

ΠΕΙΡΑΜΑ 1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ
(HX1)

Τίτλος Πειράματος:
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



ΤΙ ΕΙΝΑΙ Η ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



Όπως είναι γνωστό από τη φυσική (νόμος του Ohm), μεταξύ των τριών ηλεκτρικών μεγεθών V τάση, I ένταση, R αντίσταση, εκείνο που χαρακτηρίζει τον αγωγό είναι η αντίσταση

$$V = I R$$

Στην περίπτωση αγωγών δευτέρου είδους (ηλεκτρολύτες) ακόμη πιο χαρακτηριστικό μέγεθος από την αντίσταση είναι το αντίστροφό της, δηλ. η **αγωγιμότητα** του αγωγού $1/R$, που συμβολίζεται με το Λ .

Το καθαρό νερό (που έχει υποστεί απόσταξη πολλές φορές) παρουσιάζει τεράστια αντίσταση δηλ. αγωγιμότητα πρακτικά μηδαμινή. Τα διαλύματα όμως των ηλεκτρολυτών παρουσιάζουν μετρήσιμη αγωγιμότητα, που γενικά αυξάνει με τη συγκέντρωση. Έτσι, **η αγωγιμότητα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση και από το είδος των ιόντων του, αλλά (όπως θα δούμε παρακάτω, βλ. Σχ. 1) και από το πόσο ισχυρός είναι ο ηλεκτρολύτης**. Γι αυτό τον λόγο, οι μετρήσεις της αγωγιμότητας παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Τα πειράματα με τα οποία μετρείται ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη δείχνουν ότι τα ιόντα έχουν το καθένα τη δική του ευκίνησια, που σημαίνει πως υπό την ίδια τάση αποκτούν διαφορετική ορική ταχύτητα (βλ. Πείραμα HX2, Αριθμοί μεταφοράς). Άρα, υπό την ίδια τάση, η ένταση του ρεύματος εξαρτάται εκτός των άλλων και από το είδος των ιόντων.

Από την τιμή της αγωγιμότητας Λ ενός ηλεκτρολύτη, μεταβαίνουμε στην ειδική αγωγιμότητα κ μέσω της σχέσης $\kappa = \Lambda \cdot u$, όπου u είναι η **σταθερά της κυψελίδας** του αγωγιμομέτρου (του οργάνου με το οποίο μετρούμε την αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη). Από την τιμή της κ υπολογίζουμε ένα νέο πολύ χρήσιμο μέγεθος, την **μολική αγωγιμότητα** Λ_m μέσω της σχέσης $\Lambda_m = \kappa / C$, όπου C η συγκέντρωση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη σε mol/L (molarity). Ένα ακόμη χρήσιμο μέγεθος που χρησιμοποιούμε στο πείραμα αυτό είναι η **μολική αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση** Λ° , η οποία είναι η Λ_m που αντιστοιχεί σε πρακτικά πολύ αραιό διάλυμα (θεωρητικά σε $C = 0$).



ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ: Νόμος του Ohm, ηλεκτρολύτες, οξέα-βάσεις – άλατα, ισχυροί και ασθενείς ηλεκτρολύτες, σταθερά ιοντισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη (οξέος ή βάσης)



ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

- 1) Να επιβεβαιώσουμε τη διαφορά της μεταβολής της μολικής αγωγιμότητας ανάμεσα στους ισχυρούς και στους ασθενείς ηλεκτρολύτες.
- 2) Χρησιμοποιώντας τον **Νόμο της ανεξάρτητης κίνησης των ιόντων του Kohlrausch.**, να προσδιορίσουμε την **μολική αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση** ενός ασθενούς οξέος (του CH_3COOH), με βάση τον προσδιορισμό της μολικής αγωγιμότητας σε άπειρη αραιώση κατάλληλων ισχυρών ηλεκτρολύτων.
- 3) Χρησιμοποιώντας τη σχέση $K = \Lambda_m^2 C / (\Lambda^\circ - \Lambda_m)\Lambda^\circ$, όπου Λ_m η μολική αγωγιμότητα του οξικού οξέος, C η συγκέντρωσή του, και Λ° η μολική αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση, να προσδιορίσουμε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξικού οξέος.



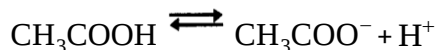
ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Ο **βαθμός ιοντισμού** ενός ηλεκτρολύτη (φαινόμενος για ισχυρό ηλεκτρολύτη και πραγματικός για ασθενή ηλεκτρολύτη) δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda^\circ ,$$

όπου Λ_m η μολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και Λ° η ισοδύναμη αγωγιμότητά του σε άπειρη αραιώση.

Από τον βαθμό ιοντισμού, μπορούμε να βρούμε τη σταθερά ιοντισμού ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη ως εξής: Έστω ότι πρόκειται για το CH_3COOH :



Εάν C η αρχική συγκέντρωση και α ο βαθμός ιοντισμού του, η σταθερά ιοντισμού δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) \cdot C$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C$$

Συνεπώς, λόγω του νόμου αραιώσης του Ostwald

$$K = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)},$$

οπότε, με αντικατάσταση $\alpha = \Lambda_m / \Lambda^\circ$, υπολογίζουμε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξεικού οξέος:

$$K = \Lambda_m^2 C / (\Lambda^\circ - \Lambda_m) \Lambda^\circ$$



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ

(α) Με τη βοήθεια του αγωγιμομέτρου, θα προσδιορίσουμε πειραματικά τις τιμές της αγωγιμότητας Λ σειράς υδατικών διαλυμάτων του ασθενούς ηλεκτρολύτη CH_3COOH καθώς και σειράς υδατικών διαλυμάτων ισχυρών ηλεκτρολυτών (NaCl , HCl , CH_3COONa).

(β) Από τις Λ και την τιμή της σταθεράς της κυψελίδας u , θα υπολογίσουμε τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής αγωγιμότητας κ , και από αυτές τις τιμές της μολικής αγωγιμότητας Λ_m των παραπάνω ηλεκτρολυτών.

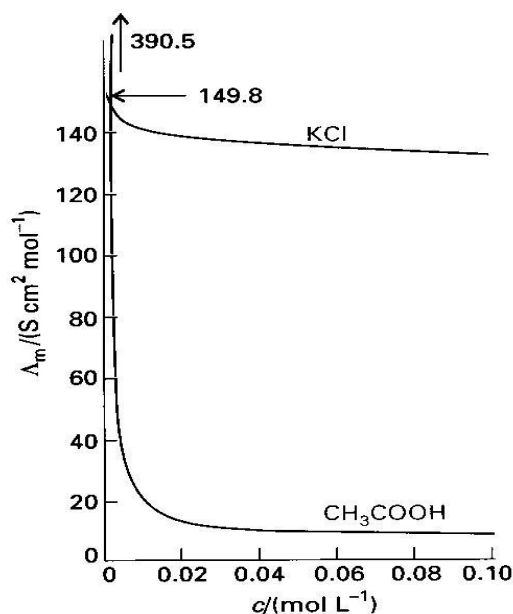
[Τη σταθερά της κυψελίδας u (σε μονάδες cm^{-1}) θα την βρούμε γραμμένη πάνω στην κυψελίδα του αγωγιμομέτρου]

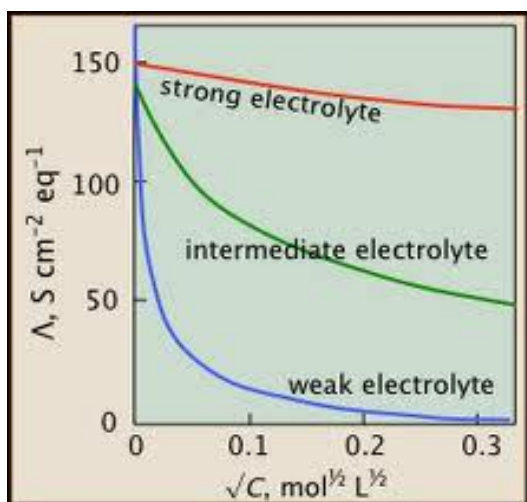
(γ) Τέλος, θα υπολογίσουμε την τιμή του Λ° για το οξικό οξύ, έχοντας προσδιορίσει την μολική αγωγιμότητα σε άπειρη αραίωση κατάλληλων ισχυρών ηλεκτρολυτών και χρησιμοποιώντας τον *Νόμο της ανεξάρτητης κίνησης των ιόντων του Kohlrausch*.

Μεταξύ ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών υπάρχει η παρακάτω βασική διαφορά:

Στα αραιά διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών, η μολική αγωγιμότητα είναι γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης $\sqrt{C}$. Αυτό όμως δεν συμβαίνει με τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, όπως δείχνει το Σχήμα 2.

Σχήμα 1. Μεταβολή της Λ_m συναρτήσει της C για έναν ισχυρό (NaCl) και έναν ασθενή ηλεκτρολύτη (CH_3COOH). (Το σχήμα έχει ληφθεί από την *Physical Chemistry* του Atkins)





Σχήμα 2. Μεταβολή της Λ_m συναρτήσει της $\sqrt{C}$ για έναν ισχυρό (άνω καμπύλη), έναν ενδιάμεσο (μεσαία καμπύλη), και έναν ασθενή ηλεκτρολύτη (κάτω καμπύλη),.



ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όργανα: Αγωγιμόμετρο, κυψελίδα αγωγιμομέτρου γνωστής σταθεράς (η σταθερά αναγράφεται πάνω στην κυψελίδα)

Υαλικά και σκεύη: Ογκομετρικές φιάλες 100 mL, σιφώνια, υδροβολέας, ελαστικό άπιο (πουάρ)

Αντιδραστήρια: Τα παρακάτω υδατικά διαλύματα, όλα με συγκέντρωση $M/10 = 0,1 M$: NaCl, CH_3COONa , HCl, CH_3COOH .



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Αποφύγετε επαφών χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, και ιδιαίτερα των οξέων, με στόμα, δέρμα και μάτια. Μη χρησιμοποιείτε σιφώνιο αναρροφώντας με το στόμα – χρησιμοποιείτε γι' αυτό το ειδικό πουάρ. Σε περίπτωση επαφής, ξεπλύνετε αμέσως με άφθονο νερό βρύσης. Σε περίπτωση ατυχήματος να το αναφέρετε αμέσως σε υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Απορρίψτε τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια στις ειδικές σημασμένες φιάλες. Θα σας ενημερώσει γι' αυτές το προσωπικό του εργαστηρίου.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρασκευάζουμε ανά πέντε διαλύματα, συγκεντρώσεων 1M/10, 1M/20, 1M/50, 1M/250 και 1M/1250 (δηλαδή 0,1M, 0,05M, 0,02M, 0,004M και 0,0008M αντιστοίχως) για κάθε ένα από τους παρακάτω ηλεκτρολύτες: Χλωριούχο νάτριο, οξικό νάτριο, υδροχλωρικό οξύ και οξικό οξύ.



Το νερό της αραίωσης καθώς και τα χρησιμοποιούμενα σκεύη, πρέπει να είναι επιμελώς καθαρά. Οι ακαθαρσίες του συνήθους απεσταγμένου νερού είναι δυνατόν να επηρεάσουν σημαντικά τις μετρήσεις κυρίως στα πολύ αραιά διαλύματα.

Τα διαλύματα των παραπάνω ηλεκτρολυτών παρασκευάζονται αρχίζοντας από το πυκνότερο διάλυμα. Εν συνεχεία, από το πυκνότερο διάλυμα παρασκευάζουμε με αραίωση το αμέσως αραιότερο διάλυμα, κ.ο.κ.. Η αραίωση γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εφαρμόζεται η σχέση:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

Όπου: M_1 = η μολική συγκέντρωση (molarity) του πυκνού διαλύματος,

V_1 = ο όγκος του πυκνού διαλύματος

M_2 = η μολική συγκέντρωση του αραιού διαλύματος

V_2 = ο όγκος του αραιού διαλύματος

Η μέτρηση του όγκου V_1 γίνεται με προχοΐδα εκτός κι αν πρόκειται για τιμή όγκου που είναι δυνατόν να μετρηθεί ακριβώς με σιφώνιο (5, 10, 20, 25 ή 50mL).

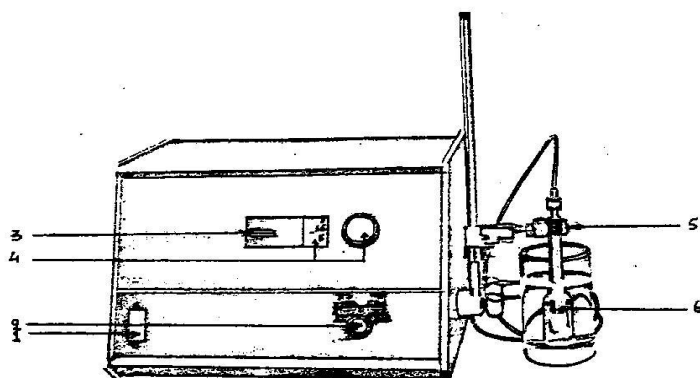
Αφού παρασκευάσουμε τα παραπάνω διαλύματα, μετρούμε με το αγωγιμόμετρο τις αγωγιμότητές τους, χρησιμοποιώντας κυψελίδα γνωστής σταθεράς κ^{-1} και αρχίζοντας από το αραιότερο διάλυμα.



Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται όσο το δυνατόν σε σταθερή θερμοκρασία, γιατί η αγωγιμότητα εξαρτάται σημαντικά από αυτή. Το ποτήρι με το μετρούμενο διάλυμα πρέπει να τίθεται σε μεγαλύτερο που περιέχει νερό στους 25°C, ή σε θερμοστάτη.

¹ * Αναγράφεται πάνω στην κυψελίδα.

ΣΧΗΜΑ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟΥ



1. Κύριος διακόπτης
2. Επιλογέας περιοχής αγωγιμότητας
3. Δείκτης του μηδενός
4. Ποτενσιόμετρο ισορροπίας με κλίμακα ανάγνωσης
5. Κοίλωμα τοποθέτησης κυψελίδας
6. Κυψελίδα

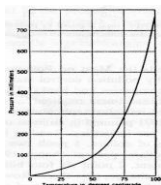
ΟΔΗΓΙΕΣ ΧΡΗΣΕΩΣ ΤΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟΥ

1. Συνδέουμε το αγωγιμόμετρο με πηγή 220 V
2. Πλένουμε καλά την κυψελίδα αγωγιμότητας με νερό και κατόπιν με ένα μέρος του προς μέτρηση διαλύματος και την βυθίζουμε στο διάλυμα, το οποίο βάζουμε μέσα σε ποτήρι ζέσης των 100 ή 150 cc και αυτό μέσα σε θερμοστάτη.
3. Όταν ο κύριος διακόπτης (1) είναι κλειστός, δηλ. βρίσκεται στο 0, τότε ο δείκτης του μηδενός (3) που αποτελείται από δυο κατά κορυφή γωνίες ερυθρού χρώματος, τέμνεται από τη μαύρη γραμμή της οθόνης ακριβώς στην κορυφή των γωνιών.
4. Τοποθετούμε το ποτενσιόμετρο ισορροπίας (4) στην ένδειξη 1 της κλίμακας αναγνώσεων και τον επιλογέα περιοχής αγωγιμότητας (2) στην περιοχή 1 κάτω από την ένδειξη μS ($1S = 1 \text{ siemens} = 1\text{mho}$). Γυρίζουμε τον κύριο διακόπτη (1) στο I. Παρατηρούμε ότι ο δείκτης του μηδενός (3) μετατοπίζεται προς τα πάνω και η μαυρη γραμμή της οθόνης τέμνει την κάτω γωνία. Στρέφουμε τότε τον διακόπτη (2) προς μεγαλύτερες περιοχές αγωγιμότητας, ώσπου για κάποια περιοχή ο δείκτης του μηδενός να μετατοπιστεί πλέον προς τα κάτω. Τότε, τοποθετούμε οριστικά τον διακόπτη (2) στην προηγούμενη περιοχή και στρέφουμε το ποτενσιόμετρο προς μεγαλύτερες τιμές, ώσπου ο δείκτης του μηδενός (3) να τέμνεται από τη μαύρη γραμμή της οθόνης στην κορυφή των γωνιών του. Κλείνουμε τον κύριο διακόπτη (1) και διαβάζουμε πάνω στην κλίμακα ανάγνωσης την ένδειξη.
5. Την ένδειξη αυτή την πολλαπλασιάζουμε με τον αριθμό της περιοχής που δείχνει ο διακόπτης (2) και βρίσκουμε την αγωγιμότητα του διαλύματος σε μS ή mS , ανάλογα του αν η περιοχή που δείχνει ο διακόπτης (2) βρίσκεται κάτω από την ένδειξη μS ή mS ($1\mu S = 10^{-6}\text{Ohm}^{-1} = 10^{-6}\text{mho}$ και $1mS = 10^{-3}\text{mho}$. Δηλ. $1mS = 10^3\mu S$). Ξεπλένουμε και συνεχίζουμε για τις άλλες μετρήσεις.



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Από τις τιμές αγωγιμότητας που βρέθηκαν, υπολογίζουμε τις ειδικές αγωγιμότητες, εφαρμόζοντας τη σχέση:



$$\kappa = \Lambda \cdot u \quad (3)$$

(όπου κ η ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε $S \cdot cm^{-1}$ ($mho \cdot cm^{-1}$), Λ η αγωγιμότητα σε S και u η σταθερά της κυψελίδας σε cm^{-1})

Στη συνέχεια υπολογίζουμε την μολική αγωγιμότητα κάθε διαλύματος εφαρμόζοντας τη σχέση (4):

$$\Lambda_m = \kappa \cdot 1000 / C \quad (4)$$

(όπου Λ_m η μολική αγωγιμότητα του διαλύματος σε $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ και C η συγκέντρωσή του σε mol/L).

Σημειώνουμε τις τιμές της αγωγιμότητας, ειδικής αγωγιμότητας και μολικής αγωγιμότητας κάθε ηλεκτρολύτη σε πίνακες όπως ο Πίνακας 1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Μετρήσεις και μετατροπές.

Συγκέντρωση C σε mol/L	$\sqrt{C}$	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ		
		Αγωγιμότητα (mho)	Ειδ. Αγωγιμότητα ($mho \cdot cm^{-1}$)	Μολική Αγωγιμότητα ($mho \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
0,1M				
0,05M				
0,02M				
0,004M				
0,0008M				
Μολική αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης $\Lambda^o = \dots$				

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 1, κατασκευάζουμε διαγράμματα που δείχνουν την μολική αγωγιμότητα κάθε ηλεκτρολύτη συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσής του. Από το διάγραμμα καθενός υπολογίζουμε τις $\Lambda^o_{CH_3COONa}$, Λ^o_{HCl} , Λ^o_{NaCl} και από αυτές την $\Lambda^o_{CH_3COOH}$.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Να καταγράψετε στα δικά σας φύλλα τα αποτελέσματα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Να συγκρίνετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξεικού οξέος που προσδιορίσατε με τη βιβλιογραφική τιμή $K_{25^{\circ}\text{C}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Να σημειώσετε στα δικά σας φύλλα λοιπές παρατηρήσεις, σχόλια και συμπεράσματα.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ



Να απαντήσετε στις ερωτήσεις που δίδονται στο τέλος των σημειώσεων αυτού του πειράματος.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟΥ

Γνωρίζουμε από τη φυσική ότι η αντίσταση R ενός αγωγού που έχει μήκος ℓ και εμβαδό διατομής S είναι:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (1)$$

όπου ρ η ειδική του αντίσταση. Η αγωγιμότητα ορίζεται ως το αντίστροφο της αντίστασης:

$$\text{Αγωγιμότητα } \Lambda = \frac{1}{R} \qquad \text{Ειδική αγωγιμότητα } \kappa = \frac{1}{\rho}$$

Επειδή η αντίσταση R (άρα και η αγωγιμότητα Λ) εξαρτάται από το μήκος ℓ και από το πάχος S του αγωγού, στα διαλύματα προτιμούμε τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}, \text{ επομένως:}$$

$$\kappa = \Lambda \frac{\ell}{S} \quad (2)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση (2) για να μετρήσουμε την κ ενός διαλύματος, που βρίσκεται σε ένα μεγάλο δοχείο, βυθίζουμε μέσα σε αυτό δύο μεταλλικές πλάκες εμβαδού $1 \times 1 \text{ cm}^2$ και που βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ τους 1 cm , και μετρούμε την αντίσταση R μεταξύ τους (Σχήμα 3). Αυτή θα ισούται με την ρ (αφού $\ell = 1$ και $S = 1$) και το αντίστροφό της θα είναι η κ

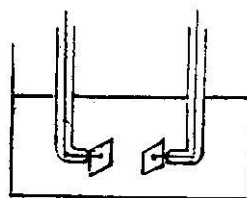
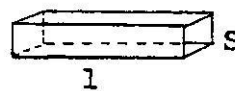
Όμως, οι μετρήσεις με μια τέτοια διάταξη ηλεκτροδίων έχει και τον εξής κίνδυνο: Το ηλεκτρικό πεδίο δεν περιορίζεται μόνο μεταξύ των πλακών του πυκνωτή αλλά επεκτείνεται εγκάρσια λόγω του φαινομένου της «απόθησης» των δυναμικών γραμμών (Σχήμα 4). Έτσι είναι δυνατό να παρεμποδίζεται το πεδίο από τον πυθμένα ή από ένα από τα τοιχώματα και η αντίσταση να εμφανίζεται αυξημένη και μη σταθερή.

Έτσι, για τις μετρήσεις της αγωγιμότητας χρησιμοποιούμε ειδικά δοχεία (συνήθως κλειστά) που έχουν τα ηλεκτρόδια σε ορισμένη θέση. Η έκταση των ηλεκτροδίων και η απόστασης μεταξύ τους δεν μας ενδιαφέρουν. Αντί γι' αυτό, κάθε δοχείο αγωγιμότητας ή κυψελίδα, βαθμολογείται ξεχωριστά μετρώντας την αντίσταση διαλύματος KCl συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Τα διαλύματα του KCl έχουν γνωστή τιμή ειδικής αγωγιμότητας. Για ένα τέτοιο δοχείο, είναι καλύτερα να γράψουμε τη σχέση (2) ως εξής:

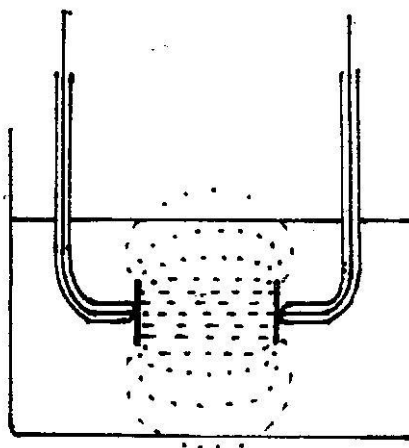
$$\kappa = \Lambda u$$

(3)

όπου u είναι μια συνάρτηση των ℓ και S . Η u θα εξαρτάται ακόμη και από τη μορφή του ελεύθερου χώρου κοντά στα ηλεκτρόδια. Αν μέσα στην κυψελίδα βάλουμε διάλυμα KCl



Σχήμα 3 Τα ηλεκτρόδια του αγωγιμομέτρου

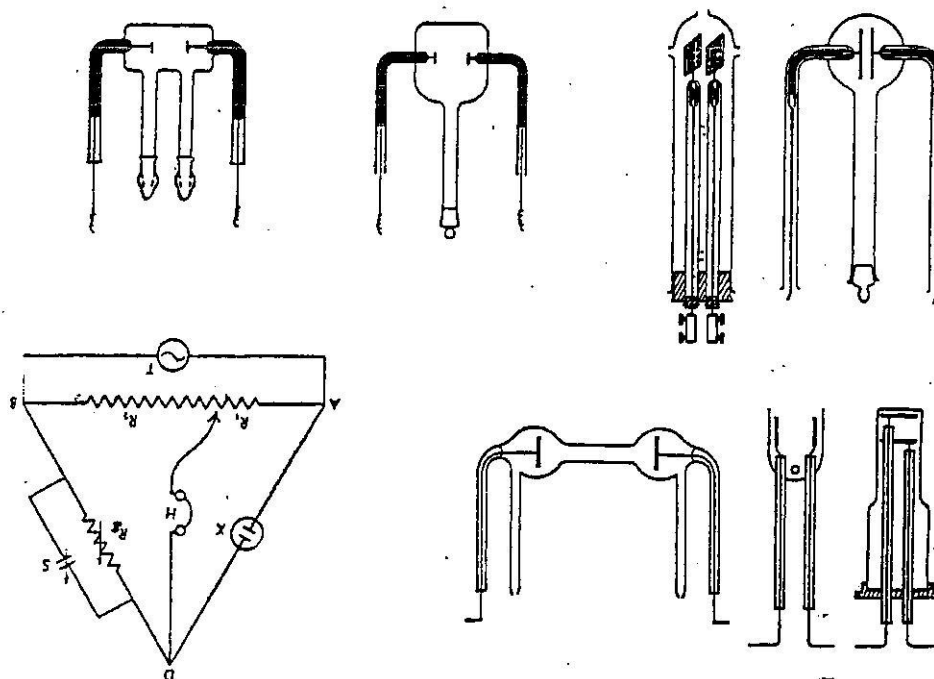


Σχήμα 4. Φαινόμενο «απόθησης» των δυναμικών γραμμών

γνωστής k και μετρήσουμε την αντίστασή του $R = \frac{1}{\Lambda}$, θα έχουμε από την (3) $u = \kappa R$. Έτσι προσδιορίζουμε μια κι έξω την τιμή της u που συνοδεύει μια συγκεκριμένη κυψελίδα. Γι' αυτό το λόγο η u ονομάζεται **σταθερά της κυψελίδας**.

Εάν η u είναι γνωστή, η σχέση (3) χρησιμοποιείται αντίστροφα, για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας κ ενός άγνωστου διαλύματος.

Τελικά για τις μετρήσεις χρειαζόμαστε μια κυψελίδα γνωστής u και ένα όργανο μέτρησης αντίστασης. Η πιο απλή μέθοδος είναι η γνωστή από τη φυσική **γέφυρα του Wheatstone** (Σχήμα 5). Συνήθως όμως χρησιμοποιούμε όργανα που καλούνται **αγωγιμόμετρα** που λειτουργούν στη ίδια βάση. Επί πλέον η κλίμακά τους είναι βαθμολογημένη ώστε να δίνει απ' ευθείας την τιμή της αγωγιμότητας $\Lambda = \frac{1}{R}$, ενώ πράγματι το όργανο μετρά αντίσταση R .



Σχήμα 5. Αρχή της γέφυρας Wheatstone (άνω δεξιά) και διάφορες κυψελίδες αγωγιμότητας.

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ



Η έννοια της μολικής αγωγιμότητας

Η ειδική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων εξαρτάται από τη **συγκέντρωση του διαλύματος**. Επομένως, για να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα τιμών αγωγιμότητας των διαφόρων ηλεκτρολυτών, πρέπει αυτά να αναφέρονται σε ορισμένη συγκέντρωση. Για τον σκοπό αυτό εισάγουμε την έννοια της **μολικής αγωγιμότητας** Λ_m .

Αν $\ell = 1\text{cm}$ και $S = 1\text{cm}^2$ τότε R και ρ έχουν (αριθμητικά) την ίδια τιμή. Άρα, **ειδική αγωγιμότητα** κ είναι η αγωγιμότητα του διαλύματος (δηλ. το αντίστροφο της αντίστασής του) εάν παρεμβάλλεται μεταξύ ηλεκτροδίων επιφάνειας 1cm^2 σε απόσταση 1cm . Εξάλλου, η **μολική αγωγιμότητα** Λ_m ορίζεται ως η *ειδική αγωγιμότητα που αντιστοιχεί σε μοναδιαία συγκέντρωση (molarity, 1M) του διαλύματος ηλεκτρολύτη*. Επομένως:

$$\Lambda_m = \kappa / C$$

Η μονάδα της μολικής αγωγιμότητας στο σύστημα SI είναι siemens ανά τετραγωνικό μέτρο ανά mol ($\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$) και συνήθεις τιμές είναι γύρω στο $10 \text{ mS m}^2 \text{mol}^{-1}$. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιούμε εκατοστά αντί μέτρα, οπότε:

$$\Lambda_m = \kappa \cdot 1000 / C \quad (\text{μονάδα: } \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}) \quad (4)$$

όπου κ η ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (σε S cm^{-1}). Επομένως, οι μονάδες της ισοδύναμης αγωγιμότητας είναι: $\text{mho} \cdot \text{cm}^2 \text{gr-equiv}^{-1}$.

Η μολική αγωγιμότητα δεν προσδιορίζεται απευθείας αλλά υπολογίζεται από τα κ και C .

Μολική αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης

Η **μολική αγωγιμότητα** με αύξηση της αραίωσης τείνει να πάρει μια οριακή τιμή. Η οριακή τιμή που αντιστοιχεί σε άπειρη αραίωση καλείται **ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης** και συμβολίζεται Λ° ή Λ^∞ .

Στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες η μολική αγωγιμότητα τείνει να λάβει την οριακή τιμή σε προσιτές αραιώσεις. Σε αραιά διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών, η μολική

αγωγιμότητα είναι γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης $\sqrt{C}$.² (βλ. Σχήμα 1).

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι μπορούμε να βρούμε την μολική αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη κατασκευάζοντας διάγραμμα με τις τιμές της $\sqrt{C}$ (για πολύ αραιά διαλύματα) στον άξονα των τετμημένων (δηλ. στον άξονα x) και τις τιμές Λ_m στον άξονα των τεταγμένων (δηλ. στον άξονα y). Προεκτείνοντας την ευθεία που παίρνουμε με αυτόν τον τρόπο, μέχρι τον άξονα των τεταγμένων, βρίσκουμε την αντίστοιχη Λ° (Σχήμα 1).

Η περίπτωση των ασθενών ηλεκτρολύτων: Νόμος του Kohlrausch και Νόμος της ανεξάρτης κίνησης των ιόντων του Kohlrausch

Η παραπάνω μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, γιατί σε αυτούς με την αύξηση της αραιώσης αυξάνεται όλο και πιο πολύ η Λ_m με αποτέλεσμα να λαμβάνεται η καμπύλη (σχ.4, κάτω) από την οποία δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα η Λ° .

Στην περίπτωση των ασθενών ηλεκτρολυτών ο προσδιορισμός της Λ° γίνεται υπολογιστικά βάσει του **Νόμου της ανεξάρτης κίνησης των ιόντων του Kohlrausch**. Σύμφωνα με αυτόν, σε άπειρη αραιώση τα ιόντα ενός ηλεκτρολύτη συμπεριφέρονται ανεξάρτητα μεταξύ τους ή αλλιώς η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης είναι ίση με το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του κατιόντος και του ανιόντος.

Δηλαδή: $\Lambda^\circ = \lambda_+ + \lambda_-$ (5)

λ_+ = ιοντική αγωγιμότητα κατιόντος (σε άπειρη αραιώση)

λ_- = ιοντική αγωγιμότητα ανιόντος (σε άπειρη αραιώση)

Έτσι, για τους παρακάτω τέσσερις ηλεκτρολύτες θα έχουμε:

$$\Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}^+}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{Na}^+}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{HCl}} = \lambda^\circ_{\text{H}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = \lambda^\circ_{\text{Na}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}$$

Άρα, αν πάρουμε το άθροισμα:

$$\Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \Lambda^\circ_{\text{HCl}} - \Lambda^\circ_{\text{NaCl}} = \lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^\circ_{\text{H}^+} = \Lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

² Με εκτεταμένη σειρά μετρήσεων, τον 19^ο αιώνα, ο Kohlrausch έδειξε ότι: $\Lambda_m = \Lambda^\circ - K \sqrt{C}$, όπου η σταθερά K βρέθηκε να εξαρτάται περισσότερο από τον τύπο του ηλεκτρολύτη (MA, M₂A, κ.λπ.) παρά από την ταυτότητά του. Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως ο **Νόμος του Kohlrausch**. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι για C = 0, $\Lambda_m = \Lambda^\circ$.

Δηλ. η Λ° του CH_3COOH βρίσκεται από το άθροισμα των Λ° του CH_3COONa και του HCl εάν αφαιρέσουμε την Λ° του NaCl . Αλλά, τα CH_3COONa , HCl και NaCl είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και οι Λ° τους μπορούν να υπολογιστούν εύκολα από τα διαγράμματα, όπως είπαμε προηγουμένως. Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί και η Λ° του CH_3COOH .

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Οριακές ιοντικές αγωγιμότητες (λ_+ και λ_-) στους 25°C ($\text{mho cm}^2 / \text{equiv}$).

Κατιόντα	λ_+				
Ag^+	61.9	Zn^{++}	52.8	I^-	76.8
Al^{+++}	61	NH_4^+	73.5	IO_3^-	40.5
Ba^{++}	63.9	CH_3NH_3^+	58.3	IO_4^-	54.5
Ca^{++}	59.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	47.2	NO_2^-	71.8
Cd^{++}	54	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	51.5	NO_3^-	71.4
Ce^{+++}	70	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	42.0	OH^-	198.6
Co^{++}	53	Ανιόντα	λ_-	PO_4^{---}	69.0
Cr^{+++}	67	Br^-	78.1	SCN^-	66
Cu^{++}	55	BrO_3^-	55.8	SO_3^{--}	79.9
Fe^{++}	54	Cl^-	76.35	SO_4^{--}	80.0
Fe^{+++}	68	ClO_3^-	64.6	CH_3COO^-	40.9
H^+	349.82	ClO_4^-	67.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32.4
Hg^{++}	53	CN^-	78	$(\text{CH}_2\text{Cl})\text{COO}^-$	39.7
K^+	73.5	CO_3^{--}	72	Κιτρικικό	70.2
Li^+	38.69	CrO_4^{--}	85	Μυρμηκικό	54.6
Mg^{++}	53.06	F^-	54.4	HOOC-COO^-	40.2
Mn^{++}	53.5	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	111	$\text{COO}_2\text{COO}^{--}$	74.2
Na^+	50.11	HCO_3^-	44.5	Σαλικυλικό	36
Ni^{++}	50	HPO_4^-	57	Τρυγικό	64
Pb^{++}	71	HS^-	65	CCl_3COO^-	36.6
		HSO_4^-	50		

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ: Η άσκηση αυτή βασίζεται στο βιβλίο *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία* (βλ. Βιβλιογραφία). Η μεταγραφή στη δημοτική έγινε από τον υποψήφιο διδάκτορα Σωτήριο Χαρτζάβαλο.) Στο κείμενο έχουν γίνει αλλαγές και βελτιώσεις από τον Γ. Τσαπαρλή. Η παρούσα δομή διαμορφώθηκε από τον Γ. Τσαπαρλή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος, *Εργαστηριακή Φυσικοχημεία*, Β' Έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1987-88: σσ. 402-409, & Άσκηση 8a, σσ. 302-313.
P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University press, 1998 (pp. 737-738).

Επίσης μπορείτε να κάνετε αναζήτηση στο Google:

electrical conductivity meter, conductance, conductivity, molar conductivity, molar conductivity of strong and weak electrolytes, limiting molar conductivity, Kohlrausch law, Kohlrausch law of independent migration of ions



ΠΕΙΡΑΜΑ ΗΧ1: ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Τι ονομάζεται σταθερά κυβελή ιδος αγωγιμομέτρου και πώς αυτή προσδιορίζεται ;
2. Πώς ορίζεται η ισοδύναμη αγωγιμότητα και για ποιον λόγο εισήχθη αυτή ;
(ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Στην τρέχουσα βιβλιογραφία χρησιμοποιείται κυρίως το μέγεθος *μολαρική -ή σωστότερα μολική-αγωγιμότητα*. Ποιος πρέπει να είναι ο ορισμός της μολαρικής αγωγιμότητας ;)
3. Τι ονομάζεται ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως και πώς αυτή συμβολίζεται ;
4. Ποια η διαφορά μεταξύ ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών ως προς την μεταβολή της ισοδύναμης αγωγιμότητας συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της συγκεντρώσεως ; Να σχεδιάσεις το σχετικό διάγραμμα.
5. Να εφαρμόσεις την αρχή του Kohlrausch για τους ηλεκτρολύτες CH_3COOH , CH_3COONa , HCl και NaCl .
6. Πώς προσδιορίζεται αγωγιμομετρικά ο βαθμός διαστάσεως και εξ αυτού η σταθερά διαστάσεως του CH_3COOH ;
- 7.* Ένα αγωγιμόμετρο έχει ηλεκτρόδια με επιφάνεια $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ και σε απόσταση 0,01 m. Όταν το δοχείο του αγωγιμομέτρου πληρωθεί με ένα διάλυμα που περιέχει $58,46 \text{ kg m}^{-3} \text{ NaCl}$, η ηλεκτρική αντίστασή του είναι 5,83 Ω. Να υπολογίσεις την μολαρική αγωγιμότητα του διαλύματος.
- 8.* Οι μολαρικές αγωγιμότητες διαλυμάτων 0,001 M KCl , NaCl και K_2SO_4 είναι αντιστοίχως $1,498 \times 10^{-2}$, $1,265 \times 10^{-2}$ και $3,066 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Να υπολογίσεις μια προσεγγιστική τιμή για την μολαρική αγωγιμότητα διαλύματος 0,001 M. Σε ποια αρχή βασίστηκε ο υπολογισμός αυτός ;
 Na_2SO_4