

## Badanie zależności oporności elektrolitu od temperatury. Oszacowanie średniego promienia jonów.

- I. Cel ćwiczenia:** zapoznanie z teoretycznym opisem przewodnictwa elektrolitów, zbadanie zależności oporności roztworu KOH (wodorotlenku potasu) od temperatury, oszacowanie średniego promienia jonów  $r$ .
- II. Przyrządy:** szklane naczynie pomiarowe z płaskimi elektrodami, opornica dekadowa, zasilacz napięcia stałego, termometr laboratoryjny  $0 \div 100^{\circ}\text{C}$  ( $1^{\circ}\text{C}$ ), mikroamperomierz, miarka milimetrowa.
- III. Literatura:** 1. J. L. Kacperski, I pracownia fizyczna, WUŁ Łódź 1998.

### IV. Wstęp

Większość soli, zasad i kwasów nieorganicznych ulega w wodzie (i niektórych innych rozpuszczalnikach) dysocjacji, tzn. rozpadowi na jony. Stwierdzono, że powodujące dysocjację osłabienie wiązań elektrostatycznych jest szczególnie duże w rozpuszczalnikach o wysokiej wartości przenikalności dielektrycznej.

W roztworach soli, kwasów i zasad (ogólnie elektrolitów) zwykle nie wszystkie cząsteczki są zdysocjowane. W przypadku elektrolitów silnych, do których zaliczamy prawie wszystkie sole, kwasy: HBr, HCl, HJ, HNO<sub>3</sub>, zasady: NaOH, KOH, i in., stosunek liczby jonów w roztworze do liczby jonów, która istniałaby w przypadku całkowitej dysocjacji (współczynnik dysocjacji), jest bliski jedności. Współczynnik dysocjacji zależy m. in. od stężenia roztworu i od temperatury. Jeśli stężenie roztworu jest bardzo małe, można przyjąć, szczególnie w przypadku elektrolitów silnych, że dysocjacji uległy wszystkie molekuly.

#### IV.1 Przewodność elektrolitów

Nośnikami prądu w elektrolitach są nie elektrony, jak w przypadku metali, lecz jony, naładowane cząstki o wymiarach atomów lub molekuł. Ponadto, inaczej niż w metalach, przewodzenie prądu przez elektrolit związane jest z przenoszeniem masy.

Rozpatrzmy elektrolit umieszczony pomiędzy dwiema równoległymi elektrodami. Jeśli różnica potencjałów elektrod wynosi  $U$ , a odległość między nimi  $d$ , wówczas jony poruszają się w polu elektrycznym o natężeniu  $E = U/d$ , czyli na jon o ładunku  $Ze$ , gdzie  $e$  oznacza ładunek elementarny, działa siła:

$$F = ZeE = \frac{ZeU}{d} \quad (1)$$

Ponadto na jony działa siła tarcia  $F_t$ . Zakładając, że jony mają kształt kuli o promieniu  $r$ , możemy znaleźć opór ośrodka w oparciu o prawo Stokesa (por. ćw. C-11):

$$F_t = 6\pi\eta rv \quad (2)$$

gdzie  $\eta$  oznacza współczynnik lepkości roztworu,  $v$  – prędkość jonów.

Prędkość jonów<sup>1</sup> na skutek istnienia tarcia, osiąga wartość graniczną prawie natychmiast po przyłożeniu pola elektrycznego. Następuje to wówczas, gdy siły działające na jon równoważą się:

$$ZeE = 6\pi\eta r v \quad (3)$$

Ruch jonów w elektrolicie odpowiada przepływowi prądu o gęstości:

$$j = Ze(n_+ v_+ + n_- v_-) \quad (4)$$

gdzie  $n_+$ ,  $n_-$ ,  $v_+$ ,  $v_-$  oznaczają odpowiednio liczby jonów dodatnich i ujemnych w jednostce objętości oraz ich prędkości.

Roztwór jako całość pozostaje obojętny, tzn.  $n_+ = n_- = n$ :

$$j = nZe(v_+ + v_-) \quad (5)$$

Po wykorzystaniu wzoru (3) otrzymamy na gęstość prądu wyrażenie:

$$j = \frac{Z^2 e^2 n E}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right) \quad (6)$$

Uczynimy teraz dalsze uproszczenie – przyjmiemy, że promienie jonów różnych znaków mają zbliżone wartości, tzn.  $r_+ \cong r_- = r$ . Wówczas  $1/r_+ + 1/r_- \cong 2/r$  i wyrażenie (6) przyjmie postać:

$$j = \frac{Z^2 e^2 n E}{3\pi\eta r} \quad (7)$$

## V. Metoda pomiaru

Doświadczenia polega na wyznaczeniu zależności oporności elektrolitu od temperatury. Wielkością bezpośrednio mierzoną jest opór elektrolitu:

$$R_e = \frac{U}{I} \quad (8)$$

gdzie  $U$  oznacza różnicę potencjałów elektrod,  $I$  – natężenie prądu.

Jeżeli powierzchnia elektrod wynosi  $S$ , a odległość pomiędzy nimi  $d$ , wówczas natężenie przepływającego przez elektrolit prądu oraz opór elektrolitu wyrażają się wzorami:

$$I = jS = \frac{Z^2 e^2 n U S}{3\pi\eta d r} \quad (9)$$

$$R_e = \frac{3\pi\eta d r}{Z^2 e^2 n S} \quad (10)$$

Widać więc, że opór elektrolitu jest proporcjonalny do współczynnika lepkości rozpuszczalnika. Stwierdzenie to odnosi się do roztworów o bardzo małym stężeniu.

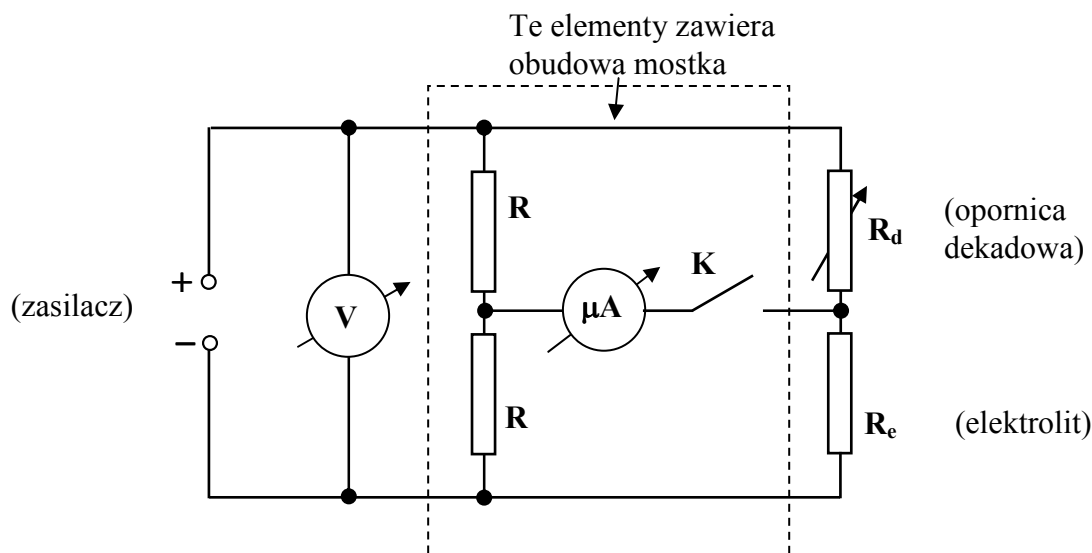
Współczynnik lepkości wody, wykreślony w skali logarytmicznej, zmienia się w przybliżeniu liniowo w funkcji odwrotności temperatury; podobnego przebiegu oczekujemy zgodnie ze wzorem (10) dla mierzonego oporu elektrolitu  $R_e$ . Związek (10) posłuży nam dodatkowo do oszacowania wielkości promienia jonów:

$$r = \frac{Z^2 e^2 n S R_e}{3\pi d \eta} \quad (11)$$

<sup>1</sup> Chodzi tutaj o prędkość unoszenia, związaną z obecnością pola elektrycznego. Jony uczestniczą także w bezwładnych zderzeniach z molekułami rozpuszczalnika (ruchy Browna), których tutaj nie uwzględniamy.

## VI. Układ doświadczalny

Podstawową częścią układu jest szklane naczynie pomiarowe z płaskorównoległymi elektrodami. Elektrody włączone są w układ mostka, którym mierzony jest opór elektrolitu (rys.1). Pomiaru oporu elektrolitu należy dokonywać przy niewielkim napięciu zasilającym mostek, aby uniknąć zmiany stężenia elektrolitu w pobliżu elektrod, wywołanej przepływem zbyt dużego prądu. Elektrody i opornica dekadowa są dołączane do odpowiednich zacisków zewnętrznego mostka.



Rys.1 Schemat mostka do pomiaru oporu elektrolitu.

## VII. Pomiary

1. Zmierzyć długość  $a$  i szerokość  $b$  elektrod; wyznaczyć powierzchnię elektrod  $S = a \times b$ .

Uwaga! Powierzchnia  $S$  we wzorze (9) jest równa powierzchni elektrod wtedy, gdy elektrody są całkowicie zanurzone w elektrolicie. Jeśli elektrody nie są całkowicie zanurzone, przy obliczaniu powierzchni  $S$  trzeba uwzględnić tylko ich część zanurzoną w elektrolicie.

2. Zmierzyć odległość  $d$  między elektrodami.
3. Sporządzić roztwór elektrolitu o małym stężeniu (ok.  $5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
  - wyznaczyć masę  $m$  wodorotlenku potasu (KOH).  
Ważymy wagą analityczną, nie dotykając rękami otrzymanej substancji ani nie kładąc jej bezpośrednio na szalce wagi. **Wodorotlenek potasu jest substancją żrącą!** Najpierw wyznaczamy masę substancji razem z papierem, na którym jest ona umieszczona, następnie masę samego papierowego podkładu. Masa substancji jest różnicą obu pomiarów. Pomiar masy przeprowadzić możliwie szybko, ponieważ KOH jest substancją higroskopijną i wchłania wodę z powietrza.
  - wrzucić odważoną substancję do zlewki (600÷1000ml), wlać znaną objętość  $V$  wody destylowanej i wymieszać zawartość zlewki (zanotować wartość tej objętości  $V$ ).
  - wlać potrzebną ilość roztworu elektrolitu do naczynia pomiarowego.
4. Zbadać zależność oporu elektrolitu od temperatury.  
Pomiary oporu najlepiej przeprowadzać podczas stygnięcia roztworu (wcześniej podgrzanego). Wartość oporu  $R_e$  elektrolitu (dla danej temperatury  $T$ ) daje ustawienie pokręteł na oporniku dekadowym w momencie zrównoważenia mostka (gdy przez mikroamperomierz nie płynie prąd).

### VIII. Opracowanie

1. Sporządzić wykres zależności oporu  $R_e$  elektrolitu od temperatury,  $R_e = f(T)$ .
2. Sporządzić wykres zależności oporu  $R_e$  elektrolitu w układzie współrzędnych  $(T^{-1}, \ln R_e)$ . Zależność liniowa będzie świadczyła o przybliżonej słuszności związku (10).
3. Oszacować wielkość promienia jonów ze wzoru (11). W tym celu odczytać z wykresu wartość  $R_e$  dla temperatury  $T = 293,4 \text{ K}$ , dla której współczynnik lepkości wody  $\eta = 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Liczbę cząsteczek elektrolitu w jednostce objętości roztworu  $n$  obliczyć, korzystając ze znajomości masy elektrolitu  $m$ , objętości roztworu  $V$ , masy molowej  $M$  wodorotlenku potasu (wzór chemiczny KOH,  $M = 0,056 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i liczby Avogadro  $N_A = 6,023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Korzystając z tych danych mamy:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \quad \Rightarrow \quad N = N_A \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{M} \frac{m}{V} = \frac{N_A}{M} c$$

gdzie  $N$  jest liczbą cząsteczek elektrolitu zawartą w masie  $m$ ,  $c$  stężeniem przygotowanego roztworu (masa substancji rozpuszczonej w kg do objętości roztworu w  $\text{m}^3$ , patrz punkt VII.3).

Sprawdź, że wymiarem  $n$  jest  $[\text{m}^{-3}]$

Ładunek przenoszony przez pojedynczy jon elektrolitu jest równy co do wartości bezwzględnej ładunkowi elementarnemu  $e$  ( $Z = 1$ ).

4. Ocenie niepewności pomiarowe.

Niepewność  $\Delta R_e$  pomiaru oporu elektrolitu można ocenić, zmieniając wartość oporu na oporniku dekadowym układu mostka i obserwując czy ta zmiana wpływa na równowagę mostka (czy wskazówka mikroamperomierza zauważalnie odchyła się od położenia zerowego):

$$\Delta R_e = \Delta R_d = |R_{od} - R_{1d}|$$

gdzie  $R_{od}$  – wartość oporu ustawionego na opornicy dekadowej, gdy mostek jest zrównoważony,

$R_{1d}$  – wartość oporu ustawionego na opornicy dekadowej, gdy mostka nie można już uważać za zrównoważony.

Wartości niepewności  $\Delta d$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta T$  wynikają z dokładności użytych przyrządów lub należy je ocenić.