

Zależność przewodnictwa od stężenia

Podział przewodników na elektronowe (metaliczne) oraz jonowe (elektrolityczne) wynika z różnego rodzaju nośnika przy przepływie prądu przez ośrodek. Do grupy przewodników jonowych (ładunek jest przenoszony przez jony) należą sole w stanie stałym lub stopionym oraz roztwory soli, kwasów i zasad, natomiast do grupy przewodników elektronowych (ładunek jest przenoszony przez elektrony) należą przede wszystkim metale i ich stopy w stanie stałym i ciekłym.

Zdolność materiału przewodnika do przewodzenia prądu elektrycznego charakteryzuje opór właściwy, określony równaniem wynikającym z drugiego prawa Ohma

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

gdzie: R - opór przewodnika

l - długość przewodnika

S - powierzchnia przekroju poprzecznego

Elektrolityczne przewodniki prądu najczęściej charakteryzuje się **przewodnictwem właściwym**

(κ), równym odwrotności oporu właściwego

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (2)$$

Przyjmując, że $R = U/I$, gdzie U jest napięciem a I natężeniem prądu, oraz uwzględniając, że $U/l = E$ (natężenie pola elektrycznego), natomiast $I/S = i$ (gęstość prądu), otrzymujemy

$$\kappa = \frac{i}{E} \quad (3)$$

Najczęściej stosowaną w elektrochemii jednostką przewodnictwa właściwego jest $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ lub $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (w układzie SI - $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ lub $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), przy czym S (simens) jest jednostką przewodnictwa (L), zdefiniowanego jako odwrotność oporu ($L = R^{-1}$).

Pomiar przewodnictwa roztworu elektrolitu polega na wyznaczeniu jego oporu przy pomocy mostka Wheatstone'a - Kohlrauscha. Różni się on od zwykłego mostka Wheatstone'a, stosowanego do pomiarów siły elektromotorycznej ogniw tym, że źródło zasilania stanowi

generator symetrycznego prądu zmiennego o wysokiej częstotliwości (około 1000 Hz). Dzięki temu unika się zachodzenia procesu elektrolizy oraz polaryzacji elektrod i związanych z nimi zjawisk, uniemożliwiających poprawny pomiar oporu. Zastosowanie prądu zmiennego wymusza dołączenie, równolegle do oporu kalibracyjnego, pojemności kalibracyjnej (kondensator o zmiennej pojemności), umożliwiającej zrównoważenie impedancji naczynka elektrolitycznego do pomiaru przewodnictwa jak również, zastosowanie w miejsce galwanometru prądu stałego fazoczułego wskaźnika zera. W przyrządach do pomiaru przewodnictwa roztworów (konduktometrach) stosuje się mostki pomiarowe automatyczne, w których doprowadzenie mostka do stanu równowagi następuje samoczynnie.

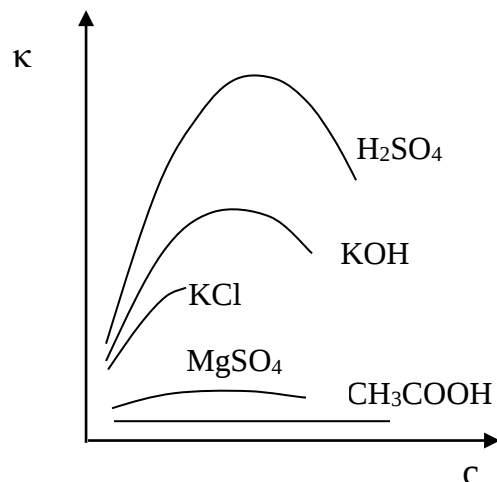
Naczynka do pomiaru przewodnictwa mogą mieć różny kształt, ale muszą zapewniać możliwie najmniejszą pojemność elektryczną układu i zachowywać ściśle określone warunki geometryczne (równoległości powierzchni elektrod, określony i jednolity przekrój poprzeczny słupka elektrolitu). Praktycznie niemożliwa jest konstrukcja dwóch identycznych naczynek i dlatego pomiary przewodnictwa mają charakter porównawczy. Każde naczynko charakteryzuje się ściśle określoną wartością stosunku $l/S = k$, nazywaną **stałą naczynka** lub jego **pojemnością oporową**, którą wyznacza się z równania

$$k = \kappa_{wz} \cdot R_{wz} \quad (4)$$

mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym o dokładnie znanym przewodnictwie właściwym, wyznaczonym drogą pomiarów bezpośrednich (są to zwykle roztwory KCl lub H_2SO_4). Znając stałą naczynka i mierząc przewodnictwo roztworu badanego, można obliczyć jego przewodnictwo właściwe ze wzoru

$$\kappa_x = k \cdot R_x^{-1} = k \cdot L_x \quad (5)$$

W większości przypadków, krzywe zależności przewodnictwa od stężenia wykazują charakterystyczny przebieg przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1. Zależność przewodnictwa właściwego elektrolitów od ich stężenia w roztworze

W zakresie niskich stężeń elektrolitu wzrost przewodnictwa właściwego ze stężeniem jest wynikiem wzrostu liczby jonów w jednostce objętości roztworu. W zakresie wyższych stężeń zaczynają dominować czynniki prowadzące do obniżania przewodnictwa ze wzrostem stężenia. Należą do nich przede wszystkim wzrastające oddziaływania międzyjonowe (efekt elektroforetyczny i relaksacyjny), powodujące zmniejszenie ruchliwości jonów oraz malejący ze wzrostem stężenia stopień dysocjacji.

W sposób bardziej bezpośredni związane jest ze zmianami zachodzącymi w roztworach elektrolitów **przewodnictwo molowe lub równoważnikowe**, zdefiniowane równaniem

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

Przewodnictwo molowe odnosi się do przewodnictwa roztworu, którego stężenie wyrażone jest w $\text{molach} \cdot \text{dm}^{-3}$, natomiast w przypadku przewodnictwa równoważnikowego stężenie wyrażone jest w $\text{valach} \cdot \text{dm}^{-3}$. Związek między przewodnictwem równoważnikowym (Λ) a przewodnictwem molowym (Λ_{mol}) przedstawia równanie

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{\text{mol}}}{z_+ \nu_+} = \frac{\Lambda_{\text{mol}}}{|z_-| \nu_-} \quad (7)$$

gdzie: z_+, z_- - wartościowości jonów,

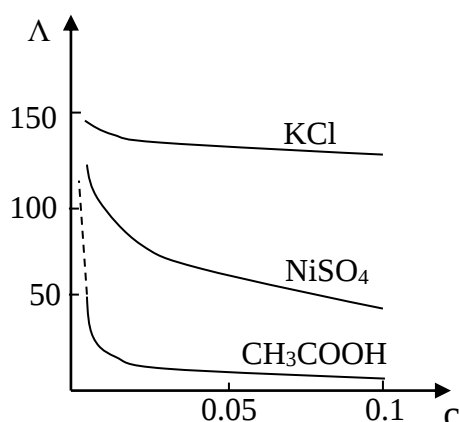
ν_+, ν_- - liczba jonów na jaką dysocjuje elektrolit.

Dla elektrolitów 1-1 wartościowych przewodnictwo równoważnikowe jest równe przewodnictwu molowemu. Jednostką podstawową przewodnictwa molowego jest

$\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, a przewodnictwa równoważnikowego $\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot val^{-1}$, czemu odpowiada wyrażanie κ w $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, a stężenia c odpowiednio w $mol \cdot m^{-3}$ lub $val \cdot m^{-3}$. Często stosowaną w praktyce jednostką przewodnictwa molowego i równoważnikowego jest $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ i $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Jeżeli jednocześnie κ wyraża się w $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, a stężenie w $mol \cdot dm^{-3}$ lub $val \cdot dm^{-3}$, to równanie (6) należy zapisać w postaci

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c} \quad (8)$$

Biorąc pod uwagę zależność przewodnictwa od stężenia, wszystkie elektrolity można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią elektrolity, których przewodnictwo równoważnikowe szybko spada ze wzrostem stężenia (elektrolity słabe), natomiast w drugiej grupie obserwuje się znacznie mniejszy wpływ stężenia na zmiany przewodnictwa równoważnikowego (elektrolity mocne). Zmiany przewodnictwa równoważnikowego w zależności od stężenia, przedstawiono dla trzech wybranych elektrolitów na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów od ich stężenia w roztworach wodnych

W roztworze o nieskończenie dużym rozcieńczeniu Λ osiąga wartość graniczną Λ_0 (tzw. **graniczne przewodnictwo równoważnikowe**). Jest to przewodnictwo roztworu zawierającego 1 val jonów w tak dużym rozcieńczeniu, że nie występują żadne oddziaływania między jonami. Λ_0 jest sumą granicznych przewodnictw jonowych kationu i anionu, co świadczy o tym, że jony

w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wędrują w sposób niezależny. Jest to tzw. **prawo niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha**.

Dla elektrolitów mocnych Kohlrausch ustalił empiryczną zależność przewodnictwa równoważnikowego od pierwiastka kwadratowego stężenia

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \cdot \sqrt{c} \quad (9)$$

gdzie: Λ_0 (graniczne przewodnictwo równoważnikowe) i a są stałymi doświadczalnymi.

Ta prostoliniowa zależność jest spełniana w obszarze niskich stężeń i umożliwia wyznaczanie granicznego przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów mocnych na drodze ekstrapolacji.

Onsager wyprowadził podobne równanie zakładając, że jony w polu elektrycznym poruszają się z jednostajną szybkością, będącą wynikiem równowagi sił zewnętrznego pola elektrycznego i sił hamujących, na które składają się: siła tarcia, siła efektu elektroforetycznego i siła efektu relaksacyjnego:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{2,8 \cdot 10^6 |z_+ \cdot z_-| q}{(\varepsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \Lambda_0 + \frac{41,25(|z_+| + |z_-|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \times \left(\frac{|z_+| + |z_-|}{2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{I} \quad (10)$$

lub w postaci uproszczonej

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B\Lambda_0 + A)\sqrt{I} \quad (11)$$

gdzie: ε - przenikalność dielektryczna,

T - temperatura w K,

η - lepkość rozpuszczalnika,

z_+, z_- - ładunek kationu i anionu,

I - siła jonowa roztworu,

$$q = \frac{|z_+ \cdot z_-| (\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(|z_+| + |z_-|) (|z_+| \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0)}$$

Występujące w równaniu (10), nazywanym **równaniem Debye'a-Hückela-Onsagera**, współczynniki liczbowe, wynikają z wartości liczbowych stałych uniwersalnych ε_0, R, N_A . Dla elektrolitu 1-1 wartościowego ($|z_+| = |z_-| = 1$ i $q = 0,5$), w roztworze wodnym ($\varepsilon = 80$, $\eta = 0,0089$ puaza) w temperaturze 298 K stała A ma wartość 60,165, a stała $B = 0,23$, natomiast siła jonowa roztworu jest równa jego stężeniu. Po podstawieniu tych wartości do równania (11) otrzymamy

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0,23\Lambda_0 + 60,65)\sqrt{c} \quad (12)$$

Równanie Debye'a-Hückela-Onsagera jest równaniem granicznym, mającym zastosowanie dla stężeń roztworów wodnych mniejszych od 0,001 M. Shedlovsky zauważył, że dla wyższych stężeń elektrolitu Λ_0 nie jest stałe, lecz zmienia się prawie liniowo ze stężeniem

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^{Sh} + Cc \quad (13)$$

Wykres zależności wartości Λ_0 obliczonych z równania (11) od stężenia c daje po ekstrapolacji do $c = 0$ wartość granicznego przewodnictwa równoważnikowego Λ_0^{Sh} . Wartość tą definiuje empiryczny wzór Shedlovsky 'ego:

$$\Lambda_0^{Sh} = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc \quad (14)$$

w którym C jest stałą empiryczną.

Przekształcając równanie (14), otrzymuje się nową zależność wiążącą przewodnictwo równoważnikowe roztworu z jego stężeniem:

$$\Lambda = \Lambda_0^{Sh} - (A + B\Lambda_0^{Sh})\sqrt{c} + Cc(1 - B\sqrt{c}) \quad (15)$$

W roztworach silnie rozcieńczonych mocnych elektrolitów (warunki odpowiadające roztworom idealnym) Λ ma wartość stałą, równą granicznemu przewodnictwu równoważnikowemu Λ_0 . Wraz ze wzrostem stężenia coraz większego znaczenia nabierają oddziaływania między jonami oraz jonami i rozpuszczalnikiem, prowadzące do odstępstw od zachowania idealnego. Miarą tego może być tzw. **współczynnik przewodnictwa (g)**, zdefiniowany jako stosunek przewodnictw równoważnikowych przy danym stężeniu i rozcieńczeniu nieskończenie wielkim

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = g \quad (16)$$

Jego wartość można określić teoretycznie przez wyznaczenie stosunku przewodnictw z równań (11) lub (12).

Dla wielu silnych elektrolitów, w znacznym zakresie stężeń, istnieje liniowa zależność przewodnictwa równoważnikowego od $\sqrt{c}$. Natomiast słabe elektrolity, np. kwas octowy, nie dają liniowej zależności. Dla tych elektrolitów przewodnictwo równoważnikowe wzrasta gwałtownie, gdy stężenie dąży do zera (krzywa zbliża się asymptotycznie do osi rzędnych, nie przecinając jej).

Zastosowanie równania Debye'a-Hückela-Onsagera do słabych elektrolitów jest możliwe, jeśli będzie ono dotyczyło tylko części zdysocjowanej, którą to część można obliczyć, jeśli znany jest stopień dysocjacji α . Mamy wówczas

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c} \quad (17)$$

gdzie Λ' oznacza przewodnictwo równoważnikowe części zdysocjowanej elektrolitu o stężeniu rzeczywistym równym $\alpha \cdot c$. Zatem przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu słabego, traktowanego jako całość, określone będzie równaniem

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda' = \alpha [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c}] \quad (18)$$

Z równania tego wynika, że **stopień dysocjacji α** jest określony zależnością,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c}} \quad (19)$$

która przechodzi w **równanie Arrheniusa** $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$ wtedy, kiedy $\alpha \rightarrow 0$, tzn. w przypadku elektrolitów bardzo słabych. Stopień dysocjacji wyznacza się z równania (19), obliczając metodą kolejnych przybliżeń poprawną wartość Λ' .

Na przewodnictwo roztworu wpływa też rodzaj rozpuszczalnika poprzez zmiany lepkości roztworu i zmiany promienia jonowego związanej z różną solwatacją cząstek. Jeżeli ze zmianą lepkości nie zmienia się efektywny promień jonów i nie następuje asocjacja jonów wówczas dla takich roztworów spełniona jest **reguła Waldena**

$$\Lambda \cdot \eta = \text{const} \quad (20)$$

Dla roztworów soli, które są mocnymi elektrolitami, można na podstawie bezpośrednich pomiarów przewodnictwa właściwego wyznaczyć ich stężenie. Korzysta się z tej możliwości szczególnie przy oznaczaniu niewielkich ilości elektrolitu w różnych roztworach niewodnych.

Szczególnie przydatną metodą do oznaczania stężeń niektórych substancji, zwłaszcza kwasów i zasad, jest miareczkowanie konduktometryczne, opisane w ćwiczeniu: „**Miareczkowanie konduktometryczne**”.

Z pomiaru przewodnictwa właściwego można wyznaczyć rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych w wodzie. Pomiędzy rozpuszczalnością soli S (lub stężeniem c) wyrażoną w valach (gramorównoważnikach) na dm^3 , dysocjującej według prostego schematu: $MA \rightleftharpoons M^{z+} + A^{z-}$, a przewodnictwem właściwym (κ) soli w roztworze nasyconym i przewodnictwem równoważnikowym (Λ) istnieje prosta zależność

$$S = \frac{1000\kappa}{\Lambda} \quad (21)$$

Nasycony roztwór trudno rozpuszczalnej soli można traktować jako nieskończenie rozcieńczony i przyjąć jego przewodnictwo równoważnikowe za równe przewodnictwu granicznemu Λ_0 , które można obliczyć z granicznych przewodnictw jonowych

$$\Lambda = \Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (22)$$

Oznaczenie rozpuszczalności sprowadza się więc do pomiaru przewodnictwa soli w roztworze nasyconym, które jest równe różnicy przewodnictwa roztworu i rozpuszczalnika

$$L_{\text{soli}} = L_{\text{roztworu}} - L_{\text{wody}} \quad (23)$$

i do przeliczenia tego przewodnictwa na przewodnictwo właściwe κ ($\kappa = k \cdot L$, gdzie k jest stałą naczynka do pomiarów przewodnictwa). Przewodnictwo równoważnikowe Λ badanej soli w temperaturze pomiaru oblicza się z zależności (21), korzystając z danych tablicowych dla przewodnictw jonowych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.

Aparatura

Konduktometr, elektrody i naczynko, szkło laboratoryjne.

Odczynniki

0,01 M KCl, 0,1 M KCl, 0,1 M NaCl, 0,1 M CH₃COOH, woda dwukrotnie destylowana.

Wykonanie ćwiczenia

1. Napełnić naczynko pomiarowe roztworem 0,01 M KCl, którego κ w danej temperaturze jest znane (tabela 1) i zmierzyć jego przewodnictwo L . Pomiaru dokonujemy zgodnie z instrukcją obsługi zastosowanego konduktometru.

Tabela 1. Wartości przewodnictwa właściwego 0,01 M KCl w różnych temperaturach

T [K]	$\kappa [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	T [K]	$\kappa [\Omega^{-1}cm^{-1}]$
273	0,000776	293	0,001278
288	0,001147	294	0,001305
289	0,001173	295	0,001332

290	0,001199	296	0,001359
291	0,001225	297	0,001386
292	0,001251	298	0,001413

2. Wyznaczyć przewodnictwo wody destylowanej używanej do rozcieńczeń.
3. Przygotować 7 dwukrotnych rozcieńczeń roztworów KCl lub NaCl (50 cm³ roztworu + 50 cm³ wody dwukrotnie destylowanej), począwszy od stężenia 0,1 M. Analogicznie przygotować 7 roztworów kwasu octowego.
4. Zmierzyć przewodnictwa obu serii roztworów, rozpoczynając pomiary od roztworów najbardziej rozcieńczonych.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć stałą naczynka.
2. Obliczyć różnice zmierzonych przewodnictw roztworów elektrolitów i wody destylowanej użytej do rozcieńczeń.
3. Obliczyć przewodnictwa właściwe i równoważnikowe badanych roztworów.
4. Narysować wykres zależności przewodnictwa równoważnikowego Λ od $\sqrt{c}$ dla silnego i słabego elektrolitu. Dla silnego elektrolitu wyznaczyć drogą ekstrapolacji wartość Λ_0 oraz współczynnik kierunkowy prostej. Tak wyznaczone Λ_0 porównać z wartością obliczoną z przewodnictw jonowych, a współczynnik kierunkowy z wartością obliczoną z równania (12). Graniczne przewodnictwo równoważnikowe Λ_0 obliczyć z granicznych przewodnictw jonowych, korzystając ze wzoru

$$\lambda_t^0 = \lambda_{25}^0 [1 + \beta(t - 25)]$$

Wartości λ_{25}^0 oraz β podano w tabeli 2.

Tabela 2.

jon	$\lambda_{25}^0 [cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}]$	β
H ⁺	349,7	0,0142
K ⁺	73,5	0,0173
Na ⁺	50,1	0,0208

OH ⁻	198,3	0,0196
CH ₃ COO ⁻	40,9	0,0206
Cl ⁻	76,35	0,0194

5. Drugą wartość granicznego przewodnictwa równoważnikowego KCl lub NaCl wyznaczyć przez wykreślenie ekstrapolacyjnej funkcji Shedlovsky'ego (13) $\frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} = f(c)$ i ekstrapolację do $c = 0$. Porównać obie wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego.

6. Dla mocnego elektrolitu obliczyć współczynniki przewodnictwa $\left(g = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$ każdego roztworu porównując je z wartościami teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania (12).

7. Dla słabego elektrolitu obliczyć graniczne przewodnictwo równoważnikowe z granicznych przewodnictw jonowych.

8. Obliczyć stopień dysocjacji dla każdego z 7 rozcieńczeń słabego elektrolitu i wykreślić go w funkcji stężenia. Do obliczenia stopnia dysocjacji zastosować metodę kolejnych przybliżeń. W tym celu wyrażenie na Λ' z równania (19) można zapisać w postaci

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{\frac{\Lambda}{\Lambda'} \cdot c} \quad (24)$$

Założyć w pierwszym przybliżeniu, że Λ' w wyrażeniu $\sqrt{\frac{\Lambda}{\Lambda'} \cdot c}$ jest równe Λ_0 (wartość Λ_0 oblicza się z granicznych przewodnictw jonowych). Podstawiając doświadczalne wartości Λ i stężenia obliczyć Λ' z równania (24). Obliczoną wartość Λ' podstawić do wyrażenia pod pierwiastkiem i obliczyć kolejną wartość równania (24). Obliczenia powtarzać dotąd, dopóki Λ' nie będzie stałe. Wówczas stopień dysocjacji $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'}$.

9. Obliczyć dla wszystkich stężeń stałą dysocjacji kwasu octowego z prawa rozcieńczeń Ostwalda i średnią wartość porównać z wartością tablicową (w temperaturze 25 °C stała dysocjacji ma wartość $1,754 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$).
10. Przeprowadzone obliczenia zebrać w tabelach:

Roztwór KCl, NaCl lub CH₃COOH

Temperatura =

Lp	c [mol dm ⁻³]		$L_r - L_w$ [S]	κ [S cm ⁻¹]	Λ [cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹]	$\frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}}$ [cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹]	g lub α	K_α

Dyskusja wyników

- Wyjaśnić różnice w przebiegu krzywych $\Lambda = f(\sqrt{c})$ dla elektrolitu mocnego i słabego i wynikające stąd konsekwencje odnośnie granicznego przewodnictwa molowego.
- Porównać wyznaczone doświadczalnie graniczne przewodnictwa molowe Λ_0 i Λ_0^{Sh} z wartością obliczoną teoretycznie i wyciągnąć odpowiednie wnioski.
- W oparciu o oddziaływania międzycząsteczkowe wytłumaczyć zmiany współczynnika przewodnictwa ze zmianami stężenia roztworu elektrolitu.
- Wyprowadzić równanie na stałą dysocjacji słabego elektrolitu (prawo rozcieńczeń Ostwalda) i wykazać związek stopnia dysocjacji ze stężeniem elektrolitu (przyjąć równanie dla elektrolitów bardzo słabych, których $\alpha \ll 1$ a wówczas $K = \alpha^2 \cdot c$). Porównać zmiany stopnia dysocjacji uzyskane doświadczalnie ze zmianami przewidywanymi według prawa rozcieńczeń Ostwalda.
- Podać jakie parametry wpływają na stałą dysocjacji i na tej podstawie wytłumaczyć możliwe różnice wartości doświadczalnych stałej od wartości tablicowej.