

Διευκρινίσεις για την προέλευση και χρήση των μεγεθών και εξισώσεων που εμφανίζονται στο θεωρητικό μέρος.

1. Σε αναζήτηση ενός μέτρου σύγκρισης των διαλυμάτων ως προς την αγωγιμότητα.

Η *αγωγιμότητα* (conductance) L ορίζεται ως το αντίστροφο της ωμικής αντίστασης: $L = 1/R$. Άλλο σύμβολο της αγωγιμότητας που υπάρχει στη βιβλιογραφία είναι το S . Η μονάδα της αγωγιμότητας είναι η αντίστροφη της μονάδας αντίστασης, ohm (σύμβολο: Ω). Λέγεται Siemens (σύμβολο: S) ή, σπανιότερα, mho (η λέξη ohm, γραμμένη ανάποδα!). $S = \Omega^{-1}$.

Η *ειδική αγωγιμότητα* (conductivity) κ σχετίζεται με την αγωγιμότητα του εκάστοτε διαλύματος μέσω μιας γεωμετρικής παραμέτρου χαρακτηριστικής του μετρητικού οργάνου: $\kappa = L\theta$, όπου θ ή u είναι η γεωμετρική παράμετρος του οργάνου. Αυτή βρίσκεται με βαθμονόμηση με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος (για το όργανο που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο έχουμε βρει ίση με 0.95). Η ειδική αγωγιμότητα είναι εγγενής ιδιότητα του διαλύματος, ανεξάρτητη από τη μετρητική κυψελίδα.

Για να μπορούμε να συγκρίνουμε τις αγωγιμότητες και ειδικές αγωγιμότητες διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις ορίζουμε τη *μοριακή* (molar) ή *ισοδύναμη αγωγιμότητα* (equivalent conductivity) την οποία παίρνουμε από την αγωγιμότητα κανονικοποιώντας ως προς την *ιονική* συγκέντρωση: $\Lambda = \kappa/C$. **Προσοχή!** Η ιονική συγκέντρωση δεν ταυτίζεται γενικά με τη μοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Η ιονική συγκέντρωση είναι η μοριακή συγκέντρωση θετικών (ή αρνητικών) *φορτίων* στο διάλυμα. Στη συγκεκριμένη άσκηση κάθε ηλεκτρολύτης δίνει μονοσθενή ιόντα οπότε η ιονική συγκέντρωση τυχαίνει να ταυτίζεται με τη μοριακή συγκέντρωση της ουσίας.

Ο σκοπός για τον οποίο δώσαμε τον παραπάνω ορισμό είναι για να έχουμε μια ιδιότητα που είναι χαρακτηριστική για την ουσία και μόνο, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση στην οποία τη διαλύουμε. Ακόμη και με την παραπάνω κανονικοποίηση όμως, τα αποτελέσματα δεν είναι απολύτως συγκρίσιμα μεταξύ τους! Πιο συγκεκριμένα:

- Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έχουν μια μικρή μεταβολή του Λ σε σχέση με τη συγκέντρωση. Όταν το διάλυμα γίνεται πιο αραιό, η Λ αυξάνεται ελαφρά.
- Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουν πολύ πιο χαμηλή Λ για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων, αλλά όταν πάμε σε πολύ αραιά διαλύματα, αυτή αυξάνεται σχεδόν απότομα κατά πολύ.

Γενικά, η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών στα υδατικά διαλύματα είναι διαφορετική σε πολύ μεγάλες αραιώσεις απ' ό,τι σε μέτριες και υψηλές συγκεντρώσεις. Σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμη και οι ασθενείς ηλεκτρολύτες τείνουν προς την πλήρη διάσπαση.

Αν η παραπάνω κανονικοποίηση με την οποία ορίσαμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα δε μπορεί να μας δώσει ένα κοινό μέτρο σύγκρισης των ηλεκτρολυτών, υπάρχει κάτι άλλο που μπορούμε να κάνουμε; Η απάντηση είναι ναι, αλλά με κάποια διαφοροποίηση ή επιπλέον βαθμό πολυπλοκότητας όσον αφορά τους ασθενείς σε σχέση με τους ισχυρούς

* Ο συντελεστής 1000 που αναφέρεται στις σημειώσεις έχει να κάνει με τις μονάδες που χρησιμοποιούνται.

ηλεκτρολύτες.

Για τους μεν σχυρούς ηλεκτρολύτες, η εύρεση ενός κοινού μέτρου περιγραφής της αγωγιμότητας βασίζεται σε έναν εμπειρικό νόμο, δηλαδή στηριγμένο σε πειραματικά δεδομένα, που βρέθηκε από τον Friedrich Kohlrausch του οποίου φέρει και το όνομα. Αυτός ο νόμος προσδιορίζει τη μεταβολή της Λ που συμβαίνει όταν αλλάζουμε τη συγκέντρωση, μέσω της εξίσωσης:

$$\Lambda = \Lambda^0 - K \sqrt{C}$$

Η ποσότητα Λ^0 λέγεται *οριακή μοριακή (ή ισοδύναμη) αγωγιμότητα* (limiting molar conductivity) ή *αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης* και είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα που θα παίρναμε αν προσθέταμε τόσο πολύ διαλύτη ώστε η συγκέντρωση του διαλύματος να ήταν πρακτικά μηδενική. Προσοχή! Η σταθερά K να μη συγχέεται με την ειδική αγωγιμότητα κ ! Η σταθερά K είναι μια άλλη, πιο γενική ιδιότητα που έχει να κάνει με τον αριθμό φορτίων που δίνει ο ηλεκτρολύτης παρά με την ειδική του σύσταση.

Δε χρειάζεται να ξέρουμε την K για να βρούμε την αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης. Αρκεί να παραστήσουμε τις πειραματικές τιμές της Λ ως συνάρτηση των τιμών της ρίζας των αντίστοιχων συγκεντρώσεων και να προεκτείνουμε την ευθεία γραμμή μέχρι να συναντήσει τον άξονα των τεταγμένων. Εκείνο το σημείο είναι η αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης.

Τώρα, αυτή η ποσότητα (αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση) είναι όντως ένα μέτρο σύγκρισης των *ισχυρών* ηλεκτρολυτών γιατί δεν είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης. Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, όμως, δεν ισχύει η παραπάνω εξίσωση, αφού, όπως είπαμε, η μεταβολή της αγωγιμότητας αυτών είναι πολύ πιο γρήγορη όταν πάμε σε πολύ μεγάλη αραίωση. Ευτυχώς, υπάρχει διέξοδος που σχετίζεται με μια άλλη εμπειρική αρχή, οφειλόμενη επίσης στον Kohlrausch, αυτή της *ανεξάρτητης κίνησης των ιόντων*. Αυτός παρατήρησε ότι αν πάρουμε τη διαφορά της οριακής αγωγιμότητας μεταξύ ισχυρών ηλεκτρολυτών που διαφέρουν ως προς το ένα ιόν και μετά αλλάξουμε το άλλο, οι διαφορές δεν αλλάζουν, π.χ. χλωριούχο κάλιο με χλωριούχο νάτριο και ιωδιούχο κάλιο με ιωδιούχο νάτριο:

$$\Lambda^0_{\text{KCl}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}} = \Lambda^0_{\text{KI}} - \Lambda^0_{\text{NaI}}$$

Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρικό ρεύμα στο αραιό διάλυμα οφείλεται στην ανεξάρτητη κίνηση του κάθε ιόντος, θετικού ή αρνητικού, δηλαδή είναι άθροισμα ρευμάτων των δύο ειδών ιόντων. Αφού ο νόμος του Ohm, $U = IR$, μπορεί, για το αραιό διάλυμα, να ξαναγραφεί ως $I = \Lambda^0 U$ και δεδομένου ότι επιβάλλουμε σταθερή τάση, έπεται ότι και η αγωγιμότητα μπορεί να γραφεί ως άθροισμα δύο όρων, π.χ.

$$\Lambda^0_{\text{NaCl}} = \Lambda^0(\text{Na}^+) + \Lambda^0(\text{Cl}^-)$$

ώστε να μπορούμε να γράψουμε

$$I = I^+ + I^- = \Lambda^0(\text{Na}^+) U + \Lambda^0(\text{Cl}^-) U$$

και γενικότερα

$$\Lambda^0(\text{ηλεκτρολύτη}) = \nu^+ \Lambda^{0+} + \nu^- \Lambda^{0-}$$

όπου με λ παριστάνουμε τις *ιονικές αγωγιμότητες* και ν είναι οι κατάλληλοι στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Από αυτό, δε μεσολαβεί παρά ένα βήμα μέχρι το σημείο του να γράψουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη ως κατάλληλο αλγεβρικό άθροισμα ισχυρών ηλεκτρολυτών, όπως εξηγείται και στις σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων. Οι οριακές αγωγιμότητες των ισχυρών ηλεκτρολυτών εννοείται ότι θα προσδιοριστούν πειραματικά με τη βοήθεια και της εξίσωσης Kohlrausch.

2. Αγωγιμότητα και ιοντική ισορροπία

Ο βαθμός διάστασης μεταβάλλεται με την αραιώση. Γενικά είναι περίπου σταθερός αλλά σε μεγάλη αραιώση αυξάνεται και σε άπειρη αραιώση έχουμε πλήρη ιονισμό (ακόμη και για ασθενείς ηλεκτρολύτες!)

Για δεδομένη τάση, το ρεύμα που παράγεται εξαρτάται από το πλήθος και την ευκινησία των φορτίων μέσω του διαλύματος. Έτσι και η αγωγιμότητα κ είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση και την οριακή ταχύτητα των ιόντων κάθε είδους μέσα στο διάλυμα*, η δε συγκέντρωση κάθε είδους ιόντων είναι ανάλογη με το βαθμό διάστασης και τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Δηλαδή μπορούμε να γράψουμε:

$$\kappa \propto (\sum_j \nu_j u_j) \alpha C, \text{ άρα } \Lambda \propto (\sum_j \nu_j u_j) \alpha,$$

ενώ σε άπειρη αραιώση, ο βαθμός διάστασης γίνεται μονάδα και

$$\Lambda^0 \propto \sum_j \nu_j u_j,$$

επομένως ο βαθμός διάστασης σε δεδομένη συγκέντρωση μπορεί να γραφεί ως ο λόγος της ισοδύναμης αγωγιμότητας στην αντίστοιχη συγκέντρωση προς την οριακή αγωγιμότητα:

$$\alpha = \frac{\Lambda(C)}{\Lambda^0}.$$

Αν για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες δεν ισχύει η εξίσωση Kohlrausch, τότε ποια είναι η εξάρτηση του Λ από τη συγκέντρωση; Αυτή μπορούμε να τη βρούμε αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση που συνδέει τις συγκεντρώσεις των ιόντων μέσω της σταθεράς διάστασης, K_{eq} . Αυτή η σχέση βέβαια, διαφέρει από ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρολύτη, ανάλογα με τη στοιχειομετρία της ιοντικής ισορροπίας. Για την περίπτωση του οξικού οξέος, θεωρούμε την K_{eq} σταθερή, λύνουμε την

$$K_{eq} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

ως προς α και αφού θέσουμε $\Lambda = \alpha \Lambda^0$ βρίσκουμε ότι

$$\Lambda = \frac{K_{eq} \Lambda^0}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_{eq}}} - 1 \right)$$

που απλοποιείται και άλλο αν πολλαπλασιάσουμε και διαιρέσουμε με $\sqrt{1 + \frac{4C}{K_{eq}}} + 1$ για να δώσει:

$$\Lambda = \frac{2 \Lambda^0}{\left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_{eq}}} + 1 \right)}$$

* Λόγω της ασκούμενης δύναμης από το ηλεκτρικό πεδίο, το κάθε φορτίο επιταχύνεται, αλλά η τριβή που ασκεί πάνω του το υπόλοιπο διάλυμα και η οποία είναι ανάλογη του ιξώδους αυτού τείνει να επιβραδύνει το φορτίο, το οποίο τελικά κινείται με σταθερή οριακή ταχύτητα u .

Εύκολα επαληθεύουμε ότι

$$\lim_{C \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^0 \quad .$$

3. Βήματα που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό των ζητούμενων ποσοτήτων

- Στο εργαστήριο μετράμε την αγωγιμότητα L κάθε διαλύματος
- Τη μετατρέπουμε σε ισοδύναμη αγωγιμότητα $\kappa = uL$, όπου $u = 0.95$.
- Πολλαπλασιάζουμε την κ με $1000/C$ όπου C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, για να πάρουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα Λ (προφανώς αυτά τα δύο βήματα μπορούν να συγχωνευθούν και σε ένα)
- Για κάθε ισχυρό ηλεκτρολύτη κάνουμε το διάγραμμα της Λ σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης C .
- Για κάθε ισχυρό ηλεκτρολύτη προεκτείνουμε την ευθεία που περνά ανάμεσα από τα σημεία του διαγράμματος μέχρι να βρει τον άξονα των τεταγμένων*. Εκεί είναι η τιμή της οριακής αγωγιμότητας.
- Έχοντας πάρει γραφικά ή υπολογιστικά τις οριακές αγωγιμότητες Λ^0 των ισχυρών ηλεκτρολυτών, υπολογίζουμε από αυτές την αντίστοιχη για το οξικό οξύ, όπως εξηγείται στις σημειώσεις.
- Χρησιμοποιώντας την Λ του οξικού οξέος και την υπολογισμένη Λ^0 αυτού, βρίσκουμε το βαθμό διάστασης α για τις διάφορες συγκεντρώσεις. Από αυτόν και την κάθε τιμή της συγκέντρωσης βρίσκουμε εύκολα μια τιμή για τη σταθερά διάστασης. Υπολογίζουμε τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση αυτής.

*Για περισσότερη ακρίβεια μπορούμε να εφαρμόσουμε αντί για γραφικό υπολογισμό, τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Σε αυτή την περίπτωση θα ήταν σκόπιμο να γίνει και ένας υπολογισμός αφήνοντας έξω το σημείο $N/10$ και άλλος ένας αφήνοντας εκτός τα $N/10$ και $N/20$. Ο νόμος Kohlrausch ισχύει για αραιά μίγματα και είναι καλό να διερευνηθεί η επίπτωση της όχι πολύ μεγάλης αραιώσεως των πρώτων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν.