

ZALEŻNOŚĆ PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO ELEKTROLITÓW OD TEMPERATURY; SPRAWDZANIE REGUŁY WALDENA

Cel ćwiczenia: pomiar przewodności elektrycznej właściwej (konduktywności) σ i lepkości η elektrolitu w funkcji temperatury oraz sprawdzenie reguły Waldena, która głosi, że iloczyn $\sigma \cdot \eta = \text{const.}$ jest niezależny od temperatury.

Zagadnienia: dysocjacja elektrolityczna, stopień dysocjacji, zależność gęstości prądu od koncentracji i ruchliwości jonów, związek ruchliwości jonów z lepkością, wzór Stokesa, przepływ laminarny, reguła Waldena.

47.1. Wprowadzenie

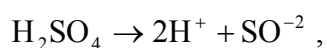
Do elektrolitów, czyli przewodników drugiej klasy, należą przede wszystkim roztwory soli, kwasów i zasad w wodzie lub w innym rozpuszczalniku o dużej przenikalności dielektrycznej, np. w acetonie. Ogólnie elektrolitami są substancje o tzw. wiązańach jonowych. Cząsteczki takich substancji są złożone z atomów lub grup atomów o ładunkach przeciwnego znaku (jonów), przyciągających się siłami kulombowskimi. Jeżeli z pewnych przyczyn, np. z powodu rozpuszczenia czy stopienia substancji, siły oddziaływania między jonami zostają znacznie zmniejszone, to już nawet ruchy termiczne jonów wystarczą do zerwania wiązań. Obojętne elektrycznie

cząsteczki ulegają wtedy tzw. dysocjacji, czyli rozpadowi na swobodne jony, zdolne do przewodzenia prądu.

W odróżnieniu zatem od przewodników metalicznych (przewodników pierwszej klasy), w których w przewodzeniu prądu biorą udział jedynie swobodne elektrony o bardzo małej masie, nośnikami prądu w elektrolitach są jony o dużej masie. Przewodzenie prądu przez elektrolity – konduktancja jonowa – jest więc związane z transportem masy.

Jonami dodatnimi, zwanymi kationami, są jony wodoru i metali; jonami ujemnymi, zwanymi anionami są jony reszt kwasowych i grupy wodorotlenowej OH.

Przykłady procesów dysocjacji:



Nie wszystkie cząsteczki substancji rozpuszczonej są zdysocjowane. Dysocjacji towarzyszy bowiem proces odwrotny, zwany rekombinacją. Polega on na łączeniu się dostatecznie zbliżonych do siebie jonów przeciwnego znaku w obojętne cząsteczki. Przy każdym stężeniu jonów ustala się stan równowagi, w których liczba cząsteczek dysocjujących w jednostce czasu jest równa liczbie cząsteczek rekombinowanych w tym czasie. Stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych n_0' do ogólnej liczby cząsteczek rozpuszczonych n_0 nazywamy stopniem dysocjacji α

$$\alpha = \frac{n_0'}{n_0} , \quad (47.1)$$

wielkości n_0' i n_0 oznaczają liczby cząsteczek znormalizowane do jednostki objętości roztworu. Stopień dysocjacji zależy od kilku czynników, takich jak temperatura, stężenie roztworu i rodzaj roztworu. Są roztwory silnie

dysocjujące (nazywamy je elektrolitami silnymi) i słabo dysocjujące (elektrolity słabe).

Z chwilą przyłożenia do elektrolitu zewnętrznego pola elektrycznego E , tzn. z chwilą zanurzenia do roztworu dwóch elektrod połączonych ze źródłem napięcia, na jony działają siły elektryczne $F = qE$. Pod ich wpływem istniejące w roztworze kationy zmierzają do elektrody o potencjale niższym (katody), a aniony do elektrody o potencjale wyższym (anody). Jony uzyskują prędkość ruchu uporządkowanego zwaną prędkością unoszenia (v). Prędkość ta nakłada się na chaotyczny, termiczny ruch jonów. Uporządkowany ruch ładunków elektrycznych stanowi prąd. Zgodnie z umową, kierunek prądu będzie kierunkiem ruchu ładunków dodatnich – kationów. Do prądu tego dodaje się prąd płynących w przeciwnym kierunku ładunków przeciwnego znaku – anionów.

Gęstość prądu j , jak wynika z definicji tej wielkości wyniesie

$$j = n_+ q_+ v_+ + n_- q_- v_- , \quad (47.2)$$

przy czym n , q , v z indeksami $+$ i $-$ oznaczają odpowiednio koncentrację (liczby jonów w jednostce objętości), ładunki i prędkości unoszenia jonów dodatnich i ujemnych. Ładunki jonów są całkowitą w -krotnością ładunku elektronu e (w jest wartościowością elektrochemiczną substancji). Biorąc pod uwagę, że jony powstają z cząsteczek elektrycznie obojętnych i sumaryczne ładunki kationów i anionów muszą być równe, otrzymamy:

$$j = an_0 we(v_+ - v_-) . \quad (47.3)$$

Jony poruszają się w przyspieszającym polu elektrycznym o natężeniu E . Prędkość jonów początkowo zwiększa się i ustala z chwilą zrównoważenia siły elektrycznej przez siłę oporu (lepkość) roztworu, proporcjonalną do prędkości jonów

$$q_{\pm} E = f_{\pm} v_{\pm} , \quad (47.4)$$

gdzie f_{\pm} – współczynnik proporcjonalności

Ruchliwość nośników ładunku ogólnie definiujemy jako stosunek prędkości unoszenia do natężenia pola elektrycznego

$$u_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{E} . \quad (47.5)$$

W przypadku, gdy w nośnikami ładunku są jony w elektrolitach, mamy

$$u_{\pm} = \frac{q_{\pm}}{f_{\pm}} . \quad (47.6)$$

Po wprowadzeniu pojęcia ruchliwości jonów, wzór na gęstość prądu (47.3) przyjmuje postać

$$j = \alpha n_0 w e (u_+ + u_-) E .$$

Porównując ostatni wzór z prawem Ohma $j = \sigma E$ otrzymamy następujące wyrażenie określające przewodność elektryczną właściwą σ

$$\sigma = \alpha n_0 w e (u_+ + u_-) .$$

Po prostych przekształceniach otrzymamy

$$\sigma = \alpha c F (u_+ + u_-) , \quad (47.7)$$

przy czym: $F = N_A e$ – stała Faradaya, N_A - stała Avogadry (liczba cząsteczek lub atomów w jednym molu substancji), oraz

$$c = \frac{n_0}{N_A / w} = w \frac{n_0}{N_A}$$

stężenie roztworu wyrażone w gramorównoważnikach rozpuszczonej substancji na jednostkę objętości roztworu.

Gramorównoważnikiem nazywamy liczbę gramów substancji równą stosunkowi jej względnej masy cząsteczkowej do wartościowości M/w . Jest to zatem masa jednego mola podzielona przez wartościowość.

Gdy temperatura roztworu wzrasta jego lepkość maleje (zmniejsza się współczynnik f_{\pm}), a zatem, zgodnie ze wzorem (47.6), zwiększa się ruchliwość jonów i dodatkowo może wzrastać stopień dysocjacji α . Wskutek tego, wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się silny wzrost przewodnictwa elektrolitów. Przewodność równoważnikowa, definiowana jako stosunek przewodności σ do stężenia roztworu c , rośnie wykładniczo ze wzrostem temperatury

$$\frac{\sigma}{c} = B \left(e^{-\frac{A}{RT}} \right), \quad (47.8)$$

gdzie B jest wielkością w przybliżeniu stałą (w określonym zakresie temperatur), natomiast A jest energią aktywacji procesu poruszania się jonów w lepkiem, stawiającym opór ośrodku, R jest uniwersalna stałą gazową. Wartość parametru A jest zbliżona do energii aktywacji laminarnego przepływu wody (w temperaturze 288 K wynosi 1,66 kJ), co świadczy o tym, że przewodnictwo jonowe zależy głównie od lepkości roztworu. Zakładając, że jon ma kształt kuli o promieniu r znacznie większym niż promień cząsteczek rozpuszczalnika, do opisu siły oporu działającej na jon (prawa strona równania 47.4) możemy przyjąć formułę Stokesa

$$F_{lep\pm} = 6\pi\eta r_{\pm} v_{\pm}, \quad (47.9)$$

gdzie η jest współczynnikiem lepkości. Z warunku równowagi sił (47.4) oraz ze wzoru (47.7) otrzymamy wówczas równanie

$$\sigma\eta = \frac{\alpha c F}{6\pi} \left(\frac{q_+}{r_+} + \frac{q_-}{r_-} \right), \quad (47.10)$$

z którego wynika, że iloczyn

$$\sigma\eta = \text{const} \quad (47.11)$$

jest wielkością stałą, niezależną od temperatury (o ile założymy stałość stopnia dysocjacji). Podana zależność nosi nazwę reguły Waldena.

Bardziej złożona jest zależność przewodnictwa elektrolitów od stężenia roztworu c . Przewodność σ nie tylko bezpośrednio zależy od stężenia roztworu c (47.7), ale również stopień dysocjacji α oraz ruchliwość u_{\pm} , od których zależy przewodnictwo, też są funkcjami stężenia. W elektrolitach mocnych, w których praktycznie wszystkie cząsteczki są zdysocjowane ($\alpha = 1$), istotną rolę odgrywa wpływ stężenia na ruchliwość jonów. W elektrolitach mocnych, z powodu dużej koncentracji jonów, a zatem małych odległości między nimi, nie można zaniedbać sił elektrostatycznego oddziaływania między nimi. Wokół jonów tworzą się chmury jonów przeciwnego znaku, powodując dodatkowe hamowanie ruchu jonów, a zatem zmniejszenie ich ruchliwości. Efekt ten rośnie w miarę zmniejszania się średniej odległości między jonami, czyli w miarę zwiększania stężenia roztworu. W rezultacie przewodność równoważnikowa σ/c elektrolitów mocnych nieznacznie zmniejsza się wraz ze stężeniem.

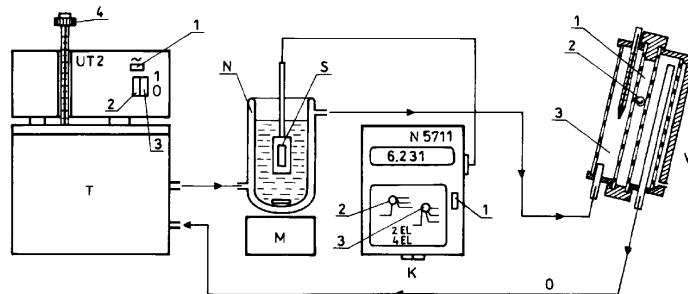
W elektrolitach słabych tylko część cząsteczek jest zdysocjowana. Koncentracja jonów jest nieduża i można pominąć wpływ elektrostatycznego oddziaływania między jonami na ich ruchliwość. Natomiast istotną rolę odgrywa silna zależność stopnia dysocjacji od stężenia. Stopień dysocjacji elektrolitów słabych rośnie wraz z rozcieńczeniem, dążąc do wartości 1 dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych. W rezultacie przewodność równoważnikowa bardzo silnie maleje ze stężeniem roztworu.

Jony po osiągnięciu elektrod tracą swój ładunek elektryczny i osadzają się na elektrodach w postaci obojętnych atomów lub zespołu atomów. Wydzielanie się różnych substancji na jednakowych początkowo elektrodach powoduje pojawienie się siły elektromotorycznej polaryzacji skierowanej przeciwnie do przyłożonego napięcia (powstawanie ogniwa). Aby uniknąć zakłócającego działania polaryzacji, podczas pomiaru przewodności elektrolitów posługujemy się prądem zmiennym. W przypadku prądu zmiennego występują ciągle na przemian po sobie polaryzacja i depolaryzacja

elektrod. W rezultacie przy dostatecznie dużej częstotliwości prądu płynie przez elektrolit prąd o średnim natężeniu takim jakby siły elektromotorycznej polaryzacji w ogóle nie było.

47.2. Układ pomiarowy, zasada pomiaru

Układ pomiarowy (rys. 47.1) składa się z wiskozymetru Höpplera W do pomiaru lepkości oraz naczynka elektrolitycznego N wraz z sondą S , pozwalającą mierzyć przewodność elektryczną i temperaturę. Całość jest termostatowana cieczą płynącą z termostatu T o regulowanej temperaturze. Zarówno przewodność, jak i lepkość są mierzone w tej samej temperaturze. Konduktometr cyfrowy K jest źródłem prądu zmiennego o częstotliwości 500 Hz, mierzy on napięcie między elektrodami oraz przetwarza te dwie wielkości (prąd i napięcie) na przewodność elektryczną G będącą odwrotnością oporności elektrolitu R ($G = 1 / R$; $[G] = \Omega^{-1} = S$ (simens)).



Rys. 47.1. Układ do pomiaru przewodności elektrycznej i współczynnika lepkości elektrolitu w funkcji temperatury: T – ultratermostat: 1 – wyłącznik zasilania, 2 – wyłącznik grzania, 3 – wyłącznik mieszania, 4 – termometr kontaktowy, M – mieszadło magnetyczne, N – naczynie z elektrolitem, S – sonda pomiarowa (czujnik), K – konduktometr cyfrowy: 1 – wyłącznik zasilania, 2 – pokrętło wyboru rodzaju pracy (T – pomiar temperatury, G – pomiar przewodności, σ – pomiar przewodności właściwej, K – odczyt i regulacja stałej sondy), W – wiskozymetr Höpplera: 1 – rurka, 2 – kulka, 3 – osłona termostacyjna, O – obieg cieczy (wody) grzejącej

W przypadku sondy czteroelektrodowej (4EL) prąd jest doprowadzany do elektrod prądowych (zewnętrznych), a napięcie jest mierzone między elektrodami napięciowymi (wewnętrzными). W przypadku sondy

dwuelektrodowej (2EL) napięcie i prąd odniesione są do tych samych dwóch elektrod. Oporność elektryczną właściwą ρ lub przewodność elektryczną właściwą $\sigma = 1 / \rho$ można by zmierzyć bezpośrednio ze wzoru

$$\sigma = G \frac{l}{S}, \quad (47.12)$$

mierząc przewodność G i wymiary przewodnika elektrolitycznego (l – odległość między elektrodami, S – powierzchnia elektrody). Pomiar taki wymaga jednak, aby między zanurzonymi w elektrolicie elektrodami panowało jednorodne pole elektryczne, co jest trudne do wykonania w praktyce. Dlatego posługujemy się pośrednią metodą pomiaru mierząc przewodność G_w elektrolitu wzorcowego o znanej przewodności właściwej ρ_w w tych samych warunkach pomiarowych. Wówczas

$$\sigma = \frac{\sigma_w}{G_w} G = KG, \quad (47.13)$$

gdzie $K = \frac{\sigma_w}{G_w}$ – stała sondy pomiarowej [K] = m⁻¹.

W konduktometrze stosowanym w tym ćwiczeniu sonda pomiarowa zawiera również termopór platynowy, co pozwala równocześnie określić temperaturę elektrolitu.

Zasada pomiaru współczynnika lepkości η za pomocą wiskozymetru Höpplera opisana jest w ćwiczeniu 8 (cz.II skryptu).

Termostaty znajdują zastosowanie tam, gdzie przebiegający proces zależy od temperatury podczas pomiarów temperatura musi być stała. Działanie termostatu polega na stabilizacji temperatury cieczy w zbiorniku przez sterowaną czujnikiem temperaturowym grzałką. Rolę czujnika pełni termometr kontaktowy ze słupkiem rtęci. U nasady termometru kontaktowego znajduje się pokrętło regulacji, którym zmienia się położenie wskaźnika temperatury. Jeśli słupek rtęci osiągnie poziom wskaźnika, to obwód grzałki zostaje rozarty i układ się chłodzi. W konsekwencji słupek rtęci opada i grzałka

zaczyna grzać ponownie. Termostat wymusza zamknięty obieg cieczy przez urządzenie pomiarowe, w którym jest kontrolowana temperatura.

Temperaturę rzeczywistą elektrolitu odczytuje się nie z termometru kontaktowego, lecz ze wskazań konduktometru nastawionego na pomiar temperatury.

47.3. Zadania do wykonania

Ze względu na dużą objętość cieczy w naczynku elektrolitycznym, równowaga termiczna ustala się wolniej niż w wiskozymetrze Höpplera. Współczynnik lepkości można wyznaczyć już po około 10 minutach od ustalenia się nowej temperatury. Należy go mierzyć tylko w kierunku opadania kulki, zaznaczonym strzałką na wiskozymetrze, przy czym pierwszy pomiar po ustaleniu się nowej równowagi termicznej odrzucamy, ponieważ jest obciążony dużym błędem spowodowanym brakiem mieszania w rurce napełnionej cieczą i dopiero ruch kulki wyrównuje temperaturę elektrolitu w całej objętości.

Pomiar przewodnictwa oraz współczynnika lepkości należy wykonać dla około pięciu różnych temperatur. W wiskozymetrze i naczynku elektrolitycznym znajduje się ten sam roztwór elektrolitu NaCl 0,5% w roztworze wody i gliceryny w stosunku 4:1.

A. Pomiary

1. Umieścić elektrody w naczynku elektrolitycznym, uruchomić mieszadło magnetyczne.
2. Zgodnie z instrukcją obsługi wiskozymetru Höpplera, zmierzyć dwukrotnie lepkość roztworu w temperaturze pokojowej, pamiętając o wcześniejszych uwagach.

3. Ustawić konduktometr na pomiar temperatury i odczytać temperaturę elektrolitu, a następnie ustawić konduktometr na pomiar przewodności i zmierzyć jej wartość. Zwrócić uwagę na prawidłowy dobór zakresów tak, aby odczytać maksymalną liczbę cyfr. Zanotować zmierzone wartości.
4. Następne pomiary należy wykonać ustawiając termometr kontaktowy na wyższe temperatury np. 30, 35, 40, 45, 50° C. Nie przekraczać 50° C. Za każdym razem czekać aż ustali się równowaga termiczna w roztworze.
5. Po zakończeniu pomiarów wyłączyć mieszadło, wyjąć sondę z naczynka elektrolitycznego, wypłukać ją w naczyniu z wodą destylowaną i umieścić na statywie. Uruchomić chłodzenie układu: termometr kontaktowy ustawić na temperaturę niższą od pokojowej, czerwoną dźwignię zaworu chłodzenia przekręcić w lewo do pozycji poziomej.

B. Opracowanie wyników

1. Obliczyć wartość współczynnika lepkości korzystając z zależności $\eta = K_w t$, gdzie K_w jest stałą wiskozymetru (podaną w instrukcji roboczej), a t jest zmierzonym czasem opadania kulki w wiskozymetrze. Wyznaczyć błąd bezwzględny pomiaru współczynnika lepkości.
2. Przedstawić na wykresach: zależności: współczynnika lepkości i przewodności elektrolitu od temperatury.
3. Sprawdzić regułę Waldena. Podać w tabelce wartość współczynnika lepkości i przewodności dla każdej z mierzonych temperatur. Podać błąd wyznaczenia tej stałej, wiedząc, z jaką dokładnością został wyznaczony współczynnik lepkości i przewodność roztworu. Wykreślić η, σ w funkcji temperatury.
4. Jeśli są odstępstwa od reguły Waldena, to spróbuj podać przyczyny tego zjawiska.

Błędy pomiaru

1. Przewodności:

0,5% zakresu + 1 cyfra dla wartości przewodności od 0,02– 2 S/m.,

2,5% zakresu dla wartości przewodności większych od 2 S/m. i mniejszych od 20 mS/m,

2. Temperatury: 1,5°C