

Fizikalna kemija

Poročilo

Vaja: Prevodnost elektrolitov

Simon Bukovšek

Datum vaje: 19. april 2024

1 Naloga

Cilj vaje je, da izmerimo prevodnost raztopin močnih in šibkih elektrolitov ter izračunamo molsko prevodnost pri neskončnem razredčenju Λ^∞ . Pri šibkem elektrolitu je potrebno določiti tudi konstantno ionizacije K_c .

2 Osnove

Električna prevodnost σ je količina (v splošnem tenzor), ki povezuje gostoto električnega toka \mathbf{j} z električnim poljem \mathbf{E} : $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$. V fizikalni kemiji se ta količina označuje s črko κ in se meri v enotah $S/m = 1/(\Omega m)$. Prevodnost raztopine je odvisna od lastnosti in koncentracij raztopljenih elektrolitov. Celica za merjenje specifične prevodnosti je sestavljena iz dveh elektrod, ki sta potopljene v raztopino elektrolita. Meritev upora med elektrodama omogoča določitev prevodnosti raztopine, ki jo izračunamo po enačbi

$$\kappa = \frac{K_{\text{cel}}}{R}.$$

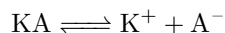
Celico oziroma njeno konstanto K_{cel} je pred uporabo potrebno umeriti na referenčni raztopini z znano prevodnostjo in koncentracijo. Za lažje primerjanje med raztopinami definiramo molaro specifično prevodnost Λ kot

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c},$$

kjer c predstavlja koncentracijo raztopine. Za močne elektrolite pri majhnih koncentracijah velja zveza

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c},$$

kjer je Λ^∞ molska prevodnost pri neskončni razredčitvi, A pa konstanta, ki je odvisna od elektrolita. Šibki elektroliti ne disociirajo popolnoma, zato zgornji zakon ne velja več točno. Za reakcijo



s stopnjo disociacije α velja

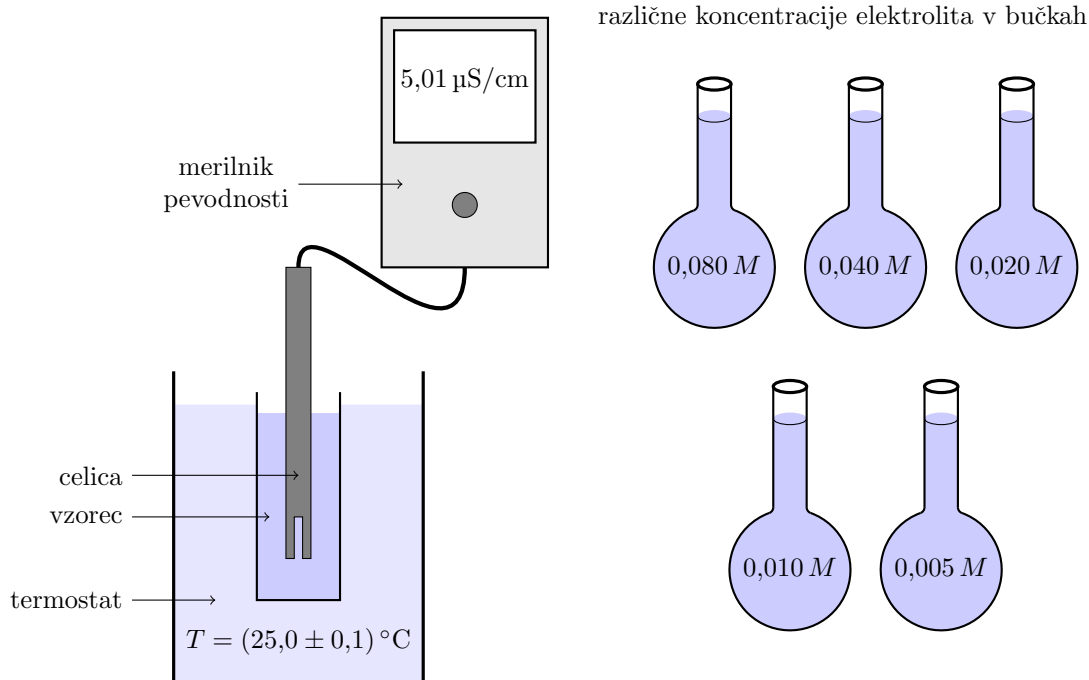
$$K_c \approx K_a \approx \frac{\alpha^2 c / c^\ominus}{1 - \alpha}.$$

Ker je stopnja ionizacije majhna, je molska prevodnost $\Lambda = \kappa / (\alpha c) = \Lambda^\infty / \alpha$. Zveza tako postane

$$\Lambda \frac{c}{c^\ominus} = K_c \frac{(\Lambda^\infty)^2}{\Lambda} - K_c \Lambda^\infty.$$

3 Aparatura

Močen in šibki elektrolit je bil razredčen na različne koncentracije in shranjen v bučkah (slika desno). Meritve so bile izvedene pri kontrolirani temperaturi $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ v vodnem termostatu s pomočjo celice za merjenje prevodnosti (slika levo).



4 Meritve

Vse meritve prevodnosti so bile izvedene pri temperaturi $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Pred meritvami sta bili obe celici umerjeni, da sta na $0,2\text{ M}$ raztopini KCl pokazali prevodnost $5,07\ \mu\text{S}/\text{cm}$. Na celici za močne elektrolite je bila umeritvena konstanta $\kappa/\kappa_m = 0,5460$, na celici za šibke elektrolite pa $\kappa/\kappa_m = 0,1077$. Meritve prevodnosti so prikazane v spodnji tabeli, pri čemer c predstavlja molarno koncentracijo elektrolita, κ pa specifično prevodnost.

Močni elektroliti	
c [mol/L]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
0,080	8640 ± 10
0,040	4480 ± 10
0,020	2310 ± 10
0,010	1188 ± 1
0,005	606 ± 1

Šibki elektroliti	
c [mol/L]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
$2,00 \cdot 10^{-3}$	$76,5 \pm 0,3$
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$53,0 \pm 0,1$
$5,00 \cdot 10^{-4}$	$36,0 \pm 0,1$
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$25,3 \pm 0,1$
čista voda	$4,01 \pm 0,05$

5 Analiza meritev

5.1 Močni elektroliti

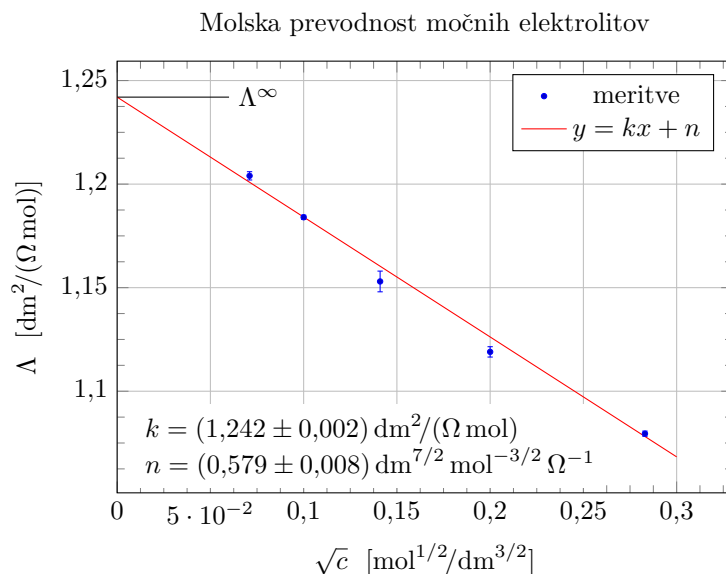
Za močne elektrolite velja zveza

$$\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c}.$$

Da določimo molsko prevodnost raztopin, moramo njihovi specifični prevodnosti odšteti specifično prevodnost čiste vode in rezultat deliti s koncentracijo: $\Lambda = (\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})/c$. Absolutna napaka pri vrednosti $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ je kar enaka kot napaka pri vrednosti κ . Za koncentracije smo predpostavili, da je njihova napaka bistveno manjša od napak pri prevodnostih, zato je napaka pri Λ enaka $\Delta(\Lambda) = \Delta(\kappa)c/(\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})$. Rezultati so prikazani v spodnji tabeli. Za nadaljnje izračune je podan tudi koren iz koncentracije.

c [mol/L]	$\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Λ [$\text{dm}^2/(\Omega \text{ mol})$]	\sqrt{c} [$\text{mol}^{\frac{1}{2}} \text{L}^{-\frac{1}{2}}$]
0,080	8640 ± 10	$1,079 \pm 0,001$	0,283
0,040	4480 ± 10	$1,119 \pm 0,003$	0,200
0,020	2310 ± 10	$1,153 \pm 0,005$	0,141
0,010	1186 ± 1	$1,183 \pm 0,001$	0,100
0,005	602 ± 1	$1,203 \pm 0,002$	0,071

Podatki so prikazani na spodnjem grafu.



Ocena parametrov pri linearni regresiji $y \sim ax + b$ gre po sledečih formulah. Naj imamo pri x_i izmerke y_i z napakami σ_i , pri čemer je $x \in \{1, 2, \dots, n\}$. Definirajmo

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad S_x = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2}, \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}, \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2}, \quad S_y = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\sigma_i^2}.$$

Po metodi najmanjših kvadratov dobimo oceno za parametra a in b :

$$a = \frac{SS_{xy} - S_x S_y}{SS_{xx} - S_x^2}, \quad b = \frac{S_{xx} S_y - S_x S_{xy}}{SS_{xx} - S_x^2},$$

ter njuni varianci:

$$\text{var}(a) = \frac{S}{S_{xx} S - S_x^2}, \quad \text{var}(b) = \frac{S_{xx}}{S_{xx} S - S_x^2}.$$

V našem oprimeru imamo $\Lambda = \Lambda^\infty - A\sqrt{c}$, zato vstavimo $x_i \rightarrow \sqrt{c_i}$, $y_i \rightarrow \Lambda_i$, $a \rightarrow -A$ in $b \rightarrow \Lambda^\infty$. Za molsko prevodnost pri neskončni razredčitvi Λ^∞ in konstanto A dobimo

$$\Lambda^\infty = (1,242 \pm 0,002) \text{ dm}^2/(\Omega \text{ mol}) = (124,2 \pm 0,2) \text{ m}^2/(\Omega \text{ mol}),$$

$$A = (0,579 \pm 0,008) \text{ dm}^{7/2} \text{ mol}^{-3/2} \Omega^{-1},$$

pri čemer smo za absolutno napako koeficientov vstavili koren iz izračunanih varianc.

5.2 Šibki elektroliti

Za šibke elektrolite velja zveza

$$\Lambda \frac{c}{c^\ominus} = K_c \frac{(\Lambda^\infty)^2}{\Lambda} - K_c \Lambda^\infty.$$

Za izračun linearne regresije potrebujemo vrednosti $\Lambda c/c^\ominus$ in Λ^{-1} . Prva je nadvse enostavna, saj je kar enaka $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ v enotah specifične molske prevodnosti. Napako $\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ izračunamo kot $\sqrt{\Delta(\kappa)^2 + \Delta(\kappa_{\text{H}_2\text{O}})^2}$. Za Λ^{-1} pa velja $\Delta(\Lambda^{-1}) = \Delta(\Lambda)/\Lambda^2$. Rezultati so prikazani v spodnji tabeli.

c [mol/L]	$\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Λ [$\text{dm}^2/(\Omega \text{ mol})$]	$\Lambda c/c^\ominus$ [$\text{dm}^2/(\Omega \text{ mol})$]	Λ^{-1} [$\Omega \text{ mol}/\text{dm}^2$]
0,002 00	$72,5 \pm 0,3$	$0,362 \pm 0,002$	$7,25 \pm 0,03$	$2,759 \pm 0,011$
0,001 00	$49,0 \pm 0,1$	$0,490 \pm 0,001$	$4,90 \pm 0,01$	$2,041 \pm 0,004$
0,000 50	$32,0 \pm 0,1$	$0,640 \pm 0,002$	$3,20 \pm 0,01$	$1,563 \pm 0,005$
0,000 25	$21,3 \pm 0,1$	$0,852 \pm 0,004$	$2,13 \pm 0,01$	$1,174 \pm 0,006$

Izračuna ekstrapolacije se lotimo na enak način kot pri močnih elektrolitih. Dobimo:

$$\text{naklonski koeficient} = K_c \cdot (\Lambda^\infty)^2 = (3,235 \pm 0,015) \cdot 10^{-4} \text{ dm}^4/(\Omega^2 \text{ mol}^2),$$

$$\text{--začetna vrednost} = K_c \Lambda^\infty = (1,742 \pm 0,025) \cdot 10^{-4} \text{ dm}^2/(\Omega \text{ mol}).$$

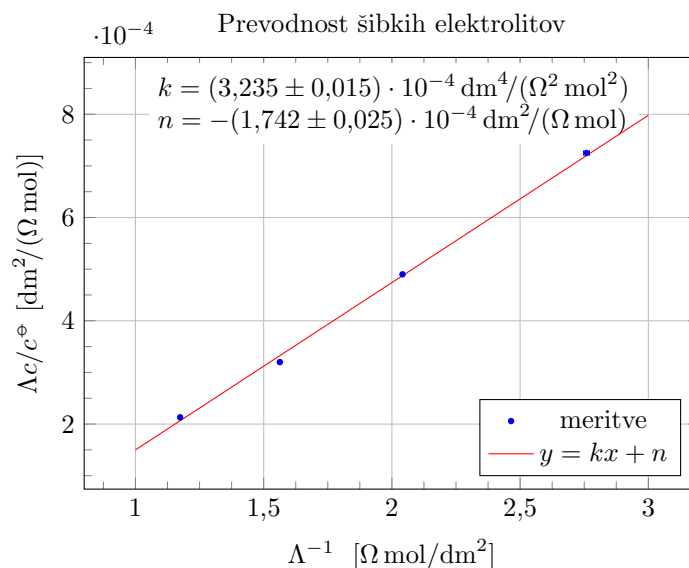
Če števili delimo, dobimo

$$\Lambda^\infty = (1,86 \pm 0,04) \text{ dm}^2/(\Omega \text{ mol}).$$

Če drugega kvadriramo in delimo s prvim, dobimo

$$K_c = (9,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}.$$

Podatki so prikazani na spodnjem grafu. Napake na podatkih so tako majhne, da jih na grafu ne vidimo.



6 Končni rezultati

Molska prevodnost pri neskončni razredčitvi za močan elektrolit:

$$\Lambda^\infty = (124,2 \pm 0,2) \text{ m}^2/(\Omega \text{ mol}).$$

Konstanta A za močan elektrolit:

$$A = (0,579 \pm 0,008) \text{ dm}^{7/2} \text{ mol}^{-3/2} \Omega^{-1}.$$

Molska prevodnost pri neskončni razredčitvi za šibki elektrolit:

$$\Lambda^\infty = (1,86 \pm 0,04) \text{ dm}^2/(\Omega \text{ mol}).$$

Konstanta ionizacije K_c za šibki elektrolit:

$$K_c = (9,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}.$$