu stężeń jonów w roztworze nasyconym soli trudno rozpuszczalnej. Dla soli jednowartościowych dysocjujących całkowicie, możemy napisać:

$$[M^+][X^-] = L_{MX} = \text{const} \cong c_r^2 \quad (18)$$

gdzie c_r – stężenie roztworu nasyconego.

Stężenie roztworu nasyconego można wyznaczyć z pomiarów przewodności właściwej. Przewodność właściwą nasyconego roztworu soli trudno rozpuszczalnej, ze względu na niskie stężenie, możemy wyrazić następującą zależnością:

$$\kappa = c_r \cdot (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (19)$$

Stąd:

$$L = \left(\frac{\kappa}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right)^2 \quad (20)$$

Wartość przewodności właściwej w równaniach (19) i (20) to wartość przewodności właściwej nasyconego roztworu soli w wodzie (κ_{MX}) pomniejszona o wartość przewodności właściwej wody użytej do rozpuszczenia soli (κ_{H_2O}):

$$\kappa = \kappa_{MX} - \kappa_{H_2O} \quad (21)$$

Metodę tę można zastosować do wyznaczania iloczynu rozpuszczalności soli niezbyt trudnorozpuszczalnych, gdyż przy małych wartościach różnicy ($\kappa_{MX} - \kappa_{H_2O}$) błąd oznaczenia staje się zbyt duży.

III.3. Wyznaczanie iloczynu jonowego wody

Iloczyn jonowy wody można wyznaczyć również przez pomiar jej przewodności właściwej:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} = c_{H_3O^+} c_{OH^-} \cdot \gamma^2 \cong c_{H_3O^+}^2 \cong \left(\frac{\kappa_{H_2O}}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0} \right)^2 \quad (22)$$

gdzie $a_{H_3O^+}$, a_{OH^-} – aktywności jonu hydroniowego i hydroksylogowego.

Do pomiarów iloczynu jonowego wody należy używać wody o bardzo wysokim stopniu czystości, gdyż obecność innych jonów zmienia znacząco wartość przewodności.

III. 4. Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne jest metodą analityczną opartą na badaniu zmian przewodności elektrolitu w trakcie dodawania titranta, będących wynikiem zmian stężenia lub zastąpieniem jonów w roztworze jonami o innej ruchliwości.



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- generator RC,
- mostek Wheatstone’a,
- wskaźnik zera,
- naczynko z elektrodami do pomiarów przewodnictwa,



Rys. 1. Naczyńko pomiarowe.

- kolby miarowe o poj. 50 cm³ – 22 szt.,
- pipety miarowe o poj. 25 cm³ – 2 szt.,
- pipety miarowe o poj. 5 cm³ – 2 szt.,
- zlewka o poj. 400 cm³,
- tryskawka,

2. Odczynniki:

- roztwór KCl o stężeniu 0,02 mol dm⁻³ (0,02 M KCl),
- roztwór HCl o stężeniu 0,1 mol dm⁻³ (0,1 M HCl),
- roztwór NaCl o stężeniu 0,1 mol dm⁻³ (0,1 M NaCl),
- roztwór CH₃COONa o stężeniu 0,1 mol dm⁻³ (0,1 M CH₃COONa),
- roztwór CH₃COOH o stężeniu 0,1 mol dm⁻³ (0,1 M CH₃COOH).

Uwaga! W części E niniejszego opracowania M = mol dm⁻³



B. Przygotowanie roztworów elektrolitów i naczynka pomiarowego

W kolbach miarowych o pojemności 50 cm³, sporządzić przez rozcieńczenie roztwory:

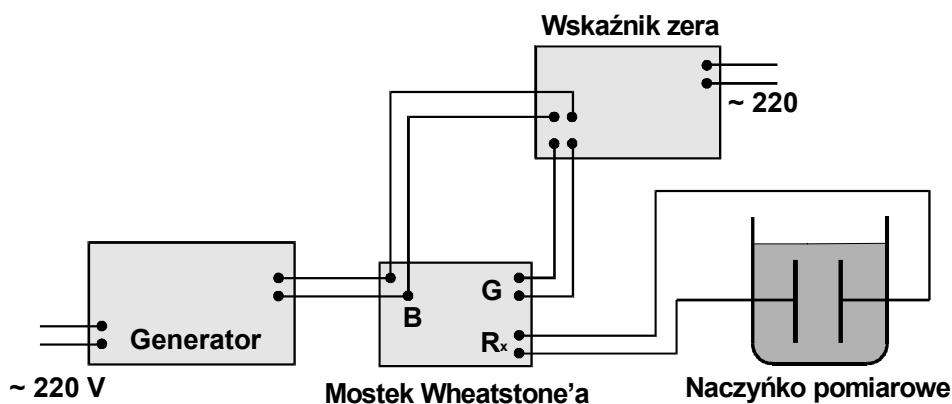
- dla KCl o następujących stężeniach:
0,01 mol dm⁻³; 0,02 mol dm⁻³,
- dla HCl, NaCl i CH₃COONa o następujących stężeniach:
0,01 mol dm⁻³; 0,03 mol dm⁻³; 0,05 mol dm⁻³;
0,07 mol dm⁻³; 0,1 mol dm⁻³,
- dla CH₃COOH roztwory o stężeniach:
0,0025 mol dm⁻³; 0,005 mol dm⁻³; 0,01 mol dm⁻³;
0,05 mol dm⁻³; 0,1 mol dm⁻³.

Przepłukać naczynko pomiarowe pierwszym badanym roztworem, a następnie napełnić naczynko badanym roztworem do poziomu znacznika w naczynku pomiarowym (rys. 1).

Uwaga! Podczas napełniania naczynka należy korzystać obowiązkowo z lejka. Niedopuszczalne jest rozlewanie roztworów po stole lub po uchwycie naczynka pomiarowego

C. Zmontowanie i obsługa układu pomiarowego

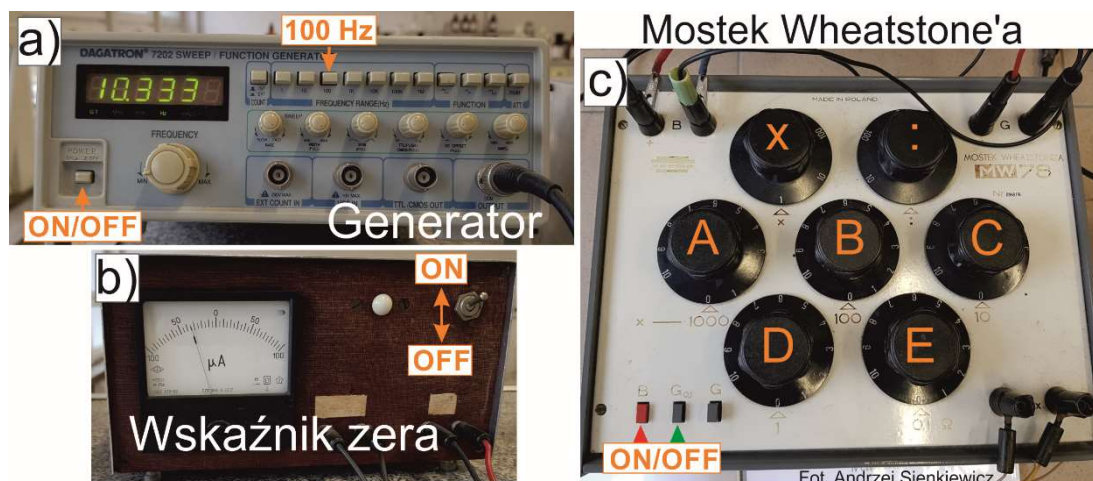
Układ pomiarowy należy połączyć wg schematu przedstawionego na rys. 2.



Rys. 2. Układ do pomiarów przewodności.

Włączyć generator przyciskiem POWER (ON/OFF, rys 3a). Na generatorze ustawić zakres częstotliwości (Frequency range) przez wciśnięcie przycisku odpowiadającego 100 Hz. Przez cały czas trwania pomiarów należy utrzymywać częstotliwość (odczytywaną na wyświetlaczu), na poziomie ~10 Hz.





Rys. 3. Zdjęcie układu do pomiarów przewodności: generator (a), wskaźnik zera (b) – wskazówka analogowa jest wyraźnie wychylona z pozycji 0, mostek Wheatstone'a (c).

Włączyć wskaźnik zera (rys. 3b) oraz włączyć mostek Wheatstone'a wciskając przyciski: „B” i „G01” (czerwony i zielony znacznik na rys 3c). Na analogowym wskaźniku zera (rys. 3b) wskazówka powinna się zauważalnie wychylić z pozycji 0. Jeżeli wskazówka nie wychyliła się należy sprawdzić, czy każde z pokręteł A, B, C, D i E (rys. 3c) jest ustawione w pozycji 0. Każde z pokręteł ma 11 pozycji (od 0 do 10), pomiędzy którymi przełącza się skokowo. W wypadku, gdy pokręta ustawione są poprawnie a wskazówka (rys. 3b) dalej się nie wychyliła z pozycji 0, przełącznikami „x” i „:” (rys. 3c) należy dobrać odpowiednie opory stosunkowe mostka tak, aby uzyskać wyraźne wychylenie wskazówki wskaźnika zero.

D. Wykonanie pomiaru i prezentacja wyników.

Kręcąc pokręteł A, zgodnie z ruchem wskazówek zegara ustawić na wskaźniku „zero”. Jeżeli po kolejnym przełączeniu pokręta A wskazówka wskaźnika „minie” 0 i wychyli się w przeciwnym kierunku, należy cofnąć o 1 pozycję pokręta A i przejść do pokręta B. Analogicznie postępować z kolejnymi pokrętłami (B, C, D i E) ustawiając wskazówkę wskaźnika dokładnie w pozycji 0. Odczytać z ustawień pozycji poszczególnych pokręteł zmierzoną wartość oporu. Jest to suma tysięcy (A), setek (B), dziesiątek (C), jednostki (D) i dziesiątych części (E) oma oporu, jakim się wykazuje badany roztwór.

Jeżeli „x” i „:” są w innej pozycji niż „1” to zsumowaną z pokręteł wartość oporu należy pomnożyć przez wartość włączonego oporu stosunkowego „x” oraz podzielić przez wartość drugiego oporu stosunkowego „:”.

Zanotować temperaturę badanych roztworów a wyniki pomiarów przedstawić w tabeli 1.



Tabela 1. Pomiar przewodności elektrolitów; $t [^{\circ}\text{C}] = \dots$

Elektrolit	c [mol/dm ³]	R [Ω]
KCl	0,01	
	0,02	
HCl	(...)	
NaCl	(...)	
CH ₃ COONa	(...)	
CH ₃ COOH	(...)	

Po zakończonym pomiarze dla danego roztworu o danym stężeniu, każde z pokręteł A, B, C, D i E należy ustawić w pozycję 0. Należy przeprowadzić po dwa pomiary dla każdego roztworu o danym stężeniu. Po zakończonym pomiarze dla danego roztworu naczynko pomiarowe opróżnić przez kranik spustowy, przepłukać następnym badanym roztworem lub wodą destylowaną przy zmianie badanej substancji chemicznej.

Po zakończeniu wszystkich serii pomiarowych naczynko pomiarowe należy przepłukać co najmniej dwukrotnie wodą destylowaną z tryskawki oraz napęlić je wodą destylowaną tak, by elektrody były zanurzone w wodzie.

Należy wyłączyć mostek Wheatstone'a (przyciski „B” i „G01”), wskaźnik zero (przełącznikiem ON/OFF) oraz generator przyciskiem POWER. **Nie należy rozłączać zestawu pomiarowego.**

E. Opracowanie wyników

E.1. Wyznaczenie stałej oporowej naczynka

Stała naczynka k , równa stosunkowi odległości pomiędzy elektrodami do ich powierzchni, charakteryzuje wymiary słupa roztworu elektrolitu pomiędzy dwiema elektrodami. Wyznacza się ją z równania:

$$k = \kappa \cdot R \quad (23)$$

mierząc opór R elektrolitu wypełniającego naczynko. Przewodność elektrolityczna właściwa elektrolitu wzorcowego κ została wyznaczona na drodze pomiarów bezpośrednich.

Obliczyć stałą oporową naczynka z równania (1) wykorzystując zmierzone wartości oporności 0,01 M i 0,02 M KCl oraz wielkości przewodności elektrolitycznej właściwej dla tego elektrolitu podane w tabeli 2.



Tabela 2. Przewodności elektrolityczne właściwe roztworów KCl.

temp. t [°C]	0,01 M KCl	0,02 M KCl
	κ [S/m]	κ [S/m]
15	0,1147	0,2213
16	0,1173	0,2268
17	0,1199	0,2324
18	0,1223	0,2400
19	0,1251	0,2434
20	0,1278	0,2504
21	0,1305	0,2545
22	0,1332	0,2600
23	0,1359	0,2655
24	0,1386	0,2711
25	0,1413	0,2766

E.2. Zbadanie zależności przewodności elektrolitu od stężenia

a) Obliczenie przewodności elektrolitycznej właściwej badanych roztworów elektrolitów

Przewodność elektrolityczną właściwą κ obliczyć z zależności:

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (24)$$

wykorzystując wyznaczoną wartość stałej naczyńka k i zmierzone wartości oporu R . Wykreślić zależność $\kappa=f(c)$ (c – stężenie elektrolitu).

b) Obliczenie przewodności molowej badanych elektrolitów.

Przewodność molową Λ_m obliczyć z zależności (10) pamiętając o uzgodnieniu odpowiednich jednostek. Wykreślić zależność $\Lambda_m = f(c)$.

c) Wyznaczenie granicznych przewodności molowych badanych elektrolitów.

Obliczone wartości przewodności molowej dla wszystkich badanych elektrolitów: HCl, NaCl, CH₃COONa i CH₃COOH przedstawić w układzie współrzędnych $\Lambda_m = f(\sqrt{c})$.

W przypadku mocnych elektrolitów: HCl i NaCl oraz CH₃COONa zależność ta jest prostoliniowa i może być wyrażona równaniem Kohlrauscha (14).

Stosując metodę najmniejszych kwadratów (p. Dodatek) wyznaczyć wartość stałej a i granicznej przewodności molowej Λ_m^0 . Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli wg podanego wzoru. W oparciu o wyznaczone wartości parametrów równania (14) przedstawić prostoliniowe zależności na wykresie.



W przypadku CH_3COOH , który jest elektrolitem słabym, wartości Λ_m^0 nie można wyznaczyć drogą ekstrapolacji do $c = 0$. Można ją natomiast obliczyć z prawa niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha wykorzystując wyznaczone wartości Λ_m^0 dla odpowiednich elektrolitów mocnych. Dla CH_3COOH Λ_m^0 można obliczyć na podstawie wartości Λ_m^0 dla roztworów CH_3COONa , NaCl i HCl :

$$\Lambda_{m(\text{CH}_3\text{COOH})}^0 = \Lambda_{m(\text{CH}_3\text{COONa})}^0 + \Lambda_{m(\text{HCl})}^0 - \Lambda_{m(\text{NaCl})}^0 \quad (25)$$

Obliczyć wartość Λ_m^0 dla CH_3COOH z zależności (25).

d) Przedstawienie wyników.

Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 3.

Tabela 3. Przewodność elektrolitów; t [$^{\circ}\text{C}$]...; k [m^{-1}]=...

Elektrolit	c [mol/dm^3]	\sqrt{c}	R [Ω]	κ [S/m]	Λ_m [Sm^2/mol]
(...)					

$\Lambda_{m(\text{CH}_3\text{COONa})}^0 =$ $\Lambda_{m(\text{HCl})}^0 =$ $\Lambda_{m(\text{NaCl})}^0 =$ $\Lambda_{m(\text{CH}_3\text{COOH})}^0 =$

E.3. Wyznaczenie stopnia i stałej równowagi reakcji dysocjacji CH_3COOH

- Obliczyć stopień dysocjacji CH_3COOH , α , ze wzoru (15).
- Obliczyć stałą równowagi reakcji dysocjacji, K , z równania Ostwalda (16).
- Wyniki obliczeń przedstawić w tabeli 4.

Tabela 4. Wyznaczenie stopnia i stałej równowagi reakcji dysocjacji

CH_3COOH ; t [$^{\circ}\text{C}$]...; k [m^{-1}] =...; Λ_m^0 [Sm^2/mol] =...

c [mol/dm^3]	R [Ω]	κ [S/m]	Λ_m [Sm^2/mol]	α	K
(...)					

$K_{\text{str}} = \dots$

E.4. Wnioski

- Przeanalizować zależność przewodności elektrolitycznej właściwej i molowej od stężenia dla elektrolitów mocnych i słabych.
- Porównać wartości wyznaczonych granicznych przewodności molowych i stałej równowagi reakcji dysocjacji CH_3COOH z wartościami tablicowymi.

