

# 12. PRZEWODNOŚĆ ELEKTROLITÓW

## Zagadnienia teoretyczne

*Przewodność i II prawo Ohma dla przewodników metalowych. Właściwości elektrolitów, przepływ prądu elektrycznego przez elektrolity słabe i mocne; zjawiska wywołane przepływem prądu elektrycznego przez elektrolit (elektroliza, polaryzacja elektrod, opór elektroforetyczny i relaksacyjny). Przewodność roztworów elektrolitów i jego zależność od stężenia: przewodność właściwa, molowa i graniczna. Pomiar przewodności, wykorzystanie przewodności elektrolitów do obliczeń wielkości fizykochemicznych ( stopień i stała dysocjacji, iloczyn rozpuszczalności, badanie czystości substancji, miareczkowanie konduktometryczne ).*

*Sprawdzono w roku 2014 przez B. Polak*

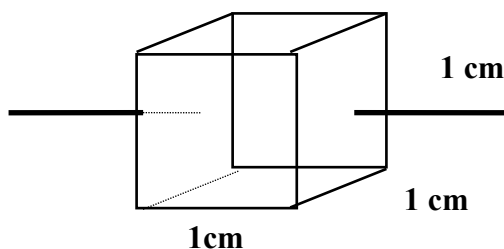
**Teoria** Opór (rezystancja) przewodnika metalowego jest wprost proporcjonalny do długości przewodnika i odwrotnie proporcjonalny do jego przekroju (II prawo Ohma):

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

Jeżeli  $l = 1 \text{ m}$ ,  $S = 1 \text{ m}^2$ , to wówczas  $\rho$  jest wielkością charakterystyczną dla danego przewodnika i nazywa się jego opornością ( rezystancją ) właściwą wyrażoną w  $\Omega \text{ m}$ .

W wielu przypadkach wygodniej jest posługiwać się odwrotnością oporu właściwego, tj. przewodnością właściwą  $\kappa = 1 / \rho$ , które jest przewodnością sześcianu o krawędzi 1 m. Wymiarem przewodności właściwej jest zatem wielkość  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Ze względów praktycznych stosuje się częściej przewodność właściwą wyrażoną jako przewodność sześcianu o krawędzi 1 cm. Ponieważ jednostką przewodności jest simens ( S ) definiowany jako  $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ , to:

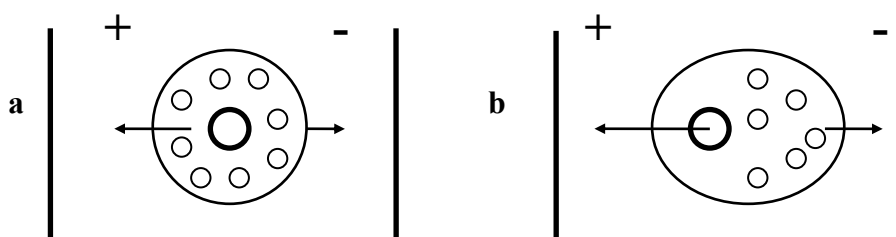
$$\kappa = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$



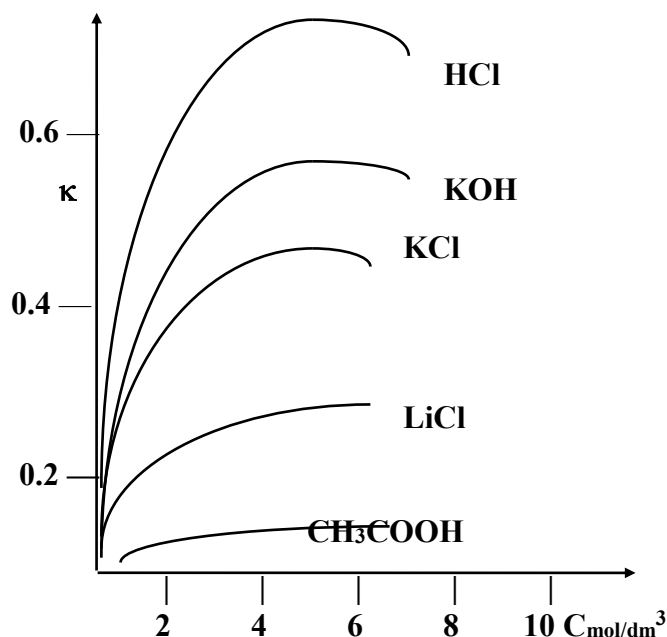
Roztwory elektrolitów różnią się zasadniczo od roztworów nie elektrolitów: przy tym samym stężeniu molowym wykazują one znacznie wyższe ciśnienie osmotyczne, niż wynikałoby to z równania vant Hoffa, mają także znacznie większe podwyższenie temperatury wrze-

nia i obniżenie temperatury krzepnięcia aniżeli wynikałoby to z równania Raoult'a dla roztworów nie elektrolitów. Przede wszystkim jednak elektrolity przewodzą prąd elektryczny dzięki ruchowi jonów w polu elektrycznym.

Ruch jonów w roztworze może być ograniczony, zwłaszcza w roztworach elektrolitów mocnych o dużych stężeniach, ich wzajemnym oddziaływaniem. Np. jon ujemny otoczony jest, wskutek kulombowskich oddziaływań elektrostatycznych, chmurą jonów dodatnich, które, hamują ruch jonu centralnego w kierunku anody, gdyż otaczająca go chmura dąży do katody. Jest to tzw. efekt elektroforetyczny (rysunek b). Innym, ograniczającym ruch jonów zjawiskiem jest efekt relaksacyjny polegający na tym, że powstanie i zanik chmury jonowej wokół jonu centralnego wymaga pewnego czasu. Za poruszającym się jonem ujemnym w kierunku anody tworzy się chmura jonowa z jonów przeciwnego znaku, podczas gdy z przodu chmura nie została jeszcze utworzona, bądź jest mała wskutek ruchu jonu. Taki niesymetryczny układ istnieje tylko w przypadku istnienia pola elektrycznego. Jeżeli wyłączymy prąd elektryczny, to w bardzo krótkim czasie, zwanym czasem relaksacji, jon centralny przywróci sferyczną symetrię swojej chmury jonowej (rysunek a)



Silne oddziaływania między poruszającymi się w polu elektrycznym jonami powoduje, że zależności przewodności właściwej  $\kappa$  od stężenia wyglądają dla różnych elektrolitów, jak na wykresie:



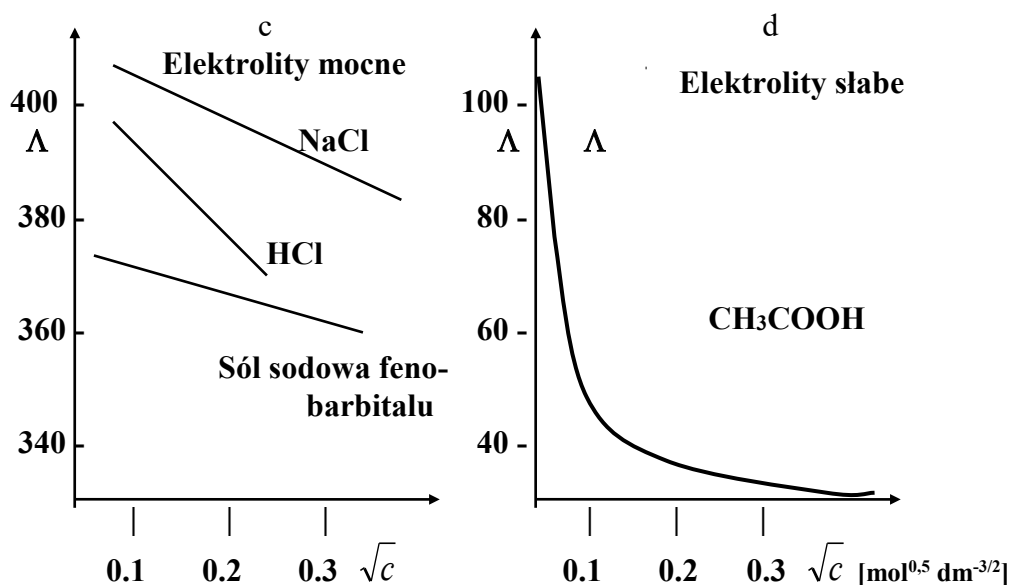
Dogodniejszą miarą przewodności elektrolitów, zwłaszcza do celów interpretacji zjawisk związanych z przepływem jonów w roztworze, jest tzw. przewodność molowa  $\Lambda$  określona następującą zależnością:

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

Jeżeli stężenie wyrazi się w molach /dm<sup>3</sup>, to można zapisać, że

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} \quad (3)$$

Na podstawie zmierzonych wartości przewodności molowej, a raczej wyliczonych z wartości przewodności właściwej i stężeń molowych roztworów, można stwierdzić, że generalnie otrzymuje się dwa typy krzywych: prawie liniowe zależności  $\Lambda = f(\sqrt{c})$  dla **elektrolitów mocnych**, takich jak HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl i zależności nieliniowe dla **elektrolitów słabych**, których przewodność molowa przy rozcieńczaniu rośnie szybciej niż w przypadku elektrolitów mocnych. Ten szybki wzrost przewodności molowej związany z rozcieńczeniem roztworu tłumaczy się rosnącym stopniem dysocjacji słabego elektrolitu, co z kolei w przypadku elektrolitów mocnych nie ma miejsca (por. rysunki c i d)



Ze wzoru Kohlrausch'a można wyliczyć wartość tzw. granicznej przewodności molowej  $\Lambda_0$ :

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c} \quad (4)$$

jeżeli dla nieskończenie wielkiego rozcieńczenia, tj. takiego w którym praktycznie poruszające się jony nie oddziałują na siebie siłami kulombowskimi (a wiadomo, że oddziaływania te maleją z kwadratem odległości) podstawimy do wzoru  $c = 0$ , to

$$\Lambda = \Lambda_0$$

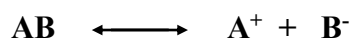
co praktycznie **uzyskuje się przez ekstrapolację do zera zależności**  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ , tj. do przecięcia prostej lub krzywej z osią rzędnych.

Wg Arrheniusa stosunek przewodności molowej przy danym stężeniu do przewodności molowej w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu, powinien być miarą stopnia dysocjacji elektrolitu na jony:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (5)$$

Oczywiście, tak wyrażony stopień dysocjacji jest dla wszystkich elektrolitów równy jedności w przypadku nieskończenie wielkiego rozcieńczenia, tj w przypadku, kiedy stężenie roztworu jest bliskie zeru.

Jeżeli elektrolit **AB** o stężeniu **c** dysocjuje na jony wg równania:



to w stanie równowagi stężenia reagentów wynoszą:

$$[\text{AB}] = c - c\alpha = c(1 - \alpha) \quad \text{i} \quad [\text{A}^+] = [\text{B}^-] = c\alpha$$

a stała równowagi, czyli stała dysocjacji słabego elektrolitu jest wówczas równa:

$$K_c = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (6)$$

### Zastosowanie w farmacji

Woda jest podstawową substancją wykorzystywaną przy produkcji produktów farmaceutycznych. Spełnia ona rolę m.in. rozpuszczalnika substancji znajdujących się w preparacie lub ma zastosowanie jako ośrodek dyspersyjny, który ułatwia wchłanianie substancji czynnej do organizmu. Bardzo ważnym zagadnieniem przy produkcji leków jest czystość użytej wody. Miarą poziomu zanieczyszczeń wody jest jej przewodność właściwa np. przewodność wody destylowanej i redestylowanej to 2 - 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , zaś wody ultra czystej – 0,05 - 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Woda do produkcji produktów kosmetycznych i leczniczych badana jest na zgodność z wymaganiami zawartymi w Farmakopei Polskiej i Farmakopei Europejskiej np. woda oczyszczona produkcyjna – jest to inaczej woda oczyszczona do bezpośredniego użycia, której przewodność jest nie większa niż 4,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (w temp. 20°C); woda do wstrzykiwań – jest to woda stosowana jako rozpuszczalnik w procesie wytwarzania leków do podawania pozajelitowego (woda do wstrzykiwań produkcyjna) oraz do rozpuszczania lub rozcieńczania leków do podania pozajelitowego (woda do wstrzykiwań wyjałowiona). Jest to woda o większej czystości chemicznej – przewodność nie większa niż 1,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (w temp. 20°C).

## Wykonanie ćwiczenia

### 12. PRZEWODNOŚĆ ELEKTROLITÓW

- Zadania:**
1. Zmierzyć przewodność roztworów **KCl** o stężeniach **1.0, 0.50, 0.25, 0.10, 0.01M** i kwasu salicylowego o stężeniach **0.004, 0.002, 0.001, 0.0005 i 0.00025M**.
  2. Z pomiarów przewodności roztworów **KCl** o stężeniach **0.1 i 0.01 mol·dm<sup>-3</sup>** i z danych zamieszczonych w **Tablicy 1** wyliczyć wartości przewodności właściwej dla wszystkich roztworów, a następnie wartości przewodności molowej  $\Lambda$ .
  3. Wykreślić zależności przewodności molowej od stężenia dla **KCl (a)** i **kwasu salicylowego (b)**, wyznaczyć metodą ekstrapolacji wartości przewodnictwa granicznego  $\Lambda_0$  dla obu substancji.
  4. Wyliczyć stałą dysocjacji  $K_A$  i  $pK_A$  kwasu salicylowego.

Wzory pomocnicze:  $k = \frac{\kappa_{KCl}}{\lambda_{KCl}}$  (1),  $\kappa = \lambda \cdot k$  (2),  $\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$  (3),

$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$  (4),  $K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$  (5),  $pK_A = -\log K_A$  (6)

#### Wykonanie ćwiczenia:

1. Włączyć konduktometr do sieci i nacisnąć przycisk **ON**. Zanurzyć czujnik konduktometryczny w badanym roztworze KCl (w zlewce poj. 30-50 cm<sup>3</sup>), odczytać wartość przewodności w simensach (**S**), milisimensach (**mS**) lub mikrosimensach (**μS**). Po każdym pomiarze i podniesieniu elektrod, należy je dobrze opłukać wodą destylowaną i osuszyć bibułą lub lignią.
2. Z Tabeli 1 odczytać dla danego stężenia KCl (**0.1** lub **0.01 mol·dm<sup>-3</sup>**) i temperatury otoczenia wartość przewodności właściwej  $\kappa$  dla chlorku potasu. Pojemność oporową naczynka, lub inaczej - stałą  $k$  czujnika konduktometrycznego wyliczyć ze wzoru (1) gdzie:  $\kappa_{KCl}$  przewodność właściwa KCl,  $\lambda_{KCl}$  przewodność KCl zmierzona.

**Tabela 1.** Przewodność właściwa  $\kappa$  (S · cm<sup>-1</sup>) roztworów KCl.

Temperatura °C	Stężenie KCl [mol·dm <sup>-3</sup> ]	
	0.1	0.01
15	0.01048	0.001147
16	0.01072	0.001173
17	0.01095	0.001199
18	0.01119	0.001225
19	0.01143	0.001251
20	0.01163	0.001278
21	0.01191	0.001305
22	0.01215	0.001332
23	0.01239	0.001359
24	0.01264	0.001386
25	0.01288	0.001413

3. W przypadku pomiarów roztworów kw. salicylowego zmierzyć przewodnictwo począwszy od stężenia **0.004M**. Kolejne roztwory kwasu otrzymuje się przez dwukrotne rozcieńczanie poprzedniego stężenia. Należy więc pobrać **25 cm<sup>3</sup>** roztworu **0.004M** do kolbki poj. 50 cm<sup>3</sup>, dodać do kreski wody destylowanej i dobrze wymieszać otrzymując roztwór o stężeniu **0.002M**. Kolejny roztwór o stężeniu **0.001M** otrzymuje się przez pobranie **25 cm<sup>3</sup>** roztworu **0.002M** do kolejnej kolbki, dodanie wody, itd.
4. Część zawartości kolbek przelać do czystych i suchych zlewek poj. 30-50 cm<sup>3</sup> i zmierzyć przewodność roztworu, pamiętając o każdorazowym opłukaniu i osuszeniu elektrod po każdym pomiarze.
5. Następnie wyliczyć wartość przewodnictwa właściwego i molowego badanych roztworów, sporządzić wykresy  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ , oddzielnie dla kwasu salicylowego i chlorku potasu, wyznaczyć wartości  $\Lambda_0$  dla obu substancji oraz  $pK_a$  kwasu salicylowego.
6. Wyniki pomiarów zamieścić w Tabelach 2 i 3.

**UWAGA:** Należy pamiętać, że w obliczeniach wyniki podaje się w simensach, nie zaś w milisimensach lub mikrosimensach.

Tabela 2. Chlorek potasu.

$C_{KCl} [mol \cdot dm^{-3}]$	$\lambda$	$\kappa = \lambda \cdot k$	$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$
1.00			
0.50			
0.25			
0.10			
0.01			

Tabela 3. Kwas salicylowy.

$C$ $mol \cdot dm^{-3}$	$\lambda$	$\kappa = \lambda k$	$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$	$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$	$pK_A$
0.004						
0.002						
0.001						
0.0005						
0.00025						

**12. PRZEWODNOŚĆ ELEKTROLITÓW**

(schemat formularza do opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

**Zadania do wykonania:**

Stosowane wzory.

Tabela 2.

Wykres 1. Zależność przewodności molowej roztworu KCl od stężenia:  $\Lambda = f(\sqrt{c})$ .

Tabela 3.

Wykres 2. Zależność przewodności molowej roztworu kwasu salicylowego od stężenia:

$$\Lambda = f(\sqrt{c}).$$

Obliczenia (przykłady stosowanych obliczeń).

Omówienie wyników i wnioski.

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data