### Pracovní úkoly

- 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.
- 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  $\Lambda_0$ .
- 7. Kalibraci elektrody pomocí roztoku KCl neprovádějte.

#### Teoretická část

Podle stupně disociace dělíme elektrolyty na silné (stupeň disociace blízký jedné) a slabé (velmi nízký stupeň disociace).

Měříme závislost měrné voivosti  $\sigma$  roztoku na molární koncentraci  $c_M$ . Definujeme molární konduktivitu [1]

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_M} \,. \tag{1}$$

Molární konduktivita se mění s koncentrací, neboť je na ní závislá pohyblivost iontů. Pro silné a slabé elektrolyty je koncentrační závislost různá. U silných elektrolytů lze závislost popsat empirickým vztahem [1]

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c_M} \,, \tag{2}$$

kde k je konstanta a  $\Lambda_0$  je limitní molární konduktivita při nekonečném zředění.

## Výsledky měření

Teplota v místnosti a tedy i teplota roztoků byla 21,7(3) °C.

Jako silný elektrolyt jsme použili  $0.01\,\mathrm{M}$  HCl a jako slabý jsme použili  $0.01\,\mathrm{M}$  CH $_3$ COOH.

Změřili jsme měrnou elektrickou vodivost destilované vody. Měrnou vodivost destilované vody použité k přípravě roztoků jsme změřili dvakrát, ještě před měřením roztoků HCl jsme naměřili  $1,35\,\mu\mathrm{S\,cm^{-1}}$ , poté mezi měřením HCl a CH<sub>3</sub>COOH jsme naměřili  $1,37\,\mu\mathrm{S\,cm^{-1}}$ . Tyto hodnoty jsou také uvedeny v prvním řádku tabulky 1. Po měření CH<sub>3</sub>COOH destilovaná voda došla a byla doplněna jinou, konduktivitu jsme změřili  $1,23\,\mu\mathrm{S\,cm^{-1}}$ 

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1. První sloupec (V) udává, jaký objem roztoku jsme napipetovali do baňky a poté doplnili na  $100\,\mathrm{ml}$ . Molární koncentraci vypočteme

$$c_M = \frac{V}{100\,\mathrm{ml}} \cdot 0.01\,\mathrm{M}$$

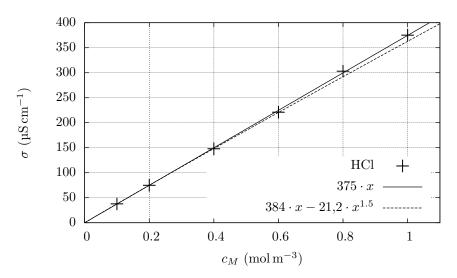
Při měření jsme počkali, než se hodnota na konduktometru ustálí. Používali jsme konduktometr<br/> Mettler Toledo s přesností  $0.5\,\%$ .

Lineární regresí závislosti molární konduktivity na odmocnině z koncentrace a následnou extrapolací pro  $c_M \to 0$  jsme určili pro HCl  $\Lambda_0 = 37,4(2)\,\mathrm{mS\,m^2\,mol^{-1}}$  a pro CH<sub>3</sub>COOH  $\Lambda_0 = 15,5(10)\,\mathrm{mS\,m^2\,mol^{-1}}$ , viz diskuze.

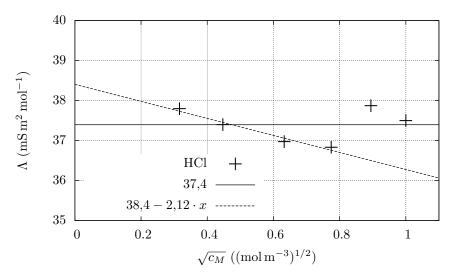
Poznámka ke grafům: pokud je v legendě uveden vzorec některé proložené funkce, za x dosazujeme číselnou hodnotu veličiny na ose x v uvedených jednotkách a získáme číselnou hodnotu veličiny na ose y v jejích jednotkách.

		HCl		CH <sub>3</sub> COOH	
V  (ml)	$c_M  (\mathrm{mol}  \mathrm{m}^{-3})$	$\sigma \; (\mu \mathrm{S}  \mathrm{cm}^{-1})$	$\Lambda  (\mathrm{mS}  \mathrm{m}^2  \mathrm{mol}^{-1})$	$\sigma \; (\mu \mathrm{S}  \mathrm{cm}^{-1})$	$\Lambda  (\mathrm{mS}  \mathrm{m}^2  \mathrm{mol}^{-1})$
0	0,0	1,35	_	1,37	_
1	0,1	37,8	37,8	12,6	12,6
2	0,2	74,8	37,4	20,4	10,2
4	0,4	148	37,0	29,4	$7,\!35$
6	0,6	221	36,8	36,4	6,07
8	0,8	303	37,9	42,5	5,31
10	1,0	375	37,5	47,7	4,77

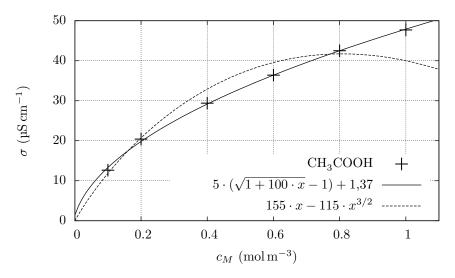
Tabulka 1:



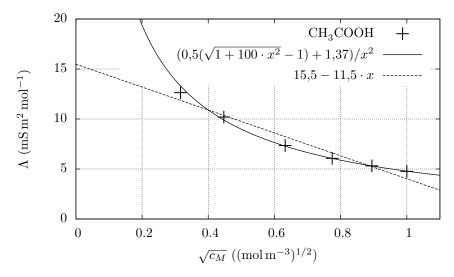
Graf 1: Závislost konduktivity HCl na koncentraci



Graf 2: Závislost molární konduktivity HCl na odmocnině z koncentrace



Graf 3: Závislost konduktivity  $\mathrm{CH_{3}COOH}$ na koncentraci



Graf 4: Závislost molární konduktivity  $\mathrm{CH_3COOH}$ na odmocnině z koncentrace

#### Diskuze

Pro zavedení limitní molární konduktivity při nekonečném zředění  $\Lambda_0$  je nutný předpoklad, že samotné rozpouštědlo má nulovou konduktivitu. Je-li rozpouštědlo vodivé, jde molární konduktivita pro  $c_M \to 0$  limitně do nekonečna.

U HCl je rozsah měřených konduktivit mnohem vyšší než naměřená konduktivita destilované vody, takže jí můžeme zanedbat.

Z grafu 1 vyplývá, že závislost konduktivity HCl na koncentraci je velmi dobře lineární a z grafu 2 nevyplývá žádná jednoduchá závislost molární konduktivity na koncentraci. Závislost není dokonce ani monotónní, což neodpovídá empirickému vzorci (2). První čtyři hodnoty naznačují klesající trend, pokud bychom proložili přímkou jen je (v grafu přerušovanou čarou), obdrželi bychom hodnotu  $\Lambda_0 = 38,4(2)\,\mathrm{mS}\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{mol}^{-1}$ . Tento postup ale považujeme za neoprávněný. Chceme-li být konzistentní s teoretickou závislostí, musíme ve vzorci (2) položit k=0, molární konduktivitu brát v celém rozsahu za konstantní a odchylky jednotlivých hodnot považovat za chyby měření. Dalším možným vysvětlením je, že empirický vzorec (2) pro HCl prostě neplatí a nebo je konstanta k příliš malá na to, abychom ji změřili našimi prostředky.

U CH<sub>3</sub>COOH jsme podle zadání použili lineární extrapolaci závislosti  $\Lambda(\sqrt{c_M})$  (viz graf 4, přerušovanou čarou), přestože pro ni podle studijního textu neplatí. To je do jisté míry oprávněné, protože závislost je přibližně lineární. Když však příslušející závislost  $\sigma(c_M)$  vyneseme do grafu (viz graf 3, přerušovanou čarou), zjistíme, že vůbec neodpovídá skutečnosti.

Naopak naměřená data jsou velmi dobře aproximovaná funkcí tvaru  $\sigma = A(\sqrt{1+B\cdot c_M}-1)$ , které odpovídá závislost  $\Lambda = A(\sqrt{(1+B\cdot c_M)}-1)/c_M$ . Poté by platilo

$$\Lambda_0 = \lim_{c_M \to 0_+} \Lambda = \frac{A \cdot B}{2} \,. \tag{3}$$

Jenže zde už není zcela zanedbatelná konduktivita rozpouštědla, proto ji odečítáme od fitovaných hodnot (viz grafy 3 a 4, plnou čarou). Když poté přirozeně upravíme definici molární konduktivity

$$\Lambda = \frac{\sigma(c_M) - \sigma(0)}{c_M} \,,$$

kde  $\sigma(0)$  je konduktivita rozpouštědla,

Zjistili jsme, že molární konduktivita silného elektrolytu je přibližně čtyřikrát vyšší než slabého elektrolytu. Se zvyšující se koncentrací u slabého elektrolytu velmi rychle klesá, zatímco u silného elektrolytu klesá velmi pomalu, či je dokonce konstantní.

### Závěr

# Seznam použité literatury

1. Základní fyzikální praktikum [online]. [cit. 2016-12-08]. Dostupný z WWW: <a href="http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/start">http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/start</a>.