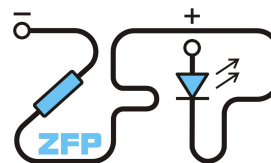


Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

Fyzikální praktikum 2



Úloha č. XXVI

Název úlohy: Elektrická vodivost elektrolytů

Jméno: Ján Kovačovský

Obor: FOF

Datum měření: 18.12. 2019

Datum odevzdání: 2019

Připomínky opravujícího:

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Práce při měření	0-3	
Teoretická část	0-2	
Výsledky a zpracování měření	0-9	
Diskuse výsledků	0-4	
Závěr	0-1	
Použitá literatura	0-1	
Celkem	max. 20	

Posuzoval:

dne:

1 Pracovná úloha

1. Zmerajte mernú elektrickú vodivosť destilovanej vody.
2. Do odmerných baniek 100 ml napipetujte postupne 1, 2, 4, 6, 8 a 10 ml slabého a silného elektrolytu a doplňte banky do 100 ml (spodný meniskus hladiny sa musí prekryvať s ryskou).
3. Zmerajte vodivosť pripravených vzoriek, korigujte ju o vodivosť vody a znázornite graficky.
4. Stanovte molárnu vodivosť týchto vzoriek a znázornite ju graficky ako funkciu \sqrt{c} .
5. Diskutujte rozdiely medzi koncentračnou závislosťou vodivosti a molárnou vodivosťou slabého a silného elektrolytu.
6. Pre silný elektrolyt stanovte lineárnu extrapoláciu pre nekonečné zriedenie (nulovú koncentráciu) Λ_0 .

2 Teória

V elektrolytoch vznikajú disociáciou dva typy nábojov, kladné katióny a záporné anióny so všeobecne odlišným nábojom podľa pôvodne zlúčeniny, z ktorej vznikli. Vznik týchto iónov môžeme vyjadriť vzt'ahom podľa [1]



kde pôvodná molekula obsahuje x kladných katiónov K s nábojom y^+ a y záporných aniónov A s nábojom x^- . Obecne je náboj q nesený iónom daný celočíselným násobkom elementárneho náboja, čo môžeme vyjadriť vzt'ahom [1]

$$q = \pm z \cdot e, \quad (2)$$

kde z je nábojové číslo iónu a $e = -1.602 \cdot 10^{-19}$ C je podľa [2] elementárny náboj. Kvôli veľkému počtu nosičov náboja však zavádzame tzv. Faradajovu konštantu [1]

$$F = e \cdot N_A, \quad (3)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta, číselne podľa [3] $N_A \approx 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Molekuly rozpustenej látky sú v elektrolyte disociované len čiastočne a preto zavádzame stupeň disociácie α , ktorým vyjadrujeme ich mieru disociácie. Stupeň disociácie je definovaný podľa [1] ako podiel počtu disociovaných molekúl n_{dis} k ich celkovému počtu n

$$\alpha = \frac{n_{dis}}{n}. \quad (4)$$

Elektrická vodivosť σ , definovaná ako schopnosť látky viesť elektrický prúd, je podľa [1]

$$i = \sigma \cdot E, \quad (5)$$

kde i predstavuje prúdovú hustotu a E intenzitu elektrického poľa. Pre elektrolyty platí obdobný vzt'ah [1]

$$i = n_{dis} \cdot q \cdot v_D = \alpha \cdot c_M \cdot N_A \cdot z \cdot e \cdot v_D = \alpha \cdot c_M \cdot F \cdot z \cdot v_D, \quad (6)$$

kde v_D je stredná rýchlosť iónov a c_M je ich molárna koncentrácia daná vzt'ahom podľa [1]

$$c_M = \frac{n_i}{V}, \quad (7)$$

kde n_i je počet molov i -tej rozpustenej látky a V je celkový objem roztoku.

Aby platil Ohmov zákon, musí byť v_D priamo úmerné E , preto [1]

$$v_D = \mu \cdot E, \quad (8)$$

kde konštanta úmernosti μ je tzv. pohyblivosť.

Pre elektrickú vodivosť σ teda platí [1]

$$\sigma = \alpha \cdot z \cdot e \cdot c_M \cdot N_A \cdot \mu = \alpha \cdot z \cdot F \cdot c_M \cdot \mu. \quad (9)$$

2.1 Silné elektrolyty

Silné elektrolyty sú charakterizované stupňom disociácie rovným takmer jednej. Konduktivita teda rastie lineárne s molárnou koncentráciou. Definujeme preto molárnu vodivosť ako [1]

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_M} = \alpha \cdot z \cdot e \cdot N_A \cdot \mu = \alpha \cdot z \cdot F \cdot \mu, \quad (10)$$

kde molárna konduktivita Λ je daná súčtom molárnej vodivosti kationov a aniónov podľa [1] ako

$$\Lambda = \Lambda_K + \Lambda_A = F(z_K \cdot \mu_K + z_A \cdot \mu_A). \quad (11)$$

Koncentračná závislosť molárnej vodivosti je obecné rôzna pre silné a slabé elektrolyty. Pre silné elektrolyty platí empirický vzťah [1]

$$\Lambda = \Lambda^0 - k \cdot \sqrt{c_M}, \quad (12)$$

kde Λ^0 je limitná molárna konduktivita pri nekonečnom zriedení¹.

2.2 Slabé elektrolyty

Slabé elektrolyty sú charakterizované nízkym stupňom disociácie, v praxi rádu až 10^{-5} . Tento stupeň disociácie je daný disociačnou konštantou K_D , ktorá môžeme podľa Guldberg-Waagovho zákona vyjadriť ako [1]

$$K_D = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}, \quad (13)$$

kde $[K^+]$, $[A^-]$ a $[KA]$ sú rovnovážne koncentrácie kationov K^+ , aniónov A^- a nedisociovaných molekúl KA . S využitím stupňa disociácie α môžeme vzťah (13) prepísať na [1]

$$K_D = \frac{\alpha \cdot c_M \cdot \alpha \cdot c_M}{(1 - \alpha) \cdot c_M} \approx \alpha^2 \cdot c_M, \quad (14)$$

kde druhá rovnosť je len približná a platí dostatočne presne pre stupeň disociácie, ktorý je výrazne menší ako 1.

Vyjadrením stupňa disociácie α z tejto rovnice získame jeho závislosť na molárnej koncentrácii c_M ako

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c_M}}. \quad (15)$$

Pre slabé elektrolyty teda platí, že s rastúcou koncentráciou klesá stupeň disociácie molekúl a konduktivita rastie nelineárne. Molárna konduktivita pri slabých elektrolytoch výrazne klesá s rastúcou koncentráciou. Tento pokles je daný práve poklesom stupňa disociácie.

¹t.j. pri nulovej koncentrácii

2.3 Spracovanie merania

Chyby merania počítame podľa [4] ako

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_{\text{stat}}^2 + \sigma_{\text{mer}}^2} \quad (16)$$

kde σ_{stat} je štatistická chyba a σ_{mer} je chyba meradla (polovica dieliku na stupnici) pri meraní veličiny v .

Pri výpočte chýb odvodených veličín používame Gaussov vzorec podľa [4]

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2}. \quad (17)$$

kde x_i sú namerané veličiny v jednotlivých meraniach i , n je ich počet a σ je ich rozptyl, dopočítame ostávajúce chyby.

Pri digitálnych prístrojoch počítame chybu spôsobom uvedeným v návode.

Na pipetovanie sme používali digitálnu mikropipetu s presnosťou minimálne² 0.7%. Ako konduktometer sme používali Mettler Toledo s presnosťou 0.5% a odmernú banku s len jednou ryskou na úrovni 100 ml, presnosť ktorej uvažujeme ako 1%.

3 Výsledky merania

Teplota v miestnosti a teda aj roztokov bola $(20.9 \pm 0.3)^\circ\text{C}$. Najskôr sme zmerali elektrickú vodivosť destilovanej vody, ktorú sme neskôr používali na riedenie meraných roztokov HCl a CH_3COOH . Na meranie sme používali konduktometer Mettler Toledo a vždy sme počkali, kým sa hodnota na ňom ustáli. Mernú vodivosť destilovanej vody sme zmerali trikrát, pred meraním HCl sme namerali $1.37 \mu\text{S cm}^{-1}$, pred meraním CH_3COOH $1.35 \mu\text{S cm}^{-1}$ a na konci merania, t.j. po zmeraní CH_3COOH , sme namerali elektrickú vodivosť destilovanej vody ako $1.36 \mu\text{S cm}^{-1}$. Mernú vodivosť destilovanej vody σ_v sme tak určili ako

$$\sigma_v = (1.36 \pm 0.01) \mu\text{S cm}^{-1}.$$

3.1 Silný elektrolyt

Následne sme zmerali elektrickú vodivosť σ_{HCl} elektrolytu HCl a to od najnižšej koncentrácie, aby sme predišli zbytočnej chybe, ktorá by inak vznikla znečistením banky. Odpovedajúce hodnoty molárnej koncentrácie c_M a dopočítané hodnoty molárnej vodivosti Λ_{HCl} . Tieto hodnoty sú uvedené v tabuľke 1 a vynesené do grafu 1, kde chyby jednotlivých veličín sú počítané podľa vyššie uvedeného postupu. Hodnoty v grafe 1 sú preložené lineárnou funkciou tvaru $f(c_M) = a \cdot c_M$, ktorá bola vypočítaná metódou najmenších štvorcov programom GNUPlot.

Tabuľka 1: Nameraná závislosť vodivosti σ HCl na molárnej koncentrácii c_M a dopočítané hodnoty molárnej vodivosti pre HCl

V [ml]	c_M [mol m ⁻³]	σ_{HCl} [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	$\sigma_{\sigma_{\text{HCl}}}$	Λ_{HCl} [mS m ² mol ⁻¹]	$\sigma_{\Lambda_{\text{HCl}}}$
1	0.1	48.9	0.2	48.9	0.9
2	0.2	97.5	0.5	48.8	0.9
4	0.4	196.2	1.0	49.1	0.9
6	0.6	294.0	1.5	49.0	0.9
8	0.8	392.0	2.0	49.0	0.9
10	1.0	470.0	2.4	47.0	1.3

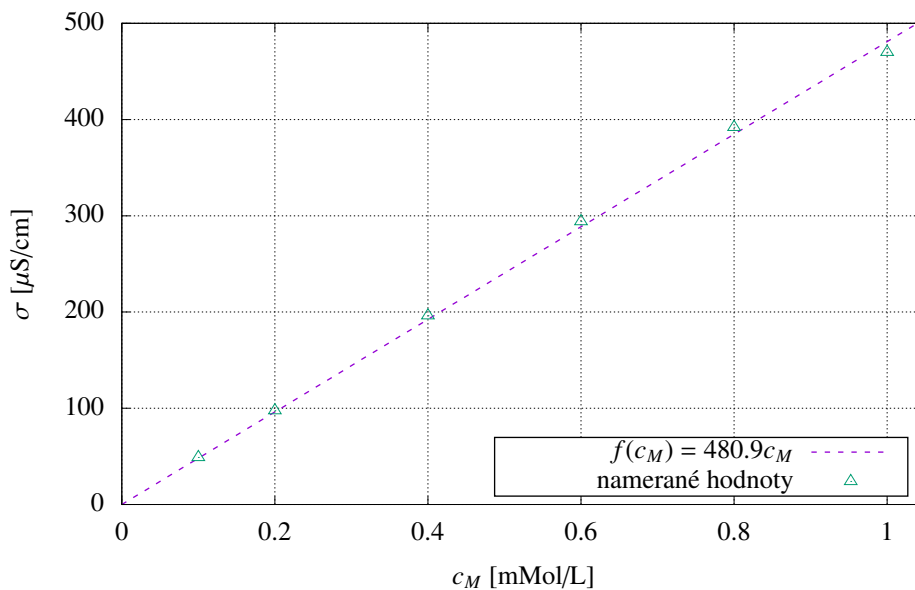
Hodnotu molárnej vodivosti pri nekonečnom zriedení Λ^0 sme určili lineárnou extrapoláciou hodnôt v grafe 2. Zo vzťahu (12) teda dostávame $\Lambda^0 = (49 \pm 1) \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, kde chyba je určená chybou fitu.

²V rozsahu, v ktorom sme mikropipetu používali, t.j. od 1 ml do 10 ml, mala presnosť od 0.7% do 0.5%.

Chybu vypočítanej molárnej vodivosti Λ , sme vypočítali podľa (17) ako

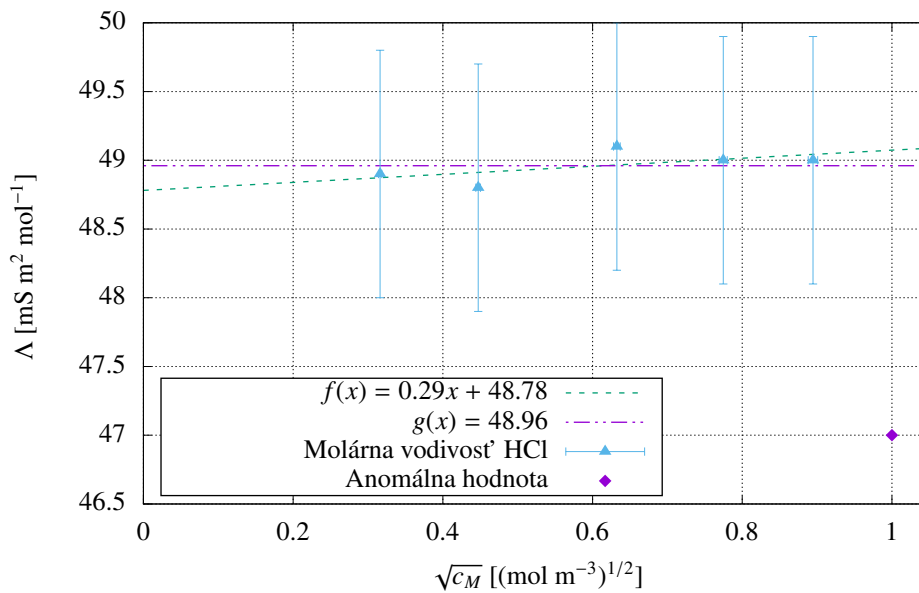
$$\sigma_{\Lambda} = \Lambda \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\sigma}}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{100}}}{V_{100}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2}, \quad (18)$$

kde V je objem elektrolytu vo vode a V_{100} je celkový objem.



Graf 1: Závislosť vodivosti σ HCl na molárnej koncentrácii c_M

Parameter a fitovanej funkcie vypočítaný programom GNUPlot vyšiel ako $a = (480.9 \pm 4.4)$.



Graf 2: Závislosť molárnej vodivosti Λ HCl na druhej odmocnine z molárnej koncentrácie c_M

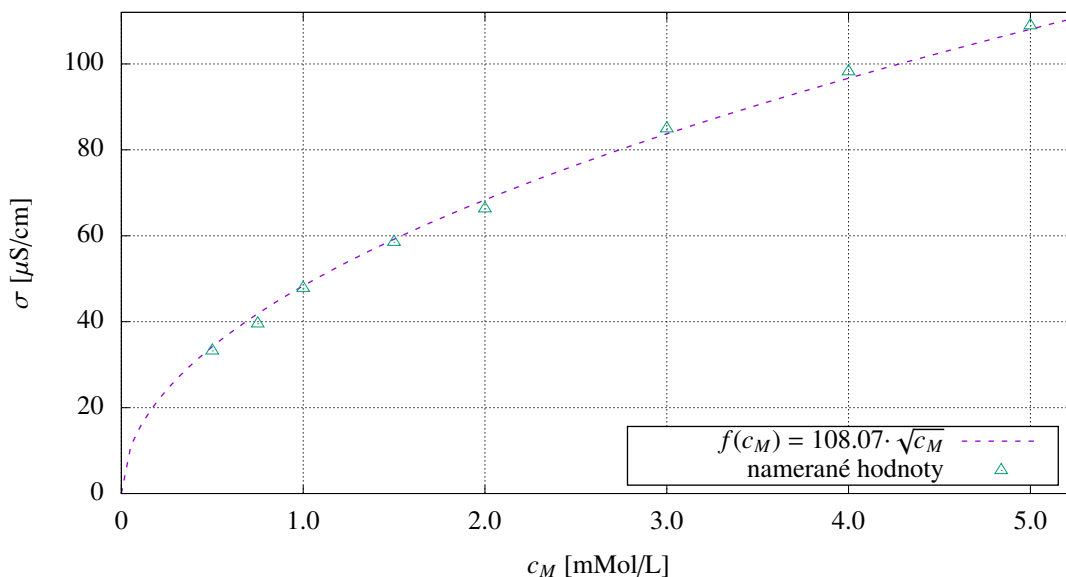
3.2 Slabé elektrolyty

Postup práce bol analogický predošlej úlohe so silným elektrolytom. Meranie sme si obohatili o pár hodnôt aby sme boli schopní určiť jednotlivé závislosti presnejšie. Namerané hodnoty elektrickej vodivosti, a objemu, resp. koncentracii roztokov spolu s vypočítanými hodnotami molárnej vodivosti Λ_{CH_3} sú uvedené v tab. 2. Chyby tohoto merania boli vypočítané vyššie uvedeným postupom a chyba Λ_{CH_3} vzťahom (18).

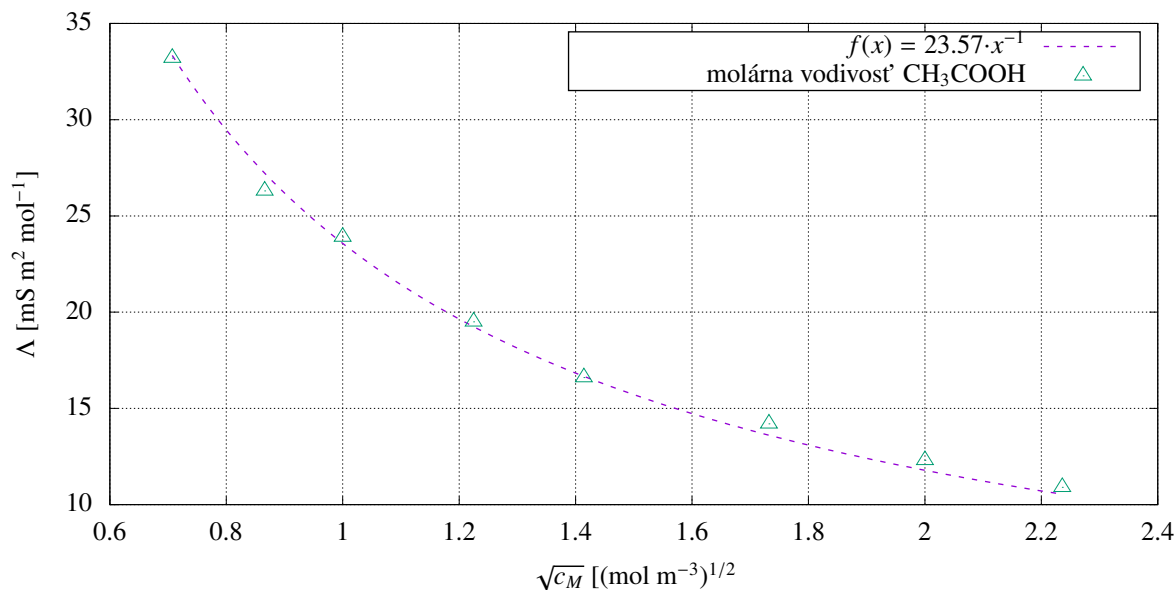
Tabuľka 2: Nameraná závislosť vodivosti σ CH_3COOH na molárnej koncentrácii c_M a doložené hodnoty molárnej vodivosti pre CH_3COOH

V [ml]	c_M [mol m ⁻³]	σ_{CH_3} [μS cm ⁻¹]	$\sigma_{\sigma_{CH_3}}$	Λ_{CH_3} [mS m ² mol ⁻¹]	$\sigma_{\Lambda_{CH_3}}$
1	0.5	33.2	0.2	33.2	0.2
2	1.0	47.8	0.2	23.9	0.2
3	1.5	58.5	0.3	19.5	0.1
6	3.0	84.9	0.4	14.2	0.1
8	4.0	98.2	0.5	12.3	0.1
10	5.0	108.9	0.5	10.9	0.1
1.5	0.8	39.5	0.2	26.3	0.2
4	2.0	66.3	0.3	16.6	0.1

Hodnoty elektrickej vodivosti σ v závislosti na molárnej koncentrácii c_M boli vynesené do grafu 3, kde boli preložené mocninou funkciou tvaru $f(c_M) = a \cdot \sqrt{c_M}$.



Graf 3: Závislosť vodivosti σ CH_3COOH na molárnej koncentrácii c_M



Graf 4: Závislosť molárnej vodivosti Λ CH_3COOH na druhej odmocnине z molárnej koncentrácie c_M

4 Diskusia výsledkov

Najskôr sme namerali vodivosť destilovanej vody, ktorú sme počas experimentu používali. Táto hodnota nás veľmi neprekvapila a neuvažovali sme ňou možnú kontamináciu roztokov pri našich meraniach. V tejto destilovanej vode sa vyskytovali určité nečistoty ako aj OH^- a H^+ , ktoré sú taktiež schopné niesť náboj a nedá sa ich zbaviť. Na rozdiel od nededilovanej vody, ktorej vodivosť bola vyššia ako vodivosť slabého elektrolytu pri jeho najvyššej koncentrácii.

Teplota v miestnosti sa v priebehu merania nezmenila o viac ako 1°C a aj keď sa vodivosť s teplotou mení, tento jav neuvažujeme, pretože tento rozdiel je príliš malý na to, aby sme ho boli schopní našimi prístrojmi detekovať a taktiež by bol voči ostatným chybám zanedbateľný.

Z grafu 1 vyplýva, že závislosť vodivosti HCl na molárnej koncentrácii je veľmi dobre lineárna, podľa čoho môžeme podľa teórie zaradiť HCl medzi silný elektrolyt. Rozdielne sa chovala kyselina octová CH_3COOH , ktorej závislosť vodivosti na molárnej koncentrácii vykazuje nelineárnu závislosť, vid'. graf 3, čo je charakteristické pre slabé elektrolyty. Vodivosť HCl je rádovo až desaťkrát väčšia ako vodivosť CH_3COOH pri rovnakej koncentrácii elektrolytu v roztoku.

Z grafu 2 je vidno, že pri príprave roztoku HCl došlo k systematickej chybe. Toto bolo pravdepodobne spôsobené nepresným zmiešaním destilovanej vody so vzorkou. Kontamináciu destilovanou vodou vylučujeme, nakoľko sme používali tú istú destilovanú vodu aj v neskorších meraniach a nezaznamenali sme takto závažnú odchýlku. Z tohoto grafu je taktiež vidno, že závislosť molárnej vodivosti na odmocnине z molárnej koncentrácie neodpovedá empirickému vzťahu (12). Prvé dve hodnoty ako aj druhé tri naznačujú klesavý trend, ak by sme ich preložili priamkou jednotlivo, dostali by sme zhodu s empirickým vzťahom. Tento postup ale nepovažujeme za oprávnený. Konštanta k je pravdepodobne príliš malá na to, aby sme ju zmerali našimi prístrojmi.

Na grafe 4 je vidieť, že závislosť molárnej vodivosti na odmocnине z koncentrácie nie je konštantná, ale pravdepodobne lineárne lomená, nakoľko fit preložených dát nám dal veľmi nízku odchýlku.

Nepresnosť merania bola taktiež spôsobená nedokonalou čistotou používaných látok ale aj ich nepresným riedením destilovanou vodou. Pred každým meraním sme sondu Mettler Toledo vyklepali a merali sme od najnižších koncentrácií. Týmto postupom sme sa snažili predísť systematickej chybe. Najväčšia chyba bola preto spôsobená nepresným riedením roztokov destilovanou vodou, nakoľko banky, ktoré sme na to používali, mali len jednu risku a to na 100 ml.

Zistili sme teda, že molárna vodivosť silného elektrolytu je oveľa vyššia, ako tá slabého. So zvyšujúcou sa koncentráciou u slabého elektrolytu veľmi rýchlo klesá, zatiaľ čo u silného je viac menej konštantná.

5 Záver

Namerali sme mernú vodivosť destilovanej vody ako

$$\sigma_v = (1.36 \pm 0.01) \mu\text{S cm}^{-1}.$$

Namerali sme a graficky znázornili závislosť mernej vodivosti na koncentrácii pre silný a slabý elektrolyt. Konduktivita oboch elektrolytov v meranom rozsahu rastie s rastúcou koncentráciou.

Molárna vodivosť HCl bola v celom rozsahu takmer konštantná, zatiaľ čo u CH₃COOH rýchlo klesala.

Lineárnou extrapoláciou sme určili limitnú molárnu vodivosť pre nekonečné zriedenie HCl ako

$$\Lambda^0 = (49 \pm 1) \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Citácie

- [1] *Štúdium elektrolytov online*. URL: https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_226.pdf (cit. 18. 12. 2019).
- [2] *Elektrický náboj*. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Electron> (cit. 18. 12. 2019).
- [3] *Avogadrova konštanta*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Avogadro_constant (cit. 18. 12. 2019).
- [4] J. Englich. *Úvod do praktické fyziky I*. Praha: Matfyzpress, 2006. ISBN: 80-86732-93-2.