



## 4. Charakteryzacja czujnika konduktometrycznego

(na bazie rękopisu)

### WSTĘP

Pomiar przewodnictwa elektrycznego lub rezystancji roztworów nazywa się konduktometrią. Prowadzi się go przy pomocy dwóch obojętnych elektrod stosując napięcie zmienne o częstotliwości mniejszej niż  $10^5$  Hz. Nośnikami ładunku elektrycznego w roztworach elektrolitów są jony.

**Elektrolit** to ciecz mogąca przewodzić prąd elektryczny dzięki obecności w niej swobodnie poruszających się jonów. Elektrolity ciekłe to roztwory rzeczywiste zawierające jony. Powstają podczas rozpuszczania w rozpuszczalnikach polarnych substancji ulegających dysocjacji (rozkładowi na jony). Typowymi elektrolitami są roztwory kwasów, zasad i soli (dysocjacja elektrolityczna).

Zgodnie z prawem Ohma:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad [\Omega] \quad (1)$$

Gdzie:  $\rho$  [ $\Omega\text{cm}$ ] - opór właściwy słupa cieczy o przekroju ( $A$ )  $1\text{ cm}^2$  oraz długości ( $l$ )  $1\text{ cm}$ .

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} \quad [\Omega^{-1}] = [S] \quad (2)$$

Gdzie:  $\kappa$  [ $S\text{cm}^{-1}$ ] - konduktancja (przewodność) właściwa słupa cieczy o przekroju ( $A$ )  $1\text{ cm}^2$  oraz długości ( $l$ )  $1\text{ cm}$ .

Stosunek wysokości do przekroju słupa cieczy ( $l/A$ ) nazywa się **stałą naczynka elektrolitycznego** lub pojemnością oporową naczynka  $k$ :

$$k = \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa \frac{l}{\rho} = k \frac{1}{R} = G \cdot k \quad [S \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (3)$$

Przewodność właściwa elektrolitów  $\kappa$  zależy od:

- rodzaju elektrolitu,
- stężenia elektrolitu,
- b. mocno od temperatury - zamienia się zarówno
  - koncentracja nośników jak i
  - ruchliwość.

Porównywanie przewodnictwa różnych elektrolitów umożliwia tzw. **przewodność molowa**  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000 \quad \left[ \frac{\text{S} \cdot \Omega^2}{\text{m}^2 \text{mol}^{-1}} \right] \quad (4)$$

W przypadku elektrolitów przewodność molowa  $\Lambda$  (dla elektrolitu typu AB), składa się z przewodności kationu  $\lambda_{A^+}$  i przewodności anionu  $\lambda_{B^-}$ :

$$\Lambda_{AB} = \alpha(\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) \quad (5)$$

Gdzie:  $\alpha$  – stopień dysocjacji

Przewodność molowa elektrolitu zależy od jego stężenia i wraz z rozcieńczeniem roztworu wzrasta do wielkości zwanej graniczną przewodnością molową (prawo Kohlrauscha). Gdy  $c \rightarrow 0$  to  $\alpha \rightarrow 1$  oraz:

$$\Lambda^0 = \lambda_{A^+}^0 + \lambda_{B^-}^0 \quad (6)$$

W przypadku elektrolitów typu  $A_nB_m$  łatwiej porównywać przewodność różnych związków za pomocą **przewodności równoważnikowej**.

**Uwaga!** W układzie SI pojęcie gramorównoważnik oraz przewodność równoważnikowa nie występuje.

Przewodność równoważnikową można zdefiniować następująco:

$$\Lambda^* = \frac{\kappa \cdot 1000}{N} \quad (7)$$

Gdzie:  $N$  – stężenie normalne

Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu  $A_nB_m$  jest związane z przewodnictwem molowym następującą zależnością:

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{z^+ n_+} = \frac{\Lambda}{|z^-| m_-} \quad (8)$$

gdzie:  $z^+$ ,  $z^-$  - ładunek kationu lub anionu,  $n_+$ ,  $m_-$  - liczba kationów lub anionów powstałych podczas dysocjacji elektrolitu  $A_nB_m$ .

Konduktywność elektrolitu jest powiązana z konduktywnością molową jonów następującą zależnością:

$$\sigma(c) = 0,1 \cdot c \cdot [\Lambda_+(c) + \Lambda_-(c)] \quad (9)$$

Natomiast zależność konduktywności molowej od koncentracji ujmuje zależność Onsagera:

$$\Lambda(c) = \alpha \left[ \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{\alpha \cdot c} \right] \quad (10)$$

	Przewodnictwo molowe wybranych roztworów $\Lambda$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{S/mol}$ ] w 25°C		
c[ $\text{mol/dm}^3$ ]	HCl	NaCl	KCl
0,0005	422,53	124,44	147,74
0,001	421,15	123,68	146,68
0,005	415,59	120,59	143,48
0,01	411,80	118,45	141,09
0,05	398,89	111,01	133,30
0,1	391,13	106,69	128,52
0,5	360,7	93,70	117,41
1	332,2	85,88	112,05
5	167,4	49,5	-
10	70,7	-	-

Tab. 2. Graniczne przewodnictwo molowe jonów  $\lambda^o$  i graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonów  $\lambda^{*o}$  w temp. 298 K

Kation	$\lambda^o$ [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ ]	$\lambda^{*o}$ [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ ]	Anion	$\lambda^o$ [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ ]	$\lambda^{*o}$ [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2$ ]
H <sup>+</sup>	349,82	349,82	OH <sup>-</sup>	197,6	197,6
Li <sup>+</sup>	38,7	38,7	Cl <sup>-</sup>	76,34	76,34
Na <sup>+</sup>	50,10	50,10	Br <sup>-</sup>	77,70	77,70
K <sup>+</sup>	73,50	73,50	J <sup>-</sup>	76,85	76,85
Ag <sup>+</sup>	61,9	61,9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46	71,46
Mg <sup>2+</sup>	106,12	53,06	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,90	40,90
Ca <sup>2+</sup>	122,00	61,00	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	159,60	79,80
Ba <sup>2+</sup>	130,00	65,00	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166,6	83,30
Zn <sup>2+</sup>	108,00	54,00	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	47,0	47,0
Pb <sup>2+</sup>	142,4	71,2	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	147,0	73,5

Zależność pomiędzy granicznym przewodnictwem molowym a ruchliwością jonów w roztworach nieskończenie rozcieńczonych wyraża następująca zależność:

$$\Lambda^o = F(u_+^o + u_-^o) \quad (11)$$

Pomiar konduktancji elektrolitów wykonuje się jedną z trzech technik pomiarowych:

1. Konduktometria klasyczna, polegająca na pomiarze konduktywności cieczy zawartej pomiędzy dwoma, najczęściej platynowymi elektrodami. Pomiar wykonuje się prądem zmiennym o częstotliwości zazwyczaj z zakresu 1-10 kHz (mniejszej niż 0,1 MHz).
2. Konduktometria bezelektrodowa o małej częstotliwości (od częstotliwości prądu sieciowego do około 100 Hz).
3. Konduktometria wielkiej częstotliwości – oscylometria. Pomiar wykonuje się na ogół przy częstotliwości od kilku do kilkudziesięciu a nawet do kilkuset MHz.

Ad. 1. Do wyznaczania konduktywności elektrolitu na podstawie mierzonej rezystancji należy koniecznie zachowywać warunki geometryczne. Ponieważ bardzo trudne jest umieszczenie słupka elektrolitu pomiędzy dwiema elektrodami o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$ , odległymi od siebie o 1 cm, dlatego wykonuje się pomiar w naczynkach konduktometrycznych. Stosunek odległości  $l$  między równoległymi elektrodami o jednakowej powierzchni  $A$  nazywa się stałą naczynka konduktometrycznego lub pojemnością oporową naczynka  $k$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Wartość stałej naczynka konduktometrycznego wyznacza się używając roztworu o znanym przewodnictwie właściwym (tab. 1).

Tab. 3. Zależność przewodnictwa właściwego roztworu KCl od koncentracji w różnych temperaturach.

	Przewodnictwo właściwe roztworów KCl [S/m]		
c [mol/dm <sup>3</sup> ]	0°C	18°C	25°C
0,01	0,07751	0,12227	0,14114
0,1	0,7154	1,1192	1,2886
1	6,543	9,820	11,173

Konduktometrię wykorzystuje się nie tylko do wyznaczania przewodności elektrolitów. Stosuje ją również w miareczkowaniu konduktometrycznym (rys. 2), wyznaczaniu stopnia dysocjacji słabych elektrolitów oraz iloczynu rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych, np.



W temperaturze 298 K wartość przewodnictwa właściwego wody bardzo dokładnie oczyszczonej wynosi  $5,8 \cdot 10^{-6}$  [ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]. W tych warunkach stężenie molowe czystej wody wynosi  $55,3 \text{ mol/dm}^3$ .

Stąd przewodnictwo molowe wynosi:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000 = \frac{5,8 \cdot 10^{-8}}{55,3} \cdot 1000 = 1,05 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{S \cdot cm^2}{mol} \right]$$

Graniczne przewodnictwo jonowe całkowite zdysocjowanej wody wynosi:

$$\Lambda^o = \lambda_{H^+}^o + \lambda_{OH^-}^o = 547,4 S \cdot cm^2 / mol$$

Stożenie dysocjacji wynosi:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^o} = \frac{1,05 \cdot 10^{-6}}{547,8} = 1,9 \cdot 10^{-9}$$

a stężenia jonów:

$$[H^+] = [OH^-] = \alpha \cdot c = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

### 1. Cel 6wiczenia:

- zapoznanie się z metodą pomiaru konduktometrycznym
- określenie wpływu temperatury na przewodność różnych substancji

### 2. Zadania do wykonania:

- Zapoznanie się z działaniem konduktometru (instrukcja obsługi dostępna na stanowisku);
- Korzystając z danych zawartych w instrukcji wyznaczenie stałej naczynka konduktometrycznego oraz wykorzystanie jej do kalibracji urządzenia;
- Określenie wpływu temperatury na przewodność wody dejonizowanej, wody z kranu, acetonu oraz 5% roztworu NaCl – wykonanie pomiarów przewodności co około 5°C.

### 3. Analiza otrzymanych wyników:

- Określenie wpływu temperatury na przewodność poszczególnych substancji

### 4. Przygotować sprawozdanie zawierające:

- wstęp – zasada działania czujnika konduktometrycznego, metoda wyznaczania stałej naczynka konduktometrycznego, przewodność molowa
- wyniki pomiarów – przedstawić wykresy zależności przewodności od temperatury i krótko opisać.
- analiza wyników – opisać jak i dlaczego zmienia się przewodność roztworów
- literatura – wyszczególnić pozycje przywołane w pracy.

### 5. Zagadnienia do przygotowania:

- budowa i zasada działania czujnika konduktometrycznego,
- metoda wyznaczania stałej naczynka konduktometrycznego,
- przewodność molowa.

### 6. Literatura.

- Cygański A., Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT Warszawa (1999).
- Dowolny podręcznik do „Chemii fizycznej”.