

Ćwiczenie 5

WYZNACZANIE GRANICZNEJ PRZEWODNOŚCI MOŁOWEJ MOCNEGO ELEKTROLITU

Zagadnienia: definicja przewodności, przewodności właściwej, przewodności molowej, granicznej przewodności molowej i granicznej molowej przewodności jonowej. Prawo niezależnej migracji jonów Kohlrauscha. Wyznaczanie przewodności molowej i granicznej przewodności molowej elektrolitów mocnych i słabych. Zależność przewodności elektrolitu od stężenia - prawo Kohlrauscha. Przewodność molowa w świetle teorii Debye'a-Hückla-Onsagera.

Zależność przewodności molowej Λ_m mocnego elektrolitu od stężenia c w zakresie małych stężeń podaje empiryczne prawo Kohlrauscha:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K c^{1/2} \quad (1)$$

w którym Λ_m^0 jest graniczną przewodnością molową, natomiast K to stała, której wartość zależy od stechiometrii soli. Prawo Kohlrauscha wynika z teorii Debye'a-Hückla-Onsagera.

Graniczną przewodność molową mocnego elektrolitu można wyznaczyć w następujący sposób. Należy zmierzyć przewodność molową elektrolitu dla kilku stężeń, a następnie, zgodnie z równaniem (1), ekstrapolować zależność Λ_m od $c^{1/2}$ do stężenia zerowego.

Przewodność molową Λ_m definiuje wzór:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2)$$

gdzie κ jest przewodnością właściwą, zwana też przewodnością elektrolityczną, natomiast c stężeniem roztworu elektrolitu, wyrażonym w molach na metr do potęgi trzeciej. Przewodność właściwa jest równa odwrotności oporu właściwego elektrolitu. Stąd, drugie prawo Ohma można zapisać w następującej postaci:

$$R = \frac{l}{\kappa A} \quad (3)$$

Po jego przekształceniu otrzymujemy:

$$\kappa = \frac{l}{R A} \quad (4)$$

gdzie R jest oporem elektrycznym, jaki wykazuje w naszym przypadku elektrolit znajdujący się pomiędzy elektrodami (blaszki platynowe pokryte czernią platynową) o powierzchni A i oddalonymi od siebie na odległość l . Elektrody umieszczone są w naczynku, do którego wlewa się badany elektrolit. Jest to tzw. naczynko konduktometryczne. Naczynko konduktometryczne ma często kształt sondy, którą zanurza się w badanym roztworze.

Kształt, powierzchnia oraz wzajemna odległość elektrod nie zmienia się w trakcie pomiaru; są to wielkości charakterystyczne dla danego układu konduktometrycznego. Dlatego praktycznie jest wprowadzić pojęcie stałej naczynka p :

$$p = \frac{l}{A} \quad (5)$$

Równanie (4) przyjmuje wtedy postać:

$$\kappa = \frac{p}{R} \quad (6)$$

i może być przekształcone w zależność:

$$\kappa = p G \quad (7)$$

gdzie G [S] to przewodność roztworu elektrolitu. Stałą naczynka p najprościej zatem wyznaczyć mierząc przewodność elektrolitu o dokładnie znanej wartości κ :

$$p = \frac{\kappa}{G} \quad (8)$$

Zauważmy, że jeżeli Λ_m i κ wyrażać będziemy w jednostkach układu SI, czyli odpowiednio w [S m² mol⁻¹] i [S m⁻¹], natomiast stężenie, zgodnie z praktyką laboratoryjną w [mol dm⁻³], wtedy w równaniu (2) pojawia się współczynnik przeliczający dm³ na m³:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{1000 c} \frac{[S m^{-1}]}{[dm^3 m^{-3}][mol dm^{-3}]} \quad (9)$$

Jak wynika z równań (7) i (9), pomiar przewodności molowej polega w zasadzie na pomiarze przewodności elektrolitu. Przyrządem do pomiarów przewodności jest konduktometr.

Wykonanie ćwiczenia

Włączamy do sieci termostat i konduktometr. Sprawdzamy, czy termostat ustawiony jest na temperaturę 25°C, włączamy ogrzewanie z mieszaniem, otwieramy kran z zimną wodą (chłodzenie termostatu), ustalając powolny jej przepływ. Pomiar przewodności wykonujemy w temperaturze 25°C (należy ją ustawić na ekranie konduktometru).

W kolbach miarowych o pojemności 100 cm³ przygotowujemy roztwory NaCl o następujących stężeniach: 0.0016, 0.0025, 0.0036, 0.0049, 0.0064, 0.0081 mol/dm³. Do ich sporządzenia stosujemy roztwór wyjściowy NaCl o stężeniu 0.01 mol/dm³ oraz świeżo przygotowaną wodę destylowaną. W wodzie stojącej przez dłuższy czas rozpuszcza się CO₂, którego obecność może istotnie wpłynąć na wyniki pomiarów. Należy również pamiętać o dobrym wymieszaniu przygotowanych roztworów.

Przygotowane roztwory NaCl, roztwór wyjściowy NaCl oraz roztwór KCl o stężeniu 0.01 mol/dm³ przelewamy do zlewek, które ustawiamy w statywie i całość umieszczamy w termostacie. Po upływie 10 minut (stabilizacja temperatury) wykonujemy pomiary

przewodności przygotowanych elektrolitów w kolejności od najniższego do najwyższego stężenia NaCl, a na końcu wykonujemy pomiar przewodności elektrolitu wzorcowego - roztworu KCl ($\kappa = 0.14114 \text{ S m}^{-1}$ dla 0.01 M KCl, $[M = \text{mol dm}^{-3}]$).

Pomiary przewodności wykonujemy w następujący sposób: elektrodę konduktometru spłukujemy kilkakrotnie i dokładnie wodą destylowaną, nadmiar wody zbieramy bibułą. Elektrodę kilka razy wyciągamy z elektrolitu i zanurzamy ponownie celem wypłukania ewentualnych resztek wody destylowanej z obszaru przyelektrodowego. Następnie umieszczamy elektrodę w zlewce z elektrolitem. Dokonujemy odczytu pomiaru przewodności z konduktometru. Proszę zwrócić uwagę na dokładny odczyt jednostki z przyrządu. Pomiar przewodności każdego z elektrolitów wykonujemy trzykrotnie. Z uzyskanych wyników obliczamy średnią arytmetyczną, $\langle G \rangle$.

Po zakończeniu pomiarów elektrodę płuczemy i zanurzamy w wodzie destylowanej, a następnie wyłączamy z prądu konduktometr i termostat oraz zakręcamy kran z wodą chłodzącą urządzenie.

Obliczenia

W oparciu o zmierzone dla roztworu wzorcowego KCl wartości przewodności (G_{KCl}) i wyliczoną dla nich średnią arytmetyczną ($\langle G \rangle_{\text{KCl}}$), obliczymy stałą naczynka p (równanie 8). Znając p , dla każdego z badanych roztworów wyliczamy κ (równanie 7) i Λ_m (równanie 9). Wyniki zestawiamy w tabeli.

$$G_{1\text{KCl}} [\text{S}] =$$

$$G_{2\text{KCl}} [\text{S}] =$$

$$G_{3\text{KCl}} [\text{S}] =$$

$$\langle G \rangle_{\text{KCl}} [\text{S}] =$$

Tabela 1. Wyniki pomiarów przewodności oraz obliczeń.

c [mol dm ⁻³]	$c^{1/2}$ [mol dm ⁻³] ^{1/2}	G_{NaCl} [S]			$\langle G \rangle_{\text{NaCl}}$ [S]	κ [S m ⁻¹]	Λ_m [S m ² mol ⁻¹]
0.01	0.1						
0.0081	0.09						
0.0064	0.08						
0.0049	0.07						
0.0036	0.06						
0.0025	0.05						
0.0016	0.04						

Na podstawie danych doświadczalnych sporządzamy wykres zależności Λ_m od $c^{1/2}$ (równanie 1). Punkty pomiarowe aproksymujemy prostą typu $y = ax + b$ za pomocą metody najmniejszych kwadratów, przy czym $y = \Lambda_m$, natomiast $x = c^{1/2}$. Parametr b jest tu szukaną

graniczną przewodnością molową, Λ_m^0 (równanie 1). Wartość literaturowa granicznej przewodności molowej dla NaCl to $\Lambda_m^0 = 0.0126 \text{ [S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{]}$.