###### Konduktometria – przewodnictwo elektrolitów mocnych i słabych

# **Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie granicznego przewodnictwa molowego elektrolitów mocnych (np. HCl, NaCl, CH3COONa) i słabych (CH3COOH) oraz wyznaczenie stałej dysocjacji kwasu octowego na podstawie pomiarów przewodnictwa roztworów tych elektrolitów.

### Wprowadzenie

Konduktometria jest metodą elektroanalityczną opartą na pomiarze przewodnictwa roztworu znajdującego się pomiędzy dwiema elektrodami, do których przyłożony jest prąd zmienny. Przewodnictwo roztworu (G) jest miarą jego zdolności do przewodzenia prądu elektrycznego i wyraża się odwrotnością jego oporu (R), który zgodnie z prawem Ohma opisuje zależność:

**** (1)

gdzie: *ρ* - oporność właściwa [Ω·m], *A* i *l* odpowiednio powierzchnia elektrod oraz odległość między nimi. Skoro jednostką oporu jest om [Ω] to jednostką przewodnictwa jest [Ω-1] zwany simensem [S], a wspomniana wyżej zależność przyjmuje postać:

**** (2)

gdzie κ to przewodnictwo właściwe [S·m-1]. Tak powierzchnia elektrod *A* jak i odległość pomiędzy nimi *l* są trudne w pomiarze bezpośrednim, dlatego często wyznacza się na podstawie pomiarów dla roztworów o znanym przewodnictwie wartość stosunku  zwaną w konduktometrii stałą naczynka elektrolitycznego lub pojemnością oporową naczynka. Przewodnictwo właściwe κ zależy od liczby jonów obecnych w roztworze, a dokładnie zależy od rodzaju elektrolitu jego stężenia oraz temperatury. Dla danej temperatury w zakresie małych stężeń wzrost przewodnictwa właściwego (niemal linowy) jest wynikiem zwiększania się koncentracji jonów. W szerszym zakresie stężeń obserwuje się po początkowym wzroście, spadek przewodnictwa wraz ze wzrostem stężenia roztworu. W roztworach elektrolitów o dużym stężeniu przewodnictwo początkowo rośnie wraz ze wzrostem stężenia, a następnie maleje, co jest efektem wpływu stężenia nie tylko na ilość jonów, ale również na ich ruchliwość. Porównywanie przewodnictwa różnych elektrolitów typu AB umożliwia wielkość zwana przewodnictwem molowym Λm [S·m2·mol-1], i zdefiniowana jako:

**** (3)

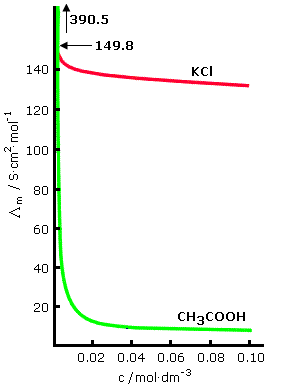
gdzie *c* oznacza stężenie elektrolitu. Z uwagi na fakt, iż stężenie najczęściej wyrażane jest w jednostce mol·dm-3 dla zgodności z układem SI wyrażenie na przewodnictwo molowe przyjmuje postać:

**** (4)

W ogólnym przypadku dla elektrolitów wszystkich typów porównanie przewodności różnych związków można przeprowadzić za pomocą przewodnictwa równoważnikowego:

**** (5)

gdzie n – liczba moli kationów/anionów powstałych podczas dysocjacji jednego mola elektrolitu, a z – ładunek kationów/anionów.

Przewodnictwo molowe jest funkcją stężenia elektrolitów (rysunek) zależność ta odnosi się tak do elektrolitów mocnych (np. HCl, KCl, CH3COONa) jak i słabych (np. CH3COOH). W obu przypadkach dla stężenia zmierzającego do zera osiągana jest wartość przewodnictwa oznaczana jako *Λm0* i określana jako graniczne przewodnictwo molowe.

Dla roztworów elektrolitów mocnych przewodnictwo molowe jedynie nieznacznie maleje ze wzrostem stężenia zgodnie z zależnością (prawo Kohlaruscha):

 (6)

gdzie Λm0 graniczne przewodnictwo molowe, c – stężenie elektrolitu, K – stała uzależniona od stechiometrii oraz typu elektrolitu.

W przypadku elektrolitów słabych związek pomiędzy przewodnictwem molowym a granicznym przewodnictwem molowym można przedstawić zależnością:

 (7)

gdzie α jest stopniem dysocjacji elektrolitu. Uwzględniając zależność pomiędzy stałą dysocjacji (K), stopniem dysocjacji oraz początkowym stężeniem elektrolitu (c0) znaną powszechnie pod nazwą prawa rozcieńczeń Ostwalda:

 (8)

można powyższą zależność przekształcić do postaci umożliwiającej wyznaczenie granicznego przewodnictwa molowego słabych elektrolitów z pomiarów przewodnictwa ich roztworów:

 (9)

gdzie *K* jest stałą dysocjacji słabego elektrolitu (np. dla kwasu octowego K = 1,75·10-5), *c* oznacza natomiast stężenie roztworu elektrolitu.

Graniczne przewodnictwo molowe można również przedstawić zależnością:

 (10)

gdzie i  oznaczają odpowiednio graniczne przewodnictwo molowe kationów i anionów, a ν+ i ν- są współczynnikami stechiometrycznymi we wzorze elektrolitu (np. dla HCl czy CH3COOH ν+=1 i ν-=1, dla ZnCl2 ν+=1 a ν-=2). Powyższa zależność znana jest pod nazwą prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlaruscha umożliwia obliczenie granicznego przewodnictwa molowego tak dla elektrolitów mocnych (wystarczy zsumować wielkości granicznych przewodnictw poszczególnych jonów, uwzględniając stechiometrię związku, korzystając np. z danych literaturowych - w roztworze wodnym w temperaturze 298K wynosi 34,96 mS·m2·mol-1 dla analogicznych warunków  wynosi 7,63 mS·m2·mol-1) jak i słabych np. kwasu octowego.

W celu wyznaczenie granicznego przewodnictwa kwasu octowego należy wyznaczyć (np. z pomiarów przewodnictwa lub wyliczyć na podstawie danych literaturowych) wartość granicznego przewodnictwa molowego dla HCl, NaCl oraz CH3COONa a następnie obliczyć wartość szukanego przewodnictwa granicznego CH3COOH z zależności:

 (11)

##### **Wykonanie ćwiczenia**

1. W kolbach miarowych (50cm3) sporządzić roztwory kwasu octowego zgodnie z przepisem podanym w Tabeli 1.

Tabela 1. Objętości 0.01M kwasu octowego potrzeba do sporządzenia 50cm3 roztworu.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Roztwór 1 | Roztwór 2 | Roztwór 3 | Roztwór 4 | Roztwór 5 | Roztwór 6 |
| Objętość 0.01M CH3COOH [cm3] | 25 | 15 | 10 | 7,5 | 5 | 2,5 |

1. Zmierzyć przewodnictwo roztworów kwasu octowego.
2. W kolbach miarowych (50cm3) sporządzić roztworu kwasu solnego analogicznie do roztworów kwasu octowego sporządzanych zgodnie z Tabelą 1 – do sporządzenie roztworów wykorzystać kwas solny o stężeniu 0.01M.
3. Zmierzyć przewodnictwo roztworów kwasu solnego.
4. Analogicznie do punktu 3 sporządzić roztwory NaCl i/lub HCl i/lub CH3COONa oraz zmierzyć przewodnictwo tych roztworów.

##### **Opracowanie wyników**

1. Obliczyć stężenie kwasu octowego w wyjściowych roztworach.
2. Obliczyć przewodnictwo właściwe κ wiedząc, że stała naczynka konduktometrycznego wynosi 1 cm-1.
3. Obliczyć przewodnictwo molowe roztworów kwasu octowego z zależności:



Λm – przewodnictwo molowe [Ω-1·cm2·mol-1]

κ – przewodnictwo właściwe [Ω-1·cm-1]

c - stężenie molowe kwasu [mol·dm-3]

1. Obliczyć odwrotność przewodnictwa molowego (1/ Λm) oraz iloczyn c·Λm.
2. Wyniki umieścić w tabeli.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Roztwór  CH3COOH | c  [mol·dm-3] | κ  [ Ω-1·cm-1] | Λm  [ Ω-1·cm2·mol-1] | 1/ Λm | c·Λm |
| Roztwór 1 |  |  |  |  |  |
| Roztwór 2 |  |  |  |  |  |
| Roztwór 3 |  |  |  |  |  |
| Roztwór 4 |  |  |  |  |  |
| Roztwór 5 |  |  |  |  |  |
| Roztwór 6 |  |  |  |  |  |

1. Narysować wykres zależności 1/Λm = f(c·Λm) i wyznaczyć wartość granicznego przewodnictwa molowego Λm0 dla kwasu octowego. *Wyjaśnić dlaczego wykres zależności 1/*Λm*= f(c·*Λm*) umożliwia wyznaczenie granicznego przewodnictwa molowego kwasu octowego.*
2. Obliczyć stopień dysocjacji α (korzystając z wartości Λm oraz Λm0) a następnie stałą dysocjacji K dla poszczególnych roztworów kwasu octowego.
3. Wyniki zestawić w tabeli:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Roztwór  CH3COOH | c  [mol·dm-3] | α | K |
| Roztwór 1 |  |  |  |
| Roztwór 2 |  |  |  |
| Roztwór 3 |  |  |  |
| Roztwór 4 |  |  |  |
| Roztwór 5 |  |  |  |
| Roztwór 6 |  |  |  |

1. Obliczyć średnią wartość K oraz porównać ją z wartością tablicową. Obliczyć błąd względny.
2. Obliczyć stężenie kwasu solnego, wartość  w wyjściowych roztworach oraz κ.
3. Obliczyć przewodnictwo molowe roztworów kwasu solnego z zależności analogicznej jak w punkcie 2.
4. Wyniki zastawić w tabeli:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Roztwór  HCl | c  [mol·dm-3] |  | κ  [ Ω-1·cm-1] | Λm  [ Ω-1·cm2·mol-1] |
| Roztwór 1 |  |  |  |  |
| Roztwór 2 |  |  |  |  |
| Roztwór 3 |  |  |  |  |
| Roztwór 4 |  |  |  |  |
| Roztwór 5 |  |  |  |  |
| Roztwór 6 |  |  |  |  |

1. Czynności z punktów 9-11 przeprowadzić dla roztworów NaCl i/lub CH3COONa.
2. Sporządzić wykres zależności Λm = f() dla roztworów mocnych elektrolitów. Na podstawie wykresów wyznaczyć graniczne przewodnictwo molowe dla HCl, NaCl i CH3COONa. *Wyjaśnić dlaczego wykres zależności* Λm*= f() umożliwia wyznaczenie granicznego przewodnictwa molowego podanych elektrolitów.*
3. Porównać wyznaczone wartości granicznego przewodnictwa molowego dla HCl, NaCl i CH3COONa z wartościami teoretycznymi. Obliczyć błąd względny.
4. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników i wyciągnąć wnioski.

**Zagadnienia do opracowania**

1. Podział elektrolitów, definicja stopnia i stałej dysocjacji, prawo rozcieńczeń Ostwalda.
2. Przewodnictwo elektrolitów – przewodnictwo właściwe, przewodnictwo molowe, przewodnictwo równoważnikowe oraz graniczne przewodnictwo molowe i równoważnikowe, prawo Kohlrausch'a.
3. Wpływ temperatury, stężenia i rodzaju elektrolitu na przewodnictwo.
4. Konduktometria – zasada metody, budowa naczyńka konduktometrycznego, stała naczyńka i sposób jej wyznaczania.

**Literatura**

Dowolny podręcznik do chemii fizycznej.