

Úkol

1. Změřte měrnou elektrickou vodivost (konduktivitu) destilované vody.
2. Do odměrných baněk 100 ml napipetujte postupně 1, 2, 4, 6, 8 a 10 ml slabého a silného elektrolytu a doplňte baňky do 100 ml (spodní meniskus hladiny se musí krýt s ryskou).
3. Změřte konduktivitu připravených vzorků a korigujte ji o konduktivitu vody.
4. Stanovte molární konduktivitu těchto vzorků a znázorněte ji graficky jako funkci \sqrt{c} .
5. Diskutujte rozdíly mezi koncentrační závislostí molární konduktivity slabého a silného elektrolytu.
6. Lineární extrapolací pro nekonečné zředění (nulovou koncentraci) stanovte Λ_0 .

Teorie

V elektrolytech vznikají disociací kladné kationty a záporné anionty. Elektrolyty dělíme na silné a slabé podle míry disociace rozpuštěné látky, u silných elektrolytů se rozpouštěná látka disociuje téměř celá, naopak u slabých se disociuje jen malé procento rozpouštěné látky.

Měrnou elektrickou vodivost elektrolytu můžeme vyjádřit jako

$$\sigma = zFc_Mb, \quad (1)$$

kde z je nábojové číslo iontu, $F = eN_A$ - elementární náboj krát Avogadrova konstanta - je Faradayova konstanta, c_M je molární koncentrace rozpuštěné látky a b pohyblivost iontů.

Tento vztah je zřejmě nevhodný pro srovnávání měrných vodivostí elektrolytů různých koncentrací. Pro tento účel zavádíme molární konduktivitu

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_M} = zFb, \quad (2)$$

kteří nezávisí explicitně na koncentraci. U silných elektrolytů však vzájemné interakce iontů kvůli vysoké koncentraci brání jejich pohybu, pohyblivost iontů b tedy na koncentraci závisí. Molární konduktivitu lze pak v závislosti na koncentraci popsat pomocí empirického vztahu

$$\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{c_M}, \quad (3)$$

kde k je konstanta a Λ^0 limitní molární konduktivita při nekonečném zředění.

Molární koncentraci výsledné směsi spočteme z koncentrace připraveného roztoku c_{M_0} , objemu připraveného roztoku ve směsi V_0 a výsledného objemu směsi V jako

$$c_M = c_{M_0} \frac{V_0}{V}. \quad (4)$$

Statistická chyba s n naměřených hodnot shodného jevu se získá ze vztahu

$$s_{stat} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (5)$$

Statistickou chybu sčítáme s chybou přístroje podle vztahu

$$s_{abs} = \sqrt{s_{měř}^2 + s_{stat}^2}. \quad (6)$$

Výsledky měření

Pomocí digitálního konduktometru byla změřena měrná elektrická vodivost destilované vody při teplotě 21 °C

$$\sigma_{H_2O} = (1,05 \pm 0,01) \mu\text{S cm}^{-1}.$$

Chyba hodnoty byla určena podle chyby přístroje na 0,5 % z naměřené hodnoty.

Pomocí pipety byly připraveny vodní roztoky kyseliny chlorovodíkové, sloužící jako silný elektrolyt, a octové jakožto slabý elektrolyt o celkových objemech 100 ml. Pomocí konduktometru byla čtyřikrát změřena hodnota měrné vodivosti roztoku HCl , výsledek je uveden v tabulce 1. Pomocí vzorce (5) byla spočítaná statistická chyba měření $s_\sigma = 0,97 \mu\text{S cm}^{-1} \doteq 1 \mu\text{S cm}^{-1}$. S touto zaokrouhlenou hodnotou je dále nakládáno jako s statistickou chybou měření všech dalších hodnot. Chyba pipety je považována za součást této chyby, chybu konduktometru je především u koncentrovanějších roztoků HCl přičíst podle (6).

měření	1	2	3	4
$\sigma_{HCl}^{2\text{ml}} [\mu\text{S cm}^{-1}]$	109,9	111,8	112	110,8
$t [^\circ\text{C}]$	20,5	20,2	20,3	20,7

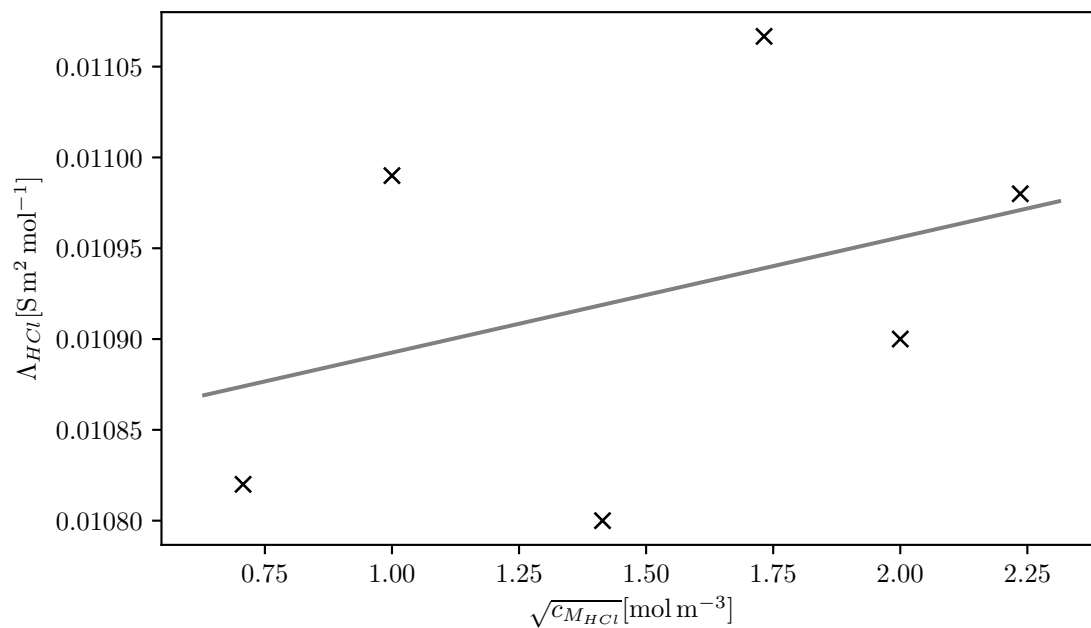
Tabulka 1: Čtyři měření měrné vodivosti roztoku 2 ml HCl

Následující tabulka shrnuje naměřené hodnoty měrných vodivostí roztoků kyseliny chlorovodíkové a octové spolu s přepočtem objemových zlomků rozpuštěných látek na molární koncentrace a jejich molární konduktivity.

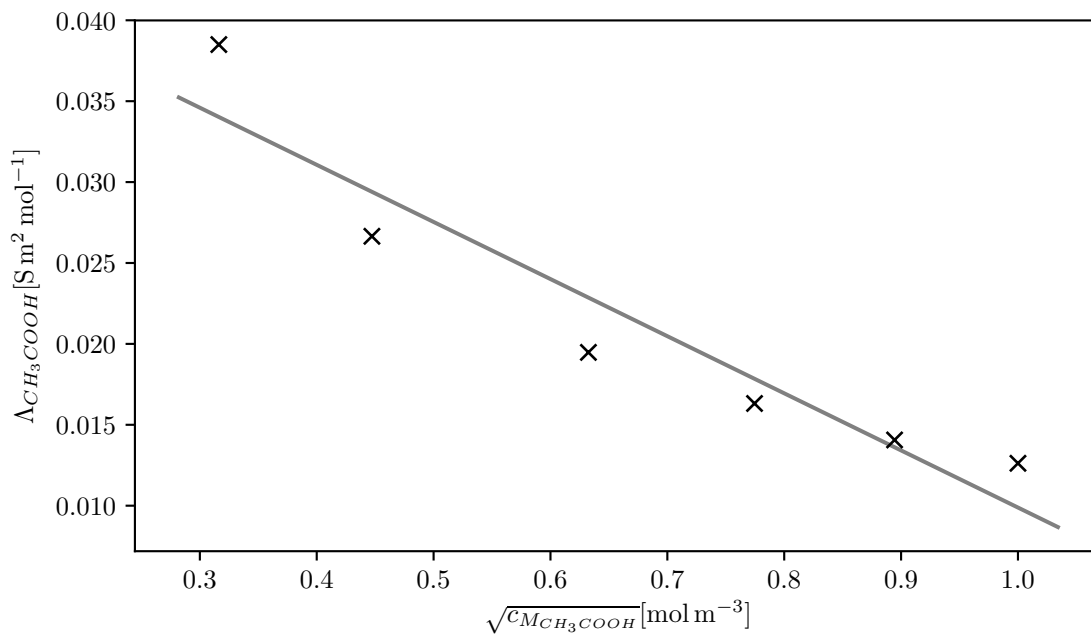
$V_0 [\text{ml}]$	1	2	4	6	8	10
$c_{M_{CH_3COOH}} [\text{mol m}^{-3}]$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\sigma_{CH_3COOH} [\mu\text{S cm}^{-1}]$	38,5	53,3	77,9	97,9	112,5	126,2
$s_{\sigma_{CH_3COOH}} [\mu\text{S cm}^{-1}]$	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2
$\Lambda_{CH_3COOH} [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}]$	0.0385	0.0266	0.0195	0.0163	0.0141	0.0126
$s_{\Lambda_{CH_3COOH}} [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}]$	0.0010	0.0005	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001
$c_{M_{HCl}} [\text{mol m}^{-3}]$	0,5	1	2	3	4	5
$\sigma_{HCl} [\mu\text{S cm}^{-1}]$	54,1	109,9	216	332	436	549
$s_{\sigma_{HCl}} [\mu\text{S cm}^{-1}]$	1	1,1	1,4	1,9	2,3	2,9
$\Lambda_{HCl} [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}]$	0.0108	0.0110	0.0108	0.0111	0.0109	0.0110
$s_{\Lambda_{HCl}} [\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}]$	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Tabulka 2: Tabulka naměřených a spočtených hodnot pro silný a slabý elektrolyt

Následující grafy znázorňují průběh závislosti Λ na $\sqrt{c_M}$.



Obrázek 1: Závislost molární konduktivity roztoku kyseliny chlorovodíkové na odmocnině z molární koncentrace



Obrázek 2: Závislost molární konduktivity roztoku kyseliny octové na odmocnině z molární koncentrace

Z lineárních regresí byly odečteny hodnoty

$$\Lambda_{0_{HCl}} = (0,010\,83 \pm 0,000\,20) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1},$$

$$\Lambda_{0_{CH_3COOH}} = (0,045 \pm 0,004) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Diskuse

Z grafů je patrné, že zatímco molární vodivost kyseliny chlorovodíkové je téměř konstantní (čímž se dá také vysvětlit na první pohled nelineární vzezření grafu 1, směrnice přímky je natolik malá, že i drobné odchylky od lineárního průběhu se mohou graficky výrazně projevit), molární vodivost kyseliny octové značně klesá s rostoucí koncentrací roztoku. Více se tam tedy projevují vzájemné interakce mezi ionty.

Při tomto měření bylo zanedbáno značné množství zdrojů systematických chyb, které se však mohly reálně projevit. Zmiňme především proměnlivost teploty okolí v průběhu experimentu až o 1 °C. K tomuto přistupuje skutečnost, že nebyla ověřena správnost kalibrace konduktometru. V neposlední řadě lze zmínit, že určení chyby měření měrné vodivosti pomocí metody popsané ve výsledcích měření není z principu příliš přesné.

Závěr

Byla naměřena konduktivita destilované vody

$$\sigma_{H_2O} = (1,05 \pm 0,01) \mu\text{S cm}^{-1}.$$

Dále byla experimentálně zjištěna závislost molární konduktivity roztoků silného a slabého elektrolytu na jejich molární koncentraci, z lineární regrese závislosti Λ na c_M byly určeny hodnoty limitní molární konduktivity

$$\Lambda_{0_{HCl}} = (0,010\,83 \pm 0,000\,20) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1},$$

$$\Lambda_{0_{CH_3COOH}} = (0,045 \pm 0,004) \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Literatura

- [1] Studijní text "Elektrická vodivost elektrolytů", dostupné z http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_226.pdf, 6. 12. 2017