

Ć w i c z e n i e 15

PRZEWODNICITWO ELEKTROLITÓW - ANALIZA KONDUKTOMETRYCZNA

Przybory i odczynniki

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| naczynko pomiarowe (patrz rys. 15.2) | 2 n ZnSO ₄ |
| 2 kolby na 100 ml | 2 n CuSO ₄ |
| pipeta na 20 ml | 2 n H ₂ SO ₄ |
| pipeta na 10 ml | 2 n CH ₃ COOH |
| pipeta na 5 ml | 2 n ZnCl ₂ |
| pręcik szklany | |
| biureta na 25 ml | 0,1 n KCl (mianowany) |
| 2 zlewki na 50 ml (wysokie) | 0,1 n NaOH (mianowany) |

Wstęp

Przewodnictwem elektrycznym nazywa się odwrotność oporu:

$$\pi = \frac{1}{R} = \frac{q}{\rho \cdot l} = k \frac{q}{l}; \quad (1)$$

gdzie: π - przewodnictwo,

R - opór,

ρ - opór właściwy,

q oraz l - przekrój i długość przewodzącego słupa elektrolitu,

k - przewodnictwo właściwe.

Jak wynika ze wzoru (1), przewodnictwo właściwe jest odwrotnością oporu kostki sześciennej elektrolitu o długości krawędzi 1 cm. Czynnikiem przenoszącym ładunki elektryczne podczas przepływu prądu przez elektrolit są jony. Stąd też przewodnictwo właściwe jest tym większe,

im większe jest stężenie jonów oraz im większa jest ich szybkość*. Wynika stąd, że należy się spodziewać zależności przewodnictwa właściwego od rodzaju elektrolitu i jego stężenia. Na krzywych: przewodnictwo właściwe-stężenie obserwuje się zazwyczaj maksimum. Zjawisko to tłumaczy się nakładaniem dwu efektów. Zwiększając stężenie elektrolitu zwiększa się ilość cząstek mogących utworzyć w wyniku dysocjacji jony. Z drugiej jednak strony wzrost stężenia może powodować zmniejszenie stopnia dysocjacji**, lub zmniejszenie ruchliwości jonów w wyniku wzajemnego oddziaływania pól elektrycznych***.

W elektrochemii często stosuje się pojęcie przewodnictwa równoważnikowego lub molowego λ . Jest to odwrotność oporu jednego gramorównoważnika (lub 1 mola) elektrolitu, w roztworze lub w stanie stopionym, zawartego w całości pomiędzy elektrodami oddalonymi o 1 cm. Związek przewodnictwa równoważnikowego z właściwym ujmuje równanie (2):

$$\lambda = \frac{1000 k}{c} = 1000 k v, \quad (2)$$

gdzie: c - stężenie elektrolitu w gramorównoważnikach na litr roztworu,

$v = \frac{1}{c}$ tzw. rozcieńczenie - liczba podająca ilość litrów, w której mieści się 1 gramorównoważnik (lub 1 mol).

Jak wynika z definicji, przewodnictwo równoważnikowe rośnie podczas rozcieńczania aż do jakiejś wartości granicznej λ_0 osiąganey wówczas, gdy nastąpi całkowita dysocjacja oraz gdy rozcieńczenie jest tak duże, że praktycznie brak jest wzajemnego oddziaływania pól elektrycznych jonów.

Związek pomiędzy przewodnictwem równoważnikowym, stopniem dysocjacji oraz ruchliwością jonów ujmują, dla najprostszycch przypadków dysocjacji, równania (3):

*Miarą szybkości jest tzw. ruchliwość u . Jest to szybkość poruszania się jonów, w kierunku linii pola elektrycznego, w polu charakteryzującym się jednostkowym spadkiem potencjału na jednostkę długości.

**Teoria Arrheniusa.

***Teoria Debye'a i Hückela.

dla dowolnego stężenia c :

$$\lambda = F \alpha (u_a + u_k), \quad (3a)$$

dla $c \rightarrow 0$; $v \rightarrow \infty$:

$$\lambda_0 = F (u_a^0 + u_k^0). \quad (3b)$$

gdzie: F - oznacza stałą Faradaya (96 500 kul);

α - stopień dysocjacji.

Dzieląc równania (3a) i (3b) stronami otrzymuje się:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha \frac{u_a + u_k}{u_a^0 + u_k^0}. \quad (4)$$

Niekiedy wykorzystuje się równanie (4) dla wyliczenia stopnia dysocjacji elektrolitów w oparciu o pomiary przewodnictwa. W rzeczywistości wylicza się w ten sposób iloczyn stopnia dysocjacji i stosunku sum ruchliwości jonów.

Pomiary przewodnictwa wykonuje się często w celach analitycznych. W przypadku roztworów zawierających tylko jeden elektrolit, wystarczy wyznaczyć przewodnictwo właściwe i porównać uzyskaną wartość z danymi tabelarycznymi. W przypadku roztworów zawierających kilka elektrolitów lub w przypadku braku odpowiednich danych tabelarycznych stosuje się często miareczkowanie konduktometryczne. Metoda ta polega na wyznaczaniu przewodnictwa właściwego roztworu jako funkcji ilości mililitrów dodawanego stopniowo roztworu miareczkującego o znanym stężeniu. Na przykład podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą obserwuje się początkowo spadek przewodnictwa właściwego spowodowany zastępowaniem bardzo ruchliwego jonu wodorowego przez wolniejszy kation. Po przekroczeniu punktu zmiareczkowania (po dodaniu stechiometrycznej ilości zasady) obserwuje się wzrost przewodnictwa właściwego spowodowany wzrastającym stężeniem zasady. W przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą obserwuje się początkowo wolny wzrost przewodnictwa właściwego spowodowany pojawieniem się dobrze zdysocjowanej soli, w miejsce słabo zdysocjowanego kwasu. Wzrost ten staje się gwałtowniejszy po przekroczeniu punktu zmiareczkowania.

Jest to spowodowane wzrostem stężenia dobrze przewodzącej zasady (duża ruchliwość jonów wodorotlenowych). W przypadku miareczkowania na przykład roztworu azotanu srebra roztworem chlorku potasu obserwuje się praktycznie stałą wartość przewodnictwa właściwego aż do punktu zmiareczkowania (jony Ag^+ są zastępowane przez jony K^+ o bardzo zbliżonej ruchliwości). Po przekroczeniu punktu zmiareczkowania przewodnictwo właściwe wzrasta w wyniku wzrostu stężenia dobrze przewodzącego KCl .

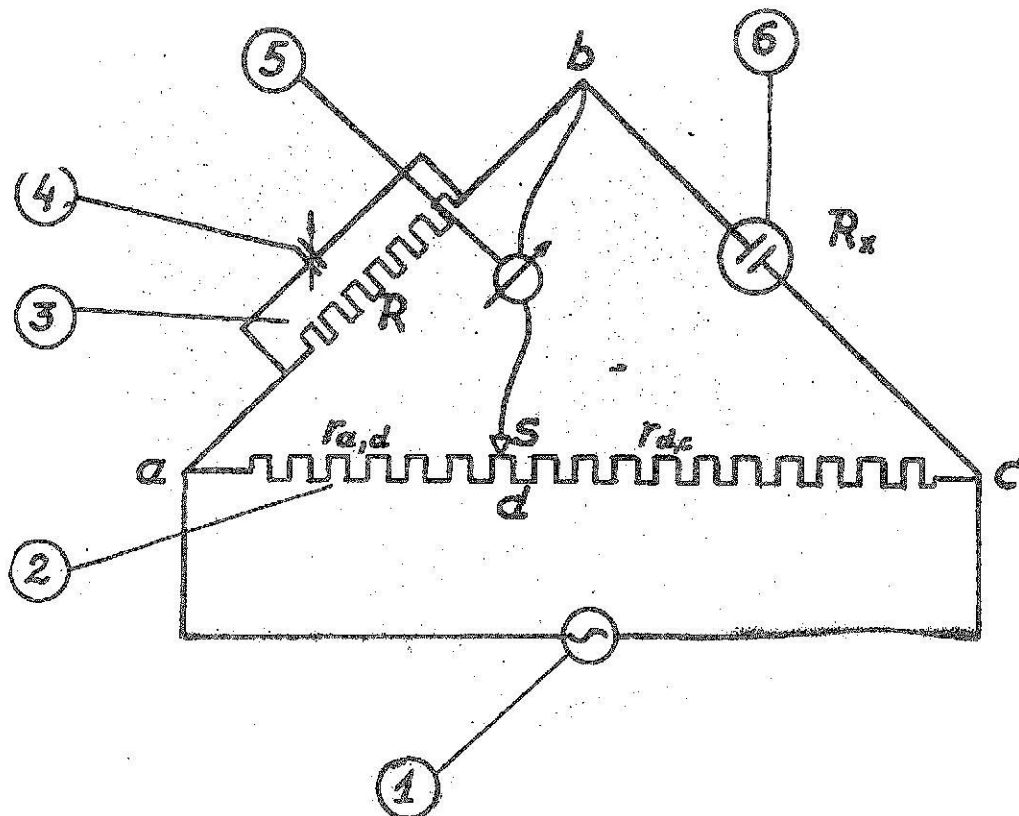
Cel ćwiczenia

1. Wyznaczenie pojemności oporowej naczynka pomiarowego.
2. Wyznaczenie przewodnictwa właściwego roztworów: ZnSO_4 lub CuSO_4 , H_2SO_4 oraz CH_3COOH o różnych stężeniach. Sporządzenie w oparciu o uzyskane wyniki (uzupełnione danymi tabelarycznymi) wykresów: $k = f(c)$, $\lambda = f(v)$ oraz $\alpha = f(c)$.
3. Wyznaczenie, w oparciu o pomiar przewodnictwa oraz dane tabelaryczne, stężenia roztworu ZnCl_2 .
4. Wyznaczenie stężeń na drodze miareczkowania konduktometrycznego:
mocnego kwasu - mocną zasadą,
słabego kwasu - mocną zasadą,
azotanu srebra - chlorkiem potasu,
Oznaczenie stężenia ZnSO_4 , w roztworze zawierającym równocześnie ZnCl_2 , na drodze miareczkowania roztworem chlorku baru.

Wykonanie pomiarów i opracowanie wyników

Ideowy schemat układu służącego do pomiaru przewodnictwa pokazano na rysunku 15.1.

Zastosowanie w pomiarze prądu zmiennego jest konieczne celem uniknięcia elektrolizy i związanego z tym pojawienia się oporów polaryzacyjnych w układzie.



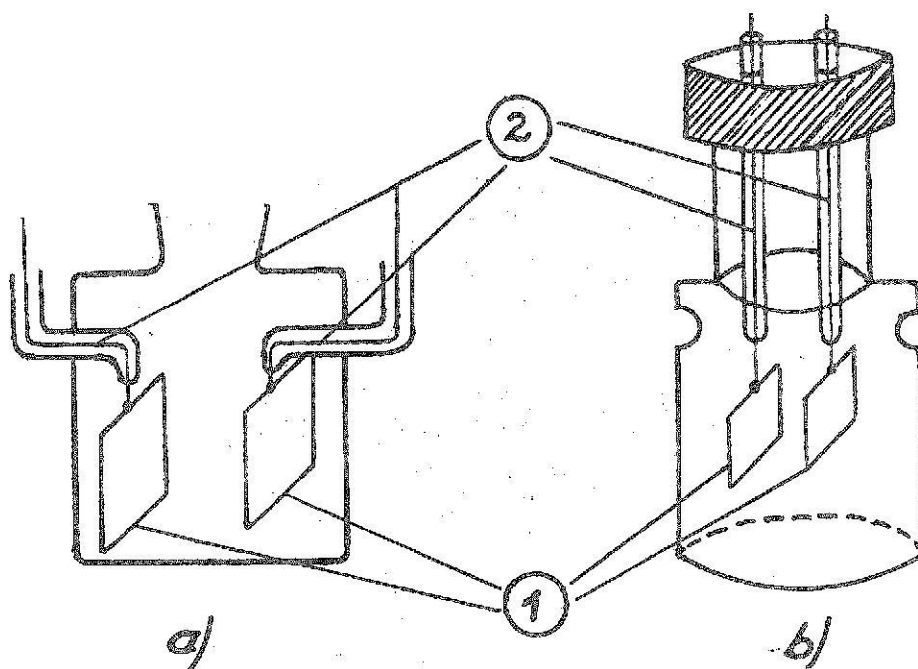
Rys. 15.1. Ideowy schemat układu do pomiaru przewodnictwa: 1 - źródło prądu zmiennego wysokiej częstotliwości zazwyczaj 1000 Hz; 2 - opornica o znanym oporze $r_{a,d}$; 3 - opornica o znanym oporze R ; 4 - kondensator o zmiennej pojemności, służący do kompensowania oporu pojemnościowego naczynka pomiarowego; 5 - wskaźnik przepływu prądu w odgałęzieniu b,d (stosuje się zazwyczaj w tego typu układach, oscyloskop lub słuchawkę telefoniczną); 6 - naczynko pomiarowe napełnione badanym elektrolitem

Pomiar oporu polega na znalezieniu takiego położenia suwaka s oraz takiej pojemności kondensatora, którym odpowiada brak przepływu prądu lub minimum natężenia prądu w odgałęzieniu b, d *. Łatwo można wykazać, że spełniony jest wówczas warunek:

$$\frac{R}{r_{a,d}} = \frac{R_x}{r_{d,c}}, \quad \text{stąd zaś} \quad R_x = R \frac{r_{d,c}}{r_{a,d}} \quad (5)$$

Często zastępuje się opornicę suwakową r_{ac} przez dwie, połączone szeregowo opornice dekadowe, pomiędzy które włącza się końcówkę "d" przewodu prowadzącego do wskaźnika prądu. W trakcie pomiaru zmienia się wartości włączanych na opornicach oporów r_{ad} i r_{dc} , zachowując dla wygody obliczeń, stałość ich sumy ($r_{ad} + r_{dc} = \text{const.}$)

* Pomiar można wykonać przy dowolnej wartości oporu wzorcowego R . Ze względu na dokładność pomiaru należy jednak dobrać R tak, aby $r_{d,c} : r_{a,d}$ było zbliżone do jedności w granicach 0,5 : 2,0.



Rys. 15.2. Naczynka do pomiarów konduktemetrycznych: 1 - elektrody platynowe, 2 - doprowadzenia prądu

Na rysunku 15.2 pokazano przykładowo najprostsze typy naczynek pomiarowych.

1. Wyznaczenie pojemności oporowej naczynka

Jak wynika z równania (1), znalezienie wartości przewodnictwa właściwego k w oparciu o zmierzoną wartość oporu R , jest możliwe jedynie wówczas, gdy znany jest stosunek przekroju przewodzącego słupa cieczy do jego długości q/l . Geometryczny pomiar tych wielkości jest niecelowy, w pierwszym rzędzie ze względu na krzywoliniowy przebieg linii prądowych. Z tego względu charakterystyczną dla danego naczynka wartość q/l tak zwaną pojemność oporową naczynka wyznacza się, mierząc opór R naczynka napełnionego elektrolitem o znanym przewodnictwie właściwym k .

Naczynko pomiarowe napełnia się 0,1 n roztworem KCl lub w przypadku naczynka pokazanego na rysunku 15.2b zanurza się je w tym roztworze i mierzy opór elektrolitu kilkakrotnie, przy różnych wartościach oporu R (zmiana w zakresie do około 20%). Posługując się zmierzonymi wartościami oraz danymi zawartymi w tabeli 15.I należy wyliczyć średnią wartość pojemności oporowej naczynka.

Zależność przewodnictwa 0,1 n KCl od temperatury^a

| | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temperatura [°C] | 10 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Przewodnictwo właściwe k [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] | 0,00933 | 0,01048 | 0,01072 | 0,01095 | 0,01119 |
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| | 0,01143 | 0,01167 | 0,01191 | 0,01215 | 0,01239 |
| | 24 | 25 | | | |
| | 0,01264 | 0,01288 | | | |

^aKalendarz Chemiczny, PWT, W-wa 1954

2. Wyznaczanie przewodnictwa roztworów: CuSO_4 lub ZnSO_4 ; H_2SO_4 ; CH_3COOH o różnych stężeniach

Naczynko pomiarowe napełnia się badanym roztworem i mierzy opór układu. Następnie rozcieńcza się roztwór pięciokrotnie (pipetuje się 20 ml do kolby miarowej na 100 ml i dopełnia wodą do kreski), przemywa naczynko nowym roztworem i powtarza się pomiar. Ponownie rozcieńcza się roztwór itd. Wyniki pomiarów oraz rezultaty ich przeliczeń należy zanotować według schematu tabelki 15.II.

Posługując się danymi tabeli 15.II należy sporządzić wykresy: zależności przewodnictwa właściwego od stężenia*, przewodnictwa równoważnikowego jako funkcji rozcieńczenia oraz wartości ilorazu λ/λ_0 jako funkcji rozcieńczenia.

*Sporządzając ten wykres należy uzupełnić dane pomiarowe podanymi w tabeli 15.III wartościami przewodnictwa właściwego roztworów o wyższych niż badane stężeniach.

Tabela 15.II

Wyniki pomiarów przewodnictwa właściwego roztworów CuSO_4 , ZnSO_4 , H_2SO_4 oraz CH_3COOH ; pojemność oporowa naczynka $q/l = [\text{cm}]$, $t^{04} = [^{\circ}\text{C}]$

| Elektrolit | Stężenie c [grówn/l] | Zmierzony opór [Ω] | | | | Przewod- nictwo właściwe λ^k [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] | Przew. molowe λ^a [$\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$] | $\frac{\lambda}{\lambda_0}$ |
|---|---------------------------------------|-----------------------------|----------|---|-------|--|--|-----------------------------|
| | | r_{ad} | r_{dc} | R | R_x | | | |
| KCl | 0,1 | | | | | b^c | | |
| CuSO_4 lub ZnSO_4 | 1,0 0,2 0,04 0,008 0,0016 | | | | | | | |
| H_2SO_4 | 1,0 0,2 0,04 0,008 0,0016 | | | | | | | |
| CH_3COOH | 1,0 0,2 0,04 0,008 0,0016 | | | | | | | |

^a Wartości λ_0 wynoszą odpowiednio: dla CuSO_4 227,2; dla ZnSO_4 226,6; H_2SO_4 766,6 i dla CH_3COOH 349,9 [$\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$].

^b Należy tu wstawić odpowiednią wartość wziętą z tabeli 15.I i posługując się danymi wyliczyć pojemność oporową naczynka.

3. Wyznaczanie stężenia roztworu $ZnCl_2$ na drodze pomiaru przewodnictwa właściwego

W omówiony wyżej sposób wyznacza się przewodnictwo właściwe otrzymanego roztworu chlorku cynku. Posługując się krzywą $k_{ZnCl_2} = f(c_{ZnCl_2})$, sporządzoną na podstawie danych tabeli 15.III, należy określić stężenie roztworu. W przypadku, gdyby wyznaczonej wartości k odpowiadały dwie różne wartości stężenia, należy rozcieńczyć roztwór i ponownie wyznaczyć jego przewodnictwo. Kierunek zmiany mierzonej wartości (wzrost lub spadek) wskaże, które z możliwych stężeń wchodzi w grę.

4. Miareczkowanie konduktometryczne

Mocny kwas - mocna zasada

Wkłada się naczynko pomiarowe (patrz rys. 15.2b) do zlewki na 50 ml, do której pipetuje się 5 ml około 0,1 n kwasu solnego (siarkowego, azotowego) i dodaje wody destylowanej tak, aby elektrody były całkowicie zanurzone w roztworze. Wyznacza się przewodnictwo właściwe roztworu. Następnie dodaje się z biurety 0,5 ml 0,1 n roztworu NaOH o znanym mianie, miesza się roztwór i ponawia się pomiar. Operacje te powtarza się tak długo aż, po początkowym spadku przewodnictwa, uzyska się kilka kolejnych wartości rosnących. Wyniki notuje się, podobnie jak i w przypadku omawianych niżej miareczkowań, według schematu tabeli 15.IV.

Słaby kwas - mocna zasada

Postępuje się jak wyżej miareczkując roztwór kwasu octowego mianowanym 0,1 n ługiem sodowym. Pomiar prowadzi się aż do momentu, gdy przewodnictwo właściwe roztworu zacznie silnie wzrastać.

Azotan srebra-chlorek potasu

Odmierzone pipetą 5 ml około 0,05 n $AgNO_3$ rozcieńcza się wodą tak, aby uzyskać przykrycie elektrod, po czym miareczkuje się 0,1 n roztworem KCl o znanym mianie aż do momentu, gdy przewodnictwo zacznie wyraźnie wzrastać.

Tabela 15.III

Przewodnictwo właściwe roztworów elektrolitów w $t^{\circ} = 18^{\circ}\text{C}$

| ZnSO ₄ | | CuSO ₄ | | H ₂ SO ₄ | | CH ₃ COOH | | ZnCl ₂ | |
|-------------------|---|-------------------|---|--------------------------------|---|----------------------|---|-------------------|---|
| c [grówn./l] | $k \cdot 10^4$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] | c [grówn./l] | $k \cdot 10^4$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] | c [grówn./l] | $k \cdot 10^4$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] | c [grówn./l] | $k \cdot 10^4$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] | c [grówn./l] | $k \cdot 10^4$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] |
| 0,551 | 191 | 0,658 | 189 | 1,053 | 2085 | 0,838 | 12,25 | 0,0005 | 0,508 |
| 1,371 | 321 | 1,387 | 320 | 2,176 | 3915 | 1,688 | 15,26 | 0,0010 | 1,07 |
| 2,169 | 415 | 2,194 | 421 | 4,655 | 6527 | 2,457 | 16,19 | 0,0050 | 5,08 |
| 4,040 | 480 | | | 10,649 | 6800 | 3,417 | 16,05 | 0,0100 | 9,8 |
| 5,124 | 444 | | | 14,258 | 5405 | 5,194 | 14,01 | 0,050 | 43,5 |
| | | | | 18,375 | 3726 | 6,994 | 10,81 | 0,100 | 82,0 |
| | | | | 28,25 | 1105 | 8,829 | 7,40 | 0,500 | 325 |
| | | | | | | 10,66 | 4,56 | 1,000 | 550 |
| | | | | | | 13,36 | 1,46 | 1,606 | 727 |
| | | | | | | 17,41 | 0,0004 | 3,493 | 912 |
| | | | | | | | | 5,720 | 926 |
| | | | | | | | | 8,353 | 845 |
| | | | | | | | | 15,37 | 369 |

J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin 1943.

T a b e l a 15.IV

Wyniki miareczkowań konduktometrycznych
 Pojemność oporowa naczynka $q/l = [cm]$

Roztwór miareczkowany: HCl ; ilość ml roztworu miareczkowanego:
 ; wyliczone na podstawie miareczkowania konduktometrycznego
 stężenia c_{HCl}

| Roztwór miareczkujący 0,1n NaOH ml | o p ó r y $[\Omega]$ | | | przew. własc. $[S^1 cm^{-1}]$ |
|--|----------------------|----------|-------|----------------------------------|
| | R | R_{ad} | R_x | |
| 0 | | | | |
| 0,5 | | | | |
| 1,0 | | | | |
| 2,0 | | | | |
| itd. | | | | |

Sporządzić podobne tabele do zapisu wyników kolejnych pomiarów!

miareczkowanie CH_3COOH roztworem 0,1 n NaOH;

miareczkowanie $AgNO_3$ 0,1 n roztworem KCl;

miareczkowanie $ZnCl_2 + ZnSO_4$ 0,1 n roztworem $BaCl_2$.

Oznaczenie stężenia siarczanu cynku w roztworze zawierającym równocześnie $ZnSO_4$ oraz $ZnCl_2$, na drodze miareczkowania konduktometrycznego roztworem chlorku baru.

Do zlewki na 50 ml pipetuje się 10 ml roztworu, zawierającego równocześnie chlorek i siarczan cynku, 0,1 n względem jonów cynku. Roztwór rozcieńcza się wodą tak, aby przykryć elektrody w naczynku pomiarowym. Miareczkuje się w opisany wyżej sposób 0,1 n roztworem $BaCl_2$.

Na podstawie zebranych w tabeli 15.IV danych pomiarowych oraz wyników przeliczeń sporządza się wykresy zależności: przewodnictwo właściwe miareczkowanych roztworów jako funkcja ilości mililitrów roztworów miareczkujących. Wykresy te są podstawą wyznaczenia tak zwanych punktów zmiareczkowania, to jest ilości ml roztworu miareczkującego, odpowiadającej stechiometrycznie ilości substancji miareczkowanej. Znając te wielkości oraz miana roztworów miareczkujących, należy wyliczyć stężenia roztworów miareczkowanych.

Znaczenie praktyczne

Przewodnictwo elektrolitu jest ważnym czynnikiem ekonomicznym procesów elektrolizy przemysłowej. Im wyższe jest przewodnictwo właściwe, tym niższe napięcie można stosować dla uzyskania określonego natężenia prądu, a tym samym tym niższe jest zużycie energii elektrycznej. Z tego względu w praktyce przemysłowej dodaje się często do kąpieli elektrolitycznych substancji, nie biorących udziału w procesach elektrodowych, lecz zwiększających przewodnictwo kąpieli. Przykładem tego jest stosowanie dodatku kwasu siarkowego w procesie elektrorafinacji miedzi lub do roztworu stosowanego w hydrometalurgii cynku, dodatek soli takich, jak na przykład chlorek sodu, siarczan sodu, chlorek wapnia itp., do kąpieli służących do nakładania powłok galwanicznych Ni, Zn, Fe itp. Zwiększenie przewodnictwa kąpieli można również uzyskać przez podwyższenie temperatury - na przykład elektrorafinację miedzi prowadzi się z tego względu w temperaturach około $50^{\circ}C$.

Przewodnictwo elektryczne posiada znaczny wpływ na szybkość korozji elektrochemicznej. Duże przewodnictwo ośrodka (roztwory przemy-