

(Ćwiczenie nr 6)

Przewodnictwo roztworów elektrolitów

Wstęp

Wg drugiego prawa Ohma, opór R przewodnika o stałym przekroju A jest wprost proporcjonalny do jego długości l , zaś odwrotnie proporcjonalny do pola przekroju A . Zależność można wyrazić wzorem:

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

Stała proporcjonalności ρ charakterystyczna dla danego rodzaju przewodnika zwana jest **oporem właściwym** lub rezystywnością. Wyraża się ją w jednostkach: $\Omega \cdot m$ lub $\Omega \cdot cm$. Odwrotność oporu właściwego, $1/\rho$, jest zwana **przewodnictwem właściwym** lub konduktywnością κ , którą określa zależność:

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

Odwrotność oporu $1/R$ jest więc **przewodnictwem**:

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

Wstawiając wyrażenia (1) i (2) do równania (3) można otrzymać zależność na przewodnictwo w postaci:

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

G określa przewodnictwo bloku roztworu o boku 1 m (lub 1 cm).

Przewodnictwo elektrolitu wyznacza się poprzez pomiar tej wielkości za pomocą sondy konduktometrycznej podłączonej do konduktometru. Aby wyznaczyć wartość przewodnictwa G , należy zmierzyć przewodnictwo właściwe κ elektrolitu oraz wyznaczyć geometrię przestrzeni pomiędzy elektrodami takiej sondy, tzw. **stałą naczynka** k :

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

Znając wartości κ oraz k , korzystając z zależności (4) wyznaczamy wartość G .

Ponieważ zarówno odległość między elektrodami sondy, jak i pola ich powierzchni są trudne do geometrycznego pomiaru, dlatego stosunek A/l (w m^{-1} lub cm^{-1}) wyznacza się dla danego naczynka elektrolitycznego metodą cechowania. Polega ona na pomiarze G stosując roztwór elektrolitu o znanej wartości przewodnictwa właściwego κ (np. 0,1 mol/dm³ KCl, dla którego κ jest znane – patrz tabela 1).

Miarą zdolności przenoszenia ładunku przez 1 mol (lub gramorównoważnik) substancji rozpuszczonej jest **przewodnictwo molowe** Λ (lub równoważnikowe) elektrolitu

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (6)$$

gdzie: c – stężenie roztworu elektrolitu wyrażone w mol/dm³
lub:

$$\Lambda = \kappa \cdot V \quad (7)$$

gdzie: V – objętość roztworu elektrolitu, w której zawarty jest 1 mol elektrolitu.

Ekstrapolacja wartości Λ do stężenia $c = 0$ daje dla elektrolitów mocnych wartość **granicznego przewodnictwa molowego** Λ^∞ . Wyraża się ono zależnością:

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

Zgodnie z prawem Kohlrauscha wartości Λ^{∞} dla elektrolitów są sumą udziałów jonowych:

$$\Lambda^{\infty} = \Lambda_{+}^{\infty} + \Lambda_{-}^{\infty} \quad (9)$$

Powyższe równanie pozwala wyznaczyć wartość przewodnictwa granicznego dla elektrolitów słabych.

Aby obliczyć np. wartość granicznego przewodnictwa molowego dla kwasu octowego, $\Lambda^{\infty}(\text{HAc})$, można zmierzyć wartości Λ^{∞} dla HCl, NaCl i NaAc a następnie obliczyć szukaną wartość:

$$\Lambda^{\infty}(\text{HAc}) = \Lambda^{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda^{\infty}(\text{NaAc}) - \Lambda^{\infty}(\text{NaCl}) \quad (10)$$

Wartość Λ^{∞} elektrolitu słabego pozwala na oszacowanie wartości stopnia dysocjacji α i stałej dysocjacji K (wykorzystanie prawa rozcieńczeń Ostwalda). Np. dla elektrolitów 1 : 1 wartościowych (zalicza się do nich również kwas octowy) stopień dysocjacji jest równy:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\infty}} \quad (11)$$

natomiast stała równowagi:

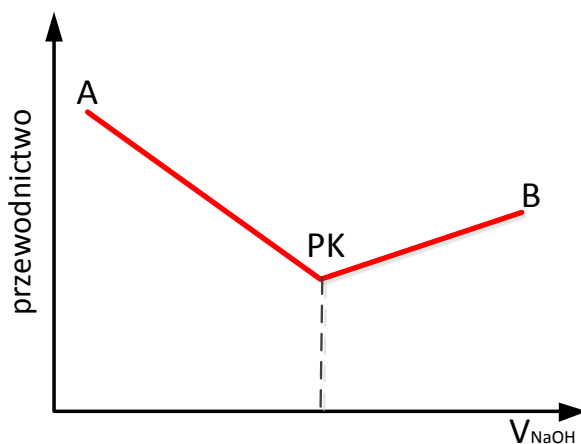
$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (12)$$

Pomiary przewodnictwa właściwego elektrolitów wykorzystuje się w metodzie miareczkowania konduktometrycznego do wyznaczania tzw. punktu końcowego miareczkowania. Metoda polega na śledzeniu zmian przewodnictwa roztworu w trakcie dodawania substancji miareczkującej.

W prostej reakcji miareczkowania kwasu solnego (HCl) zasadą sodową (NaOH) zachodzi reakcja:



W trakcie miareczkowania dodatek każdej porcji zasady powoduje spadek przewodnictwa, ponieważ maleje stężenie jonów wodorowych w roztworze. Wartość przewodnictwa spada aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi, w którym stężenie kwasu będzie równe stężeniu zasady i zostanie osiągnięty punkt końcowy (PK) miareczkowania (rys. 1). Po przekroczeniu tego punktu obserwujemy powolny wzrost przewodnictwa związany z nadmiarem zasady w roztworze.



Rysunek 1. Krzywa miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą.

Cel ćwiczenia:

1. Wyznaczyć doświadczalnie zależność przewodnictwa molowego od stężenia dla elektrolitów mocnych (HCl, NaCl, CH₃COONa) oraz elektrolitów słabych (CH₃COOH).
2. Wykonać miareczkowanie konduktometryczne dla układu mocny kwas (HCl) – mocna zasada (NaOH).
3. Wyznaczyć wartość przewodnictwa granicznego dla kwasu octowego (CH₃COOH)
4. Wyznaczyć wartość stopnia dysocjacji oraz stałej dysocjacji dla kwasu octowego.

Odczynniki:

Roztwory bazowe: 0,1 mol/dm³ HCl
0,1 mol/dm³ NaCl
0,1 mol/dm³ CH₃COONa
0,1 mol/dm³ CH₃COOH

Wykonanie:

1. Sporządzić roztwory elektrolitów w kolejności: CH₃COOH, CH₃COONa, NaCl oraz HCl oraz o stężeniach: 0,0005; 0,001; 0,005; 0,010; 0,015 oraz 0,020 mol/dm³. Roztwory przygotować w kolbach miarowych przez rozcieńczenie odpowiedniej ilości roztworów bazowych w wodzie destylowanej. Dokonać stosownych obliczeń, które należy potem umieścić w sprawozdaniu. Należy zwrócić uwagę na czystość naczyń. Przed przystąpieniem do pomiarów, kolby oraz naczynko pomiarowe powinny być wielokrotnie przepłukane wodą destylowaną.
2. Zmierzyć przewodnictwo właściwe wody destylowanej oraz sporządzonych elektrolitów. Pomiary należy rozpocząć od roztworu najbardziej rozcieńczonego. **Nie przemywać naczynka wodą pomiędzy poszczególnymi pomiarami !**

Stężenie roztworu mol/ dm ³	Przewodnictwo właściwe			
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa	NaCl	HCl
0,0005				
0,001				
0,005				
0,01				
0,015				
0,02				

3. Do naczynka pomiarowego wlać odmierzone pipetą 5 cm³ roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ i dodać wody destylowanej tak, aby elektrody były całkowicie zanurzone w roztworze. Wyznaczyć przewodnictwo właściwe roztworu, a następnie dodać z biurety 0,5 cm³ roztworu NaOH stężeniu 0,1 mol/dm³ i ponownie zmierzyć przewodnictwo właściwe. Czynności te należy powtarzać tak długo, aż po początkowym spadku przewodnictwa, uzyska się kilka kolejnych wartości rosnących.

Opracowanie wyników:

1. Proszę opisać obliczenia, które wykonano, aby otrzymać roztwory o odpowiednich stężeniach.
2. Od wyznaczonych doświadczalnie wartości przewodnictwa właściwego κ roztworów odjąć wartość przewodnictwa właściwego wody (rozpuszczalnika) κ_{H_2O} .
3. Obliczyć przewodnictwo molowe badanych roztworów.
4. Wykreślić zależność przewodnictwa molowego badanych roztworów od $\sqrt{c}$.
5. Wyznaczyć (przez ekstrapolację graficzną) wartość granicznego przewodnictwa molowego dla NaCl, CH₃COONa oraz HCl.
6. Na podstawie prawa Kohlrauscha, wyznaczyć graniczne przewodnictwo molowe dla CH₃COOH.
7. Wyznaczyć stopień i stałą dysocjacji CH₃COOH w badanych roztworach.
8. Wykreślić zależność stopnia dysocjacji CH₃COOH od $\sqrt{c}$ oraz c i opisać zależności.
9. Wykreślić zależność wartości przewodnictwa właściwego od objętości dodanej zasady. Z wykresu wyznaczyć punkt końcowy miareczkowania, a następnie obliczyć stężenie kwasu w badanej próbce.
10. POSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE!

PROSZĘ PAMIĘTAĆ aby

- wszystkie tabele i wykresy były podpisane,
- wszystkie symbole we wzorach były opisane

Literatura:

1. A. Kisz: „Elektrochemia I. Jonika”, WNT, Warszawa 2000.
2. T. Bieszczad, M. Boczar, D. Góralczyk, W. Jarzęba, A. M. Turek: „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej”, UJ, Kraków 2000.
3. A. Bielański: „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN, Warszawa 1997.