

Αγωγιμομετρία

Η Πορεία των Υπολογισμών με Παραδείγματα.

Πρώτα πρέπει να υπολογίσουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης για κάθε ηλεκτρολύτη. Εδώ πρέπει να προσέξουμε τις μονάδες. Τα μεγέθη που θα υπολογίσουμε και οι αντίστοιχες εξισώσεις και μονάδες είναι:

- Αγωγιμότητα, L (δηλαδή αυτό που μετρήσαμε στο εργαστήριο), σε μονάδες mS^1 . **Προσοχή!** Όπου χρησιμοποιήσαμε την κλίμακα του μετρητικού οργάνου για τα μS , να μην ξεχάσουμε να μετατρέψουμε σε mS διαιρώντας με το 1000!
- Ειδική αγωγιμότητα, $\kappa = Lu$, σε mS / cm , όπου u η σταθερά των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του μετρητικού οργάνου (ίση με 0.94).
- Ισοδύναμη αγωγιμότητα, $\Lambda = \kappa/C$, αλλά επειδή τη συγκέντρωση την έχουμε μετρήσει σε greq / l και το ένα λίτρο (l) είναι 1000 cm^3 ενώ η ειδική αγωγιμότητα δίνεται σε mS / cm , οι μονάδες της ισοδύναμης αγωγιμότητας θα γίνουν $(\text{mS} / \text{cm}) / (\text{greq} / \text{l}) = (\text{mS} / \text{cm}) / (\text{greq} / 1000 \text{ cm}^3) = 1000 \text{ mS cm}^2 / \text{greq}$ και τότε η σχέση για την ισοδύναμη αγωγιμότητα σε αυτές τις μονάδες θα γίνει: $L = 1000\kappa/C$ όπου κ η ειδική αγωγιμότητα σε mS / cm και C η συγκέντρωση σε greq / l .
- Παράλληλα, θα χρειαστούμε την τετραγωνική ρίζα των συγκεντρώσεων για να κάνουμε τη γραφική παράσταση κατά Kohlrausch και να βρούμε την αποτέμνουσα Λ^0 .

Οι υπολογισμοί γίνονται πιο εύκολα αν τους διατάξουμε σε μορφή πίνακα, έναν για κάθε ηλεκτρολύτη, γράφοντας σε κάθε σειρά τους υπολογισμούς για κάθε μία συγκέντρωση αρχίζοντας από τη μικρότερη $1/1250 = 0.0008$ και φτάνοντας στην υψηλότερη $1/10 = 0.1$, όπως φαίνεται εδώ:

Ηλεκτρολύτης:					
α/α	C σε greq/l	$\sqrt{C}$ σε $(\text{greq/l})^{1/2}$	L σε mS	$\kappa=Lu$ σε mS / cm	$\Lambda=1000\kappa/C$ σε $\text{mS cm}^2 / \text{greq}$
1	1/1250				
2	1/250				
3	1/50				
4	1/20				
5	1/10				

Προσοχή, στη στήλη για την αγωγιμότητα L που μετρήσαμε εργαστηριακά, να μην ξεχάσουμε να μετατρέψουμε σε mS όποια καταγεγραμμένη τιμή δινόταν σε μS !

Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα αποτελεσμάτων για ισχυρό ηλεκτρολύτη και ένα παράδειγμα για το οξικό οξύ (=ασθενής ηλεκτρολύτης) με τιμές από πραγματική εκτέλεση, για τιμή της σταθεράς μετρητικού οργάνου, $u = 0.95 \text{ cm}^{-1}$:

¹ Στις σημειώσεις δίνεται ως μονάδα το mho δηλαδή το S . Εδώ χρησιμοποιούμε το mS . Αυτό δεν πειράζει αρκεί να είμαστε συνεπείς στις μονάδες δηλαδή να χρησιμοποιούμε τις ίδιες σε όλα τα στάδια των υπολογισμών. Αν θέλετε να χρησιμοποιήσετε mho , απλώς διαιρέστε τις ενδείξεις που καταγράψατε σε mS διά του 1000.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

α) Υπολογισμός ισοδύναμης αγωγιμότητας ισχυρού ηλεκτρολύτη (υδροχλωρικό οξύ)

HCl					
α/α	C	$\sqrt{C}$	L	κ	Λ
1	0.0008	0.0283	0.34	0.32	403750
2	0.004	0.0632	1.6	1.52	380000
3	0.02	0.1414	7.4	7.03	351500
4	0.05	0.2236	17.89	17.00	339910
5	0.1	0.3162	34.89	33.15	331455

β) Υπολογισμός ισοδύναμης αγωγιμότητας ασθενούς ηλεκτρολύτη (οξικό οξύ)

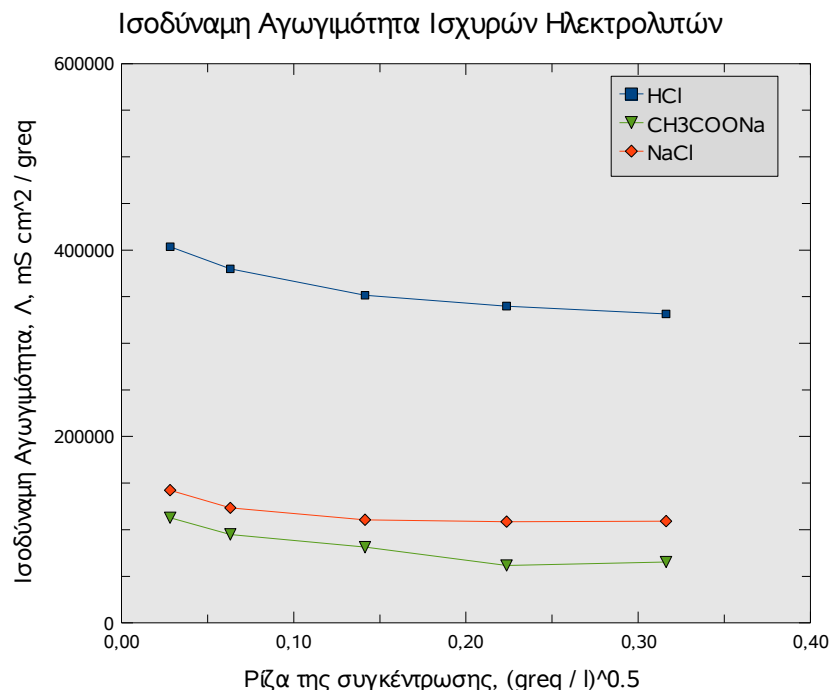
CH ₃ COOH					
α/α	C	$\sqrt{C}$	L	κ	Λ
1	0.0008	0.0283	0.049	0.047	58188
2	0.004	0.0632	0.101	0.096	23988
3	0.02	0.1414	0.239	0.227	11352
4	0.05	0.2236	0.408	0.388	7752
5	0.1	0.3162	0.532	0.505	5054

Ένα άλλο σημείο που πρέπει να τονιστεί, αφορά τις συγκεντρώσεις. Αν κάναμε κάποιο λάθος στις αραιώσεις, π.χ. αντί να αναμείξουμε 20 ml διαλύματος με 80 ml νερό, τα αναμείξαμε σε λίγο διαφορετική αναλογία, έστω 20:90, πρέπει να το σημειώσουμε, να υπολογίσουμε τις πραγματικές συγκεντρώσεις από την αραιώση αυτή και μετά με τη σχέση $N_1V_1 = N_2V_2$ **και με αυτές τις συγκεντρώσεις** να κάνουμε τους υπολογισμούς μας.

Όπως έχουμε εξηγήσει στη θεωρία, η ισοδύναμη αγωγιμότητα μηδενικής συγκέντρωσης (άπειρης αραιώσης) του οξικού οξέος θα υπολογιστεί μέσω των αντίστοιχων μεγεθών για τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήσαμε στην άσκηση, από τη σχέση:

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \Lambda^0_{\text{HCl}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}}$$

Για να βρούμε τις ισοδύναμες αγωγιμότητες των ισχυρών ηλεκτρολυτών θα κάνουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα των Λ έναντι της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης. Ένα παράδειγμα από πραγματικό πείραμα (περιλαμβάνει και τα δεδομένα του Πίνακα 1), φαίνεται στην επόμενη γραφική παράσταση – Εικόνα 1.



Εικόνα 1 Μεταβολή ισοδύναμης αγωγιμότητας ισχυρών ηλεκτρολυτών με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης

Παρατηρούμε ότι η γραμμική σχέση κατά Kohlrausch ισχύει με αρκετά καλή προσέγγιση αν και υπάρχουν αποκλίσεις, προφανώς λόγω πειραματικών σφαλμάτων. Παρατηρούμε όμως ότι υπάρχει και μια συστηματική απόκλιση στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή και στους τρεις ηλεκτρολύτες συμβαίνει πιο γρήγορη άνοδος της αγωγιμότητας όταν πλησιάζουμε στη μηδενική συγκέντρωση. Φαίνεται λοιπόν ότι ίσως η σχέση Kohlrausch παύει να αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση σε πολύ μεγάλες αραιώσεις. Επειδή θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τις τιμές του Λ που αντιστοιχούν στην άπειρη αραιώση (μηδενική συγκέντρωση) ίσως θα ήταν πιο ασφαλές να ακολουθήσουμε αυτή την πιο γρήγορη άνοδο (π.χ. προεκτείνοντας τις καμπύλες με το χέρι) παρά να κάνουμε γραμμική προεκβολή βασιζόμενοι σε όλα τα σημεία. Πάντως, οι δοκιμές που κάναμε με τα δεδομένα που διαλέξαμε γι' αυτό το παράδειγμα, έδειξαν πως είτε ακολουθήσουμε τη γραμμική προσέγγιση βάσει όλων των σημείων είτε ακολουθήσουμε την πιο γρήγορη αυξητική τάση που σημειώνεται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, το τελικό αποτέλεσμα για τη σταθερά του οξικού οξέος είναι περίπου ίδιο.

Για τα δικά σας αποτελέσματα μπορείτε να δοκιμάσετε και τους δύο τρόπους και να κρατήσετε τις τιμές που δίνουν λογικότερο τελικό αποτέλεσμα για τη σταθερά διάστασης του οξικού οξέος. Για παράδειγμα, μπορείτε με ένα χάρακα να περάσετε μια ευθεία ανάμεσα στα σημεία κάθε ηλεκτρολύτη για να βρείτε το Λ^0 προεκτείνοντας μέχρι την τομή με τον κατακόρυφο άξονα και ύστερα να το προσδιορίσετε ξανά προεκτείνοντας μόνο βάσει των δύο σημείων στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Ακριβέστερους υπολογισμούς μπορείτε να κάνετε εφαρμόζοντας τη μέθοδο της γραμμικής παρεμβολής, πιθανά με τη βοήθεια λογιστικών φύλλων όπως Microsoft Excel ή OpenOffice Calc.

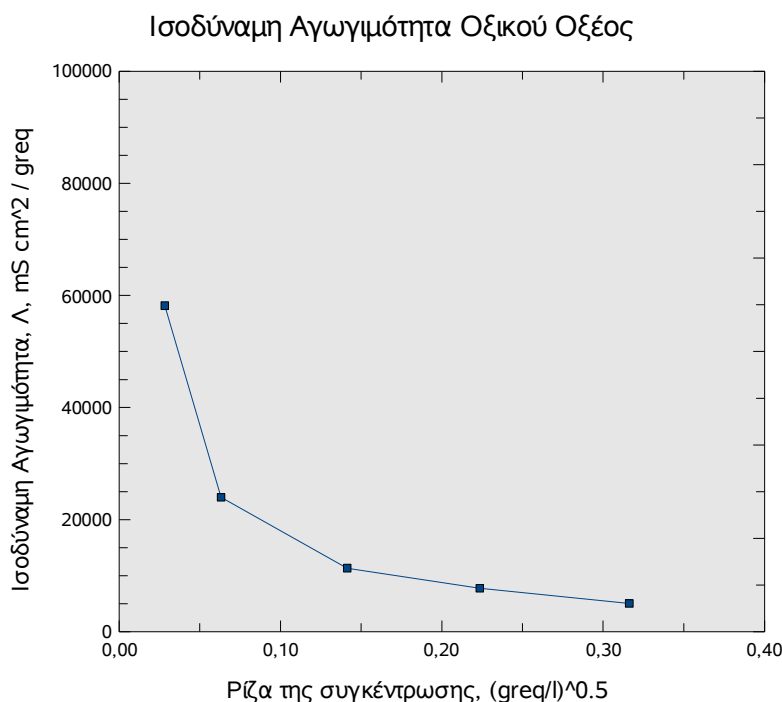
Για τα δεδομένα του συγκεκριμένου παραδείγματος βρέθηκαν, με γραμμική παρεμβολή, οι τιμές:

$$\Lambda_{\text{HCl}}^0 = 412774, \quad \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = 147631, \quad \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = 119070,$$

και κατά συνέπεια

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 + \Lambda_{\text{HCl}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = 384213.$$

Αξίζει να δείξουμε και το διάγραμμα της ισοδύναμης αγωγιμότητας του οξικού οξέος ως προς τη ρίζα της συγκέντρωσης, που επιβεβαιώνει την κατάρρευση της γραμμικής προσέγγισης στους ασθενείς ηλεκτρολύτες και την ανάγκη για έμμεσο προσδιορισμό με τη βοήθεια των ισχυρών ηλεκτρολυτών – Εικόνα 2:



Εικόνα 2 Μεταβολή ισοδύναμης αγωγιμότητας ασθενούς ηλεκτρολύτη (οξικού οξέος) με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης

Τώρα, απομένει να χρησιμοποιήσουμε τα μέχρι στιγμής αποτελέσματά μας για να προσδιορίσουμε τη σταθερά διάστασης του οξικού οξέος. Αυτή, όπως έχουμε εξηγήσει στη σχετική θεωρία, θα δοθεί από τη σχέση $K = a^2C/(1-a)$, όπου a ο βαθμός διάστασης που υπολογίζεται ως $a = \Lambda / \Lambda^0$ και C η αρχική συγκέντρωση κάθε διαλύματος. Αφού το K είναι σταθερή ποσότητα, χαρακτηριστική για τον υπό μελέτη ηλεκτρολύτη, συνεπάγεται ότι για διαφορετικό C θα προκύπτει διαφορετικό a ώστε το K να μην αλλάζει (συγκεκριμένα, το a θα αυξάνεται καθώς αραιώνουμε το οξύ).

Παρ' όλα αυτά, λόγω σφαλμάτων θα υπάρχουν αποκλίσεις και θα παίρνουμε ελαφρά διαφορετικές τιμές του K για κάθε συγκέντρωση οξικού οξέος. Έτσι, θα λάβουμε τη μέση τιμή των παρατηρούμενων τιμών, καθώς επίσης και την τυπική απόκλιση για να εκφράσουμε το εύρος των αποκλίσεων. Οι σχέσεις για τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση, ως γνωστόν είναι:

$$\text{Μέση τιμή: } \bar{K} = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n} ,$$

και

$$\text{Τυπική απόκλιση: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{n-1}} ,$$

που επίσης δίνεται και από την ισοδύναμη με την παραπάνω, σχέση:

$$\text{Τυπική απόκλιση (δεύτερη σχέση): } s = \sqrt{\frac{n}{n-1} (\bar{K}^2 - \bar{K}^2)} ,$$

όπου $\bar{K}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n K_i^2}{n}$ (δηλαδή, μέση τιμή τετραγώνου) και n ο αριθμός των τιμών του K που

υπολογίσαμε, εν προκειμένω, 5.

Τέλος, θα πρέπει να υπολογίσουμε την ποσοστιαία απόκλιση από τη γνωστή από τη σχετική βιβλιογραφία, πειραματική τιμή που είναι ίση με 1.80×10^{-5} , για να αξιολογήσουμε την ακρίβεια των δικών μας μετρήσεων. Αυτή, όπως γνωρίζουμε, θα είναι:

$$100 \times \frac{K_{\text{υπολογισμένο}} - K_{\text{βιβλιογραφίας}}}{K_{\text{βιβλιογραφίας}}}$$

Οι υπολογισμοί με πραγματικές τιμές που δόθηκαν πιο πάνω για το οξικό οξύ, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (με χρήση της δεύτερης σχέσης για την τυπική απόκλιση). Τα τελικά αποτελέσματα (μέση τιμή σταθεράς K και τυπική απόκλιση) φαίνονται με πιο έντονα στοιχεία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Υπολογισμός μέσης τιμής και τυπικής απόκλισης για τη σταθερά διάστασης του οξικού οξέος

CH₃COOH					
α/α	C	Λ	$\alpha = \Lambda / \Lambda^0$	$K \times 10^5$	$K^2 \times 10^{10}$
1	0.0008	58188	0.151	2.16	4.68
2	0.004	23988	0.062	1.66	2.77
3	0.02	11352	0.030	1.80	3.24
4	0.05	7752	0.020	2.08	4.32
5	0.1	5054	0.013	1.75	3.07
$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} =$		384213	Μέσες Τιμές:	1.89	3.61
$\bar{K}^2 - \bar{K}^2 \times 10^{12}$				3.75	
Τυπική απόκλιση $\times 10^5$:				0.22	

Σημειώστε ότι λόγω των πολύ μικρών τιμών, αυτές αναγράφονται στον πίνακα πολλαπλασιασμένες επί κατάλληλη δύναμη του 10. Οι πραγματικές τιμές προκύπτουν αν διαιρέσουμε αυτές του πίνακα με αυτή τη δύναμη που αναφέρεται στην αντίστοιχη επικεφαλίδα, π.χ. η πρώτη πειραματική τιμή της σταθεράς διάστασης είναι 2.16×10^{-5} .

Από τους υπολογισμούς όπως εκτέθηκαν στον Πίνακα 2, προκύπτει ότι το τελικό αποτέλεσμα για τη σταθερά του οξικού οξέος είναι

$$K = (1.89 \pm 0.22) \times 10^{-5}$$

που διαφέρει μόνο κατά 5% από τη βιβλιογραφική τιμή. Παρατηρούμε επίσης ότι οι αποκλίσεις όπως εκφράζονται από την τυπική απόκλιση, είναι περίπου το 11.5% της υπολογισμένης τιμής. Αν είχαμε πολύ μεγάλες αποκλίσεις, η εύρεση τιμής κοντά στη σωστή θα μπορούσε να ήταν συμπτωματική. Η σχετικά μικρή απόκλιση δείχνει ότι δε συμβαίνει κάτι τέτοιο, αλλά το πείραμα έδινε συστηματικά τιμές με ικανοποιητική ακρίβεια.