

Nazwisko

Data

Nr na liście

Imię

Wydział

Dzień tyg.

Godzina

Ćwiczenie 240

Wyznaczanie przewodności właściwej elektrolitów

I. Wyznaczanie pojemności oporowej naczynia elektrolitycznego

Opór R_D , [Ω]												
I [mA]												

Opór roztworu	Temperatura roztworu [$^{\circ}\text{C}$]			Pojemność oporowa	
	R_1 [Ω]	t_p	t_k	t_1	C [m^{-1}]

II. Wyznaczanie przewodności właściwej elektrolitu

Opór R_D , [Ω]											
I [mA]											

Opór roztworu	Temperatura roztworu [$^{\circ}\text{C}$]			Przewodność właściwa [S/m]		
	R_2 [Ω]	t_p	t_k	t_2	w temp. t_2	w 18°C
					σ_2	σ_{02}

Ćwiczenie 240. Wyznaczanie przewodności właściwej elektrolitów

Wprowadzenie

Elektrolitem nazywamy roztwór zawierający oprócz cząsteczek obojętnych również jony. Źródłem jonów mogą być cząsteczki kwasów zasad i soli, które ulegają *dysocjacji* w rozpuszczalniku o dużej przenikalności dielektrycznej (np. woda). Jeżeli między elektrodami zanurzonymi w elektrolicie wytworzymy pole elektryczne, to przez elektrolit popłynie prąd elektryczny, którego nośnikami są zarówno *kationy* (jony dodatnie), jak i *aniony* (jony ujemne). Natężenie I tego prądu jest wprost proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego E oraz powierzchni przekroju S strumienia nośników prądu,

$$I = \sigma \cdot E \cdot S. \quad (1)$$

Współczynnik proporcjonalności σ nazywany jest *przewodnością właściwą* elektrolitu. Wymiarem σ jest simens na metr, [S/m]; $1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (simens jest odwrotnością oma). Przewodność właściwa jest odwrotnością oporu właściwego ρ ,

$$\rho = 1/\sigma.$$

Ze względu na równoczesne przenoszenie masy i ładunku, zdolność przewodzenia prądu przez elektrolity jest dużo mniejsza niż w przypadku przewodnictwa elektronowego w metalach. Przewodność właściwa zależy od rodzaju rozpuszczonej substancji, jej stężenia, temperatury oraz rodzaju rozpuszczalnika. Zależność σ od temperatury ma charakter liniowy:

$$\sigma = \sigma_0 + \gamma(t - 18); \quad (2)$$

σ i σ_0 oznaczają przewodność właściwą elektrolitu odpowiednio w temperaturze t i $t_0 = 18^\circ\text{C}$,

γ – współczynnik temperaturowy przewodności właściwej (wyraża on przyrost σ odpowiadający jednostkowej zmianie temperatury).

Natężenie E pola elektrycznego pomiędzy elektrodami możemy wyrazić jako stosunek napięcia U na elektrodach do ich wzajemnej odległości l :

$$E = U/l.$$

Podstawiamy tę zależność do równania (1):

$$I = \frac{\sigma S U}{l}, \quad (3)$$

i uwzględniając, że $I = U/R$, gdzie R oznacza opór elektryczny przewodnika, otrzymamy:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{S}. \quad (4)$$

Stosunek l/S dla danego układu elektrod w naczyniu elektrolitycznym jest stały i nazywany *pojemnością oporową naczynia* C :

$$C = \frac{l}{S} \quad (5)$$

Wymiarem C jest odwrotność metra, [m^{-1}]. Podstawiając (5) do (4) dostajemy

$$\sigma = \frac{C}{R}. \quad (6)$$

Mierząc opór R elektrolitu w naczyniu o znanej pojemności oporowej C , możemy wykorzystać wzór (6) do wyznaczenia przewodności właściwej. Do obliczenia pojemności oporowej naczynia wykorzystujemy elektrolit o znanym przewodnictwie właściwym.

Pomiar oporu elektrolitu.

Opór elektrolitu R możemy wyznaczyć posługując się mostkiem Wheatstone'a. Układ mostkowy złożony jest z 4 oporów połączonych wg schematu na rys. 1. Elektrolit znajduje się w naczyniu NE, R_a i R_b oznaczają opory pomocnicze o stałej wartości, R_D — opór regulowany (opornica dekadowa), służący do zrównoważenia mostka.

Pomiar oporu R polega na dobraniu takiego go oporu R_D , aby prąd płynący przez galwanometr G miał wartość minimalną. Wówczas potencjały punktów O i S są w przybliżeniu takie same i mostek jest zrównoważony.

Z praw Kirchhoffa wynika równość potencjałów $V_O = V_S$ w punktach O i S , jeśli spełniona jest zależność:

$$R/R_D = R_a/R_b. \quad (7)$$

Opory R_a i R_b dobieramy tak, aby $R_a = R_b$. Wówczas z (7) wynika, że $R = R_D$, czyli w warunkach zrównoważenia mostka opór R elektrolitu jest taki jak opór opornicy dekadowej.

Wyznaczenie oporu R_1 elektrolitu o znanej przewodności właściwej σ_1 , w temperaturze t_1 , pozwala z równania (6) obliczyć pojemność oporową naczynia,

$$C = \sigma_1 \cdot R_1. \quad (8)$$

Tablicowe wartości przewodności właściwej elektrolitu podane są najczęściej dla określonej temperatury, np. 18°C — oznaczmy ją jako σ_{01} . Jeśli wykorzystamy wzór (2), to C otrzymamy w takim przypadku z zależności:

$$C = R_1 [\sigma_{01} + \gamma_1 (t_1 - 18)], \quad (9)$$

gdzie γ_1 jest współczynnikiem temperaturowym dla roztworu wzorcowego.

Po wyznaczeniu C wlewamy do tego samego naczynia identyczną ilość roztworu o nieznanym przewodnictwie właściwym σ_2 i mierzymy jego opór R_2 . Wartość σ_2 obliczymy ze wzoru

$$\sigma_2 = \frac{C}{R_2}. \quad (10)$$

Mierząc wartości R_2 w kilku różnych temperaturach można także wyznaczyć współczynnik temperaturowy przewodności właściwej elektrolitu — γ_2 (w tym zadaniu wartość γ_2 jest podana i nie będzie wyznaczana). Pozwoli nam to określić wartość przewodnictwa właściwego σ_{02} w temperaturze pokojowej równej 18°C :

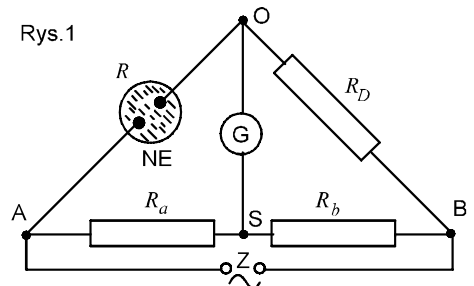
$$\sigma_{02} = \sigma_2 - \gamma_2 (t_2 - 18), \quad (11)$$

gdzie t_2 jest temperaturą, w której zmierzono σ_2 .

Wykonanie pomiarów

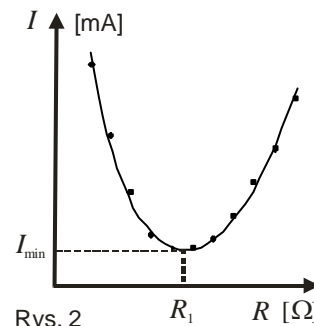
I. Wyznaczanie pojemności naczynia elektrolitycznego C .

1. Do naczynia elektrolitycznego nalewamy elektrolit wzorcowy, 5% roztwór NaCl, w takiej ilości, aby elektrody były mniej więcej w połowie zanurzone w roztworze. Łączymy obwód wg schematu na rys. 1. Obwód zasilamy napięciem zmiennym o wartości kilku woltów.
2. Mierzmy temperaturę początkową elektrolitu — t_p .
3. Ustawiamy na opornicy dekadowej wartość 10Ω i włączamy zasilacz do sieci.
4. Wyszukujemy taką wartość oporu R_D na opornicy dekadowej, przy której natężenie prądu w gałęzi SO jest najmniejsze. Wartość tego oporu wpisujemy w środku tabelki, łącznie



z odpowiadającym wskazaniem miliamperomierza (minimalna wartość natężenia prądu wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu mA).

5. Zmieniamy wartość oporu na opornicy dekadowej co 1Ω , w zakresie \pm kilku omów, licząc od oporu, przy którym natężenie prądu jest minimalne i odczytujemy kolejne wskazania miliamperomierza.
6. Po wyłączeniu zasilacza mierzymy temperaturę końcową elektrolitu t_k i obliczamy wartość średnią: $t_1 = (t_p + t_k)/2$.
7. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzamy wykres $I = f(R)$ i w sposób graficzny określamy opór R_1 , przy którym mostek jest zrównoważony, rys. 2.
8. Posługując się wzorem (9) obliczamy pojemność oporową naczynia elektrolitycznego C .



II. Wyznaczanie przewodności właściwej elektrolitu σ_{02} .

1. Wyznaczamy opór R_2 badanego elektrolitu (jest to np. 15% roztwór wodny CuSO_4), postępując jak w punktach 1÷7 w cz. I.
2. Korzystając ze wzorów (10) i (11) obliczamy σ_2 i σ_{02} – przewodność właściwą badanego elektrolitu w temperaturze odpowiednio t_1 i 18°C .

Dane tablicowe: **Roztwór 5% NaCl:** $\gamma_1 = 0,15 \text{ S}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, $\sigma_{01} = 6,7 \text{ S/m}$;
 Roztwór 15% CuSO_4 : $\gamma_2 = 0,10 \text{ S}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$.

Rachunek błędów

Błędy bezwzględne ΔC i $\Delta \sigma_{02}$ obliczamy metodą różniczki zupełnej, którą stosujemy do wzorów (9) i (11). Dla uproszczenia przyjmiemy, że wartości tablicowe nie są obarczone błędem pomiaru.

$$\text{I.} \quad \Delta C = \frac{C}{R_1} \Delta R_1 + R_1 \gamma_1 \Delta t_1; \quad \text{II.} \quad \Delta \sigma_{02} = \frac{\Delta C}{R_2} + \frac{C}{R_2^2} \Delta R_2 + \gamma_2 \Delta t_2.$$

Do obliczeń przyjmujemy: $\Delta R_1 = \Delta R_2 = 0,5 \Omega$, $\Delta t_1 = \Delta t_2 = 0,5^\circ\text{C}$.

Po wyznaczeniu ΔC i $\Delta \sigma_{02}$ określamy także błędy względne procentowe:

$$B_{p1} = (\Delta C/C) \cdot 100\%, \quad B_{p2} = (\Delta \sigma_{02}/\sigma_{02}) \cdot 100\%.$$