

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΙΙΙ



Ιωάννης Πούλιος

<http://photocatalysisgroup.web.auth.gr>

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης,
Τμήμα Χημείας, Εργ. Φυσικής Χημείας

ΑΓΩΓΙΜΕΤΡΙΑ

<https://meet.lync.com/aristotleuniversity-office365/poulios/6MOMKF3M>

Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτών

Σύμφωνα με το νόμο του Ohm η ένταση του ρεύματος I που διαρρέει έναν αγωγό είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού V και αντιστρόφως ανάλογη της αντίστασης R :

$$I = \frac{V}{R}$$

Όταν η ένταση δίνεται σε Amperes, η διαφορά δυναμικού V δίνεται σε Volts και η αντίσταση σε Ohm (Ω).

Το αντίστροφο της αντίστασης ονομάζεται αγωγιμότητα και μετριέται σε αντίστροφα Ohm. Οι μονάδες της αγωγιμότητας γράφονται με έναν από τους παρακάτω τρόπους: Ohm^{-1} , Ω^{-1} ή S (Siemens).

$$L = \frac{1}{R}$$

Η αντίσταση που παρουσιάζει ένας ομογενής αγωγός μήκους l και τομής A είναι ίση προς

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{όπου ο συντελεστής αναλογίας } \rho \text{ ονομάζεται } \text{ειδική αντίσταση}.$$

Ειδική αγωγιμότητα κ καλείται το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ($\kappa=1/\rho$), οπότε είναι:

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} \quad \longrightarrow \quad \kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$$

Σαν μονάδες της ειδικής αγωγιμότητας κ στο I.S. χρησιμοποιούνται το $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ή το S m^{-1} , αλλά ειδικά στην αγωγιμομετρία, επειδή το ρ μετριέται σε ohm.cm , το κ μετριέται σε mho.cm^{-1} ή $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ή S cm^{-1} .

Σε αντίθεση με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από την πυκνότητα και την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον αγωγό, στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα η αγωγιμότητα εξαρτάται επιπλέον και από το είδος του ηλεκτρολύτη, δηλαδή από το φορτίο των ιόντων που απελευθερώνονται, καθώς και από τη συγκέντρωσή του.

Για λόγους συγκρισιμότητας των διάφορων ηλεκτρολυτικών αγωγών είναι αναγκαία η εισαγωγή ενός μεγέθους μέτρησης της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, το οποίο να περιλαμβάνει τις ιδιαιτερότητες που προαναφέρθηκαν.

Για το λόγο αυτό ορίζεται η **ισοδύναμη αγωγιμότητα, Λ** , ως μέγεθος, το οποίο επιτρέπει τη σύγκριση των διάφορων ηλεκτρολυτών, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση και το σθένος των ιόντων που απαρτίζουν τον ηλεκτρολύτη.

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{Cz}$$

όπου κ η ειδική αγωγιμότητα των επί μέρους ιόντων του ηλεκτρολύτη ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{greqiv}^{-1}$), C η συγκέντρωση και z το σθένος τους.

Είναι φανερό ότι στην περίπτωση των 1:1 ηλεκτρολυτών θα ισχύει

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{C}$$

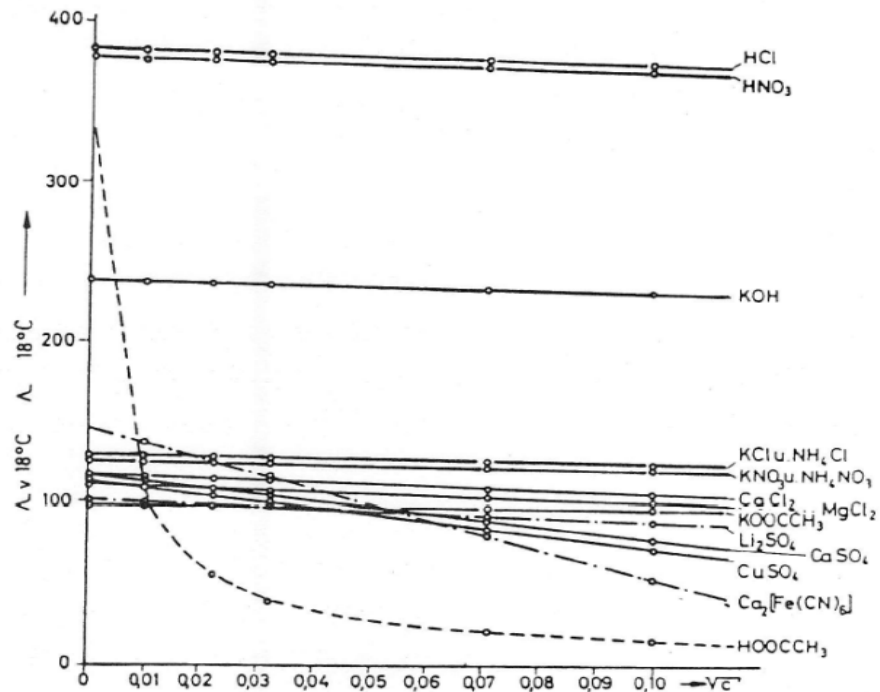
Η ορική τιμή που λαμβάνει η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ονομάζεται **ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης (Λ_o)**. Η Λ_o ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά βασιζόμενοι στην εξίσωση αγωγιμότητας του **Kohlraush**

$$\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{C}$$

Μπορεί όμως να προκύψει και από την άθροιση των ισοδύναμων ιονικών αγωγιμοτήτων των ιόντων του ηλεκτρολύτη με βάση την αρχή του νόμου της ανεξαρτησίας των ιόντων του Kohlrausch, σύμφωνα με την οποία η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός άλατος, σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, ισούται με το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων άπειρης αραιώσης των επί μέρους κατιόντων και ανιόντων. Έτσι στην περίπτωση ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη με μοριακό τύπο $A_{\nu+}B_{\nu-}$ ισχύει

$$\Lambda_o = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

όπου λ_+ = η ιονική αγωγιμότητα του κατιόντος (σε άπειρη αραιώση).
και λ_- = η ιονική αγωγιμότητα του ανιόντος (σε άπειρη αραιώση).



Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας διάφορων ηλεκτρολυτικών ουσιών από τη συγκέντρωση, σύμφωνα με την εξίσωση

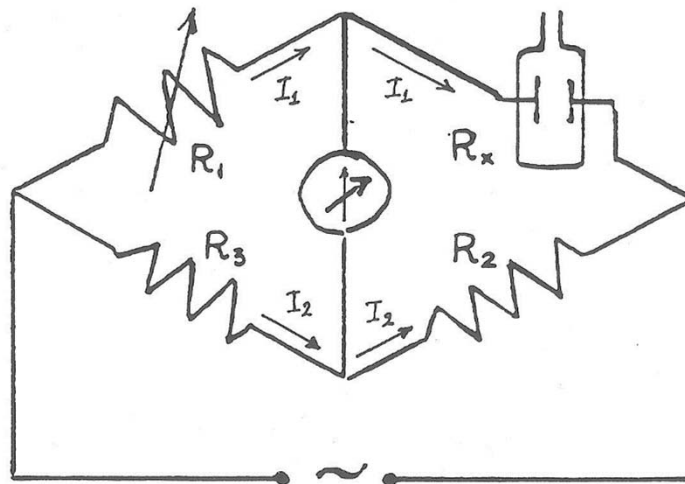
Όπως φαίνεται από το σχήμα η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης, Λ_0 , για τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες μπορεί να βρεθεί πειραματικά με προέκταση της ευθείας που λαμβάνεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες δεν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου της προέκτασης, αλλά η Λ_0 βρίσκεται υπολογιστικά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για να αποφευχθούν φαινόμενα έντονης ηλεκτρόλυσης και πόλωσης των ηλεκτροδίων, η μέτρηση της αγωγιμότητας (ή της αντιστάσεως) ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος γίνεται με τη χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος. Βρέθηκε ότι η καταλληλότερη περιοχή συχνοτήτων για τέτοιου είδους μετρήσεις είναι από 500 έως 3000 Hz.

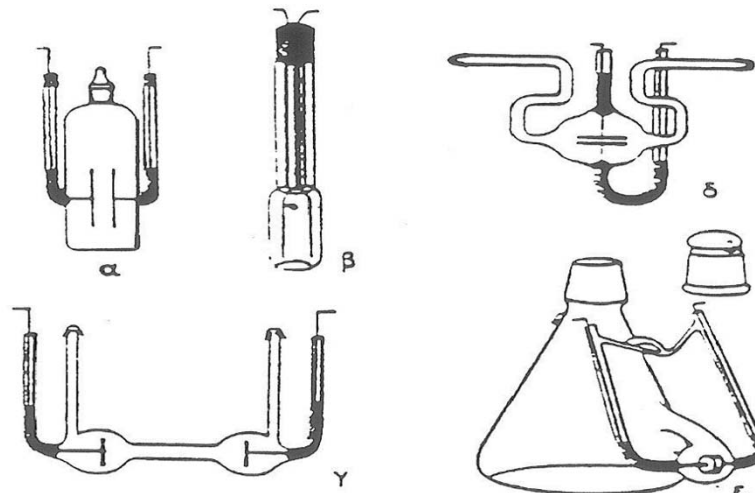
Η διάταξη της γέφυρας Wheatstone, της οποίας η μορφή δίνεται στο παρακάτω σχήμα, βρέθηκε η πιο κατάλληλη για μετρήσεις αγωγιμότητας (σχ. 2).

Η συνθήκη ισορροπίας της γέφυρας είναι:

$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3}$$


Κυψέλες αγωγιμότητας

Η **κυψέλη αγωγιμότητας**, στην απλή της μορφή, αποτελείται από ένα δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκονται δύο ηλεκτρόδια. Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως ελάσματα λευκόχρυσου που έχουν καλυφθεί με μέλινα λευκόχρυσου. Το προς μέτρηση διάλυμα τοποθετείται μέσα στην κυψέλη και μετριέται η αντίσταση που παρουσιάζει.



Εύρεση της σταθεράς της κυψέλης αγωγιμότητας

Χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε αγωγιμομετρικής κυψέλης είναι η σταθερά της.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, η αντίσταση ενός αγωγού εξαρτάται από τη γεωμετρία του σύμφωνα με τη σχέση:

$$R = \frac{l}{\kappa A}$$

$\frac{\kappa}{R}$ υπολογίζουμε στη συνέχεια τη σταθερά της αγωγιμομετρικής κυψέλης.

Το μέγεθος $\kappa = l/A$ ονομάζεται σταθερά της αγωγιμομετρικής κυψέλης και δίνεται σε cm^{-1} . Επειδή η κ δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα, έχουν κατά καιρούς προταθεί διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού της. Μια από αυτές είναι η μέθοδος των Jones και Bradshaw. Αυτοί μέτρησαν με μεγάλη ακρίβεια την ειδική αγωγιμότητα μιας σειράς διαλυμάτων KCl σε διάφορες θερμοκρασίες. Μερικές από τις τιμές αυτές δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

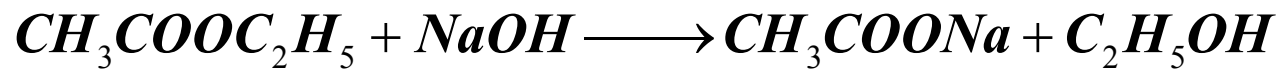
Παρασκευάζουμε ένα από τα παραπάνω διαλύματα (εκλέγοντας το καταλληλότερο για την περίπτωση μας) και μετράμε με τη γέφυρα αγωγιμότητας την αντίσταση R που παρουσιάζει.

Από τη σχέση $\kappa =$

α/α	gr KCl/ 1000 gr H ₂ O	κ (18°C) S cm ⁻¹	κ (25°C) S cm ⁻¹
1.	71,1352 (1M)	0,097838	0,111342
2.	7,41913 (0,1M)	0,0112	0,012856
3.	0,745263 (0,01M)	0,00122052	0,00140877

ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

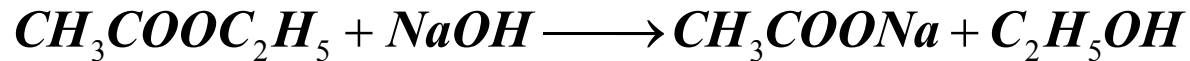
Η σαπωνοποίηση του οξικού αιθυλεστέρα, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, δίνεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση



Παρατηρούμε ότι σε χρόνο $t=0$, δηλ. κατά την έναρξη της αντίδρασης, το ρεύμα άγεται από τα ιόντα Na^+ και OH^- τα οποία προέρχονται από τη διάσταση του NaOH . Με την πάροδο όμως του χρόνου, η ποσότητα των OH^- συνεχώς ελαττώνεται, ενώ αρχίζει και σχηματίζεται η οξική ρίζα CH_3COO^- . Εύκολα λοιπόν αντιλαμβάνεται κανείς ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος με ισοδύναμη ιονική αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης (η οποία συνδέεται άμεσα με την ευκινησία του ιόντος), $\lambda_{\text{OH}^-} = 198.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, από ένα ιόν CH_3COO^- με μικρότερη ευκινησία, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, έχει σαν συνέπεια την ελάττωση της αγωγιμότητας ή αντίστοιχα την αύξηση της αντίστασης του διαλύματος. Κατά συνέπεια, η διαφοροποίηση αυτή των αγωγιμοτήτων, που οφείλεται στη διαφορά των ευκινησιών των ιόντων OH^- και CH_3COO^- , χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής της παραπάνω αντίδρασης.

Διαμόρφωση της κινητικής εξίσωσης

Η αντίδραση βρέθηκε πειραματικά ότι είναι δεύτερης τάξης (πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών συστατικό). Οι κινητικές εξισώσεις με τις οποίες είναι δυνατό να μελετηθεί η κινητική αυτών των αντιδράσεων είναι:



$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \kappa(a-b)t$$

Η εξίσωση αυτή προκύπτει μετά από ολοκλήρωση της αντίστοιχης διαφορικής εξίσωσης που εκφράζει το νόμο της ταχύτητας μιας αντιδράσεως όπως η (I). Πράγματι αν a είναι η συγκέντρωση του ενός αντιδρώντος συστατικού και b η συγκέντρωση του άλλου, τότε μετά από παρέλευση χρόνου t οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων συστατικών θα ελαττωθούν κατά x . Οπότε $a-x$ και $b-x$ είναι οι νέες συγκεντρώσεις των δύο συστατικών και ο νόμος της ταχύτητας έχει τη μορφή:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Αν κατά την χρονική τιμή t , με κ_i παρασταθεί η ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος, κ_{Na^+} η ειδική αγωγιμότητα του Na^+ κ_{OH^-} η ειδική αγωγιμότητα του OH^- και κ_{A^-} η ειδική αγωγιμότητα του οξικού ανιόντος, τότε θα είναι

$$\kappa_t = \kappa_{Na^+} + \kappa_{OH^-} + \kappa_{A^-}$$

Αντικαθιστώντας τα κ από τη γνωστή σχέση

$$\lambda_i = \frac{1000\kappa_i}{C_i} \longrightarrow \kappa_i = \frac{\lambda_i C_i}{1000}$$

η εξίσωση (4) παίρνει τη μορφή

$$\kappa_t = \frac{\lambda_{Na^+} C_{Na^+}}{1000} + \frac{\lambda_{OH^-} C_{OH^-}}{1000} + \frac{\lambda_{A^-} C_{A^-}}{1000} \longrightarrow \kappa_t = 10^{-3} [\lambda_{Na^+} b + \lambda_{OH^-} (b - x) + \lambda_{A^-} x]$$

Για $t=0$ ισχύει

$$\kappa_o = 10^{-3} [\lambda_{Na^+} b + \lambda_{OH^-} b] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \kappa_o - \kappa_t = 10^{-3} x [\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}] \longrightarrow x = \frac{1000(\kappa_o - \kappa_t)}{(\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-})}$$

Στις παραπάνω εξισώσεις λ_{OH^-} είναι η ιονική αγωγιμότητα του OH^- και έχει τιμή $\lambda_{OH^-} = 198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ και λ_{A^-} η ιονική αγωγιμότητα της CH_3COO^- και έχει τιμή $\lambda_{A^-} = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Τιμές γραμμομοριακών αγωγιμοτήτων ιόντων στους 25°C στο νερό.

	$\lambda / \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$		$\lambda / \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
H ⁺	349.8	OH ⁻	197
NH ₄ ⁺	73.7	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Na ⁺	50.11	SO ₄ ²⁻	161.6
Li ⁺	38.68	CH ₃ COO ⁻	40.9

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την πειραματική εύρεση της σταθεράς της ταχύτητας της σαπωνοποίησης του οξικού αιθυλεστέρα παρασκευάζουμε σε δύο ογκομετρικές φιάλες τα διαλύματα του οξικού αιθυλεστέρα και του NaOH, π.χ. $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,01\text{M}$ και $[\text{NaOH}] = 0,0125\text{M}$.

Από τα παραπάνω διαλύματα λαμβάνονται ίσες ποσότητες από το καθένα και αναμειγνύονται μέσα στην κυψέλη. Είναι φανερό ότι μετά την ανάμειξη οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών θα υποδιπλασιαστούν, οπότε αυτές του παραδείγματος θα γίνουν $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,005\text{M}$ και $[\text{NaOH}] = 0,00625$

Η στιγμή της ανάμειξης σημαίνει και την έναρξη της αντίδρασης ($t=0$).

Το ταχύτερο δυνατό λαμβάνεται η μέτρηση της αγωγιμότητας του διαλύματος κ_t η οποία αντιστοιχεί σε χρόνο $t=0$. Είναι ευνόητο ότι το πειραματικό σφάλμα είναι τόσο μικρότερο όσο ταχύτερα ληφθεί η μέτρηση. Στη συνέχεια μετρώντας την αγωγιμότητα που παρουσιάζει το διάλυμα σε ορισμένα χρονικά διαστήματα, καταγράφουμε τη τιμή τους στον αντίστοιχο χρόνο.

Δημιουργείται ο παρακάτω πίνακας



ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

t (min)	κ_t ($S \cdot cm^{-1}$)	$x = 10^3 (\kappa_0 - \kappa_t) / (\lambda_{OH^-} - \lambda_{CH_3COO^-})$	$\ln[b(a-x)/a(b-x)]$
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			

Με βάση τις τιμές του πίνακα κατασκευάζεται το διάγραμμα

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - t$$

Η κλίση της ευθείας που προκύπτει είναι ίση προς $\lambda = k(a-b)$. Από την τιμή του λ και των γνωστών τιμών a και b υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας k , σε $mol^{-1} lt \cdot min^{-1}$ ή $mol^{-1} lt \cdot s^{-1}$.

Παρακολούθηση της κινητικής σαπωνοποίησης οξικού αιθυλεστέρα

Να υπολογισθεί η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης βάσει των παρακάτω πειραματικών δεδομένων

Πειραματικά δεδομένα

t(min)	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0	1440
5	1357
10	1276
15	1225
20	1174
25	1144
30	1113
35	1073
40	1045
45	1020