

Vodivostní a dielektrické metody

Elektrické vlastnosti nezávisí pouze na vlastnostech celého elektrického systému mezi elektrodami

Vodivost (konduktivita) –
konduktometrické metody

Relativní permitivita *dielektrické metody*

Definice

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{měrný odpor} \quad \rho = R \frac{S}{l}$$

měrná vodivost

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} = \frac{C}{R}$$

← Konstanta nádoby, [C] = m⁻¹

molární vodivost

$$\lambda = \frac{\gamma}{c_M} = \frac{C}{R \times c_M}$$

Molární ekvivalentová Vodivost

Porovnávání vodivosti
různě nabitých iontů

$$\lambda_{\text{ekv}} = \frac{\gamma}{c_M \times |z_i|} = \frac{C}{R \times c_M \times |z_i|}$$

Kohlrauschův zákon

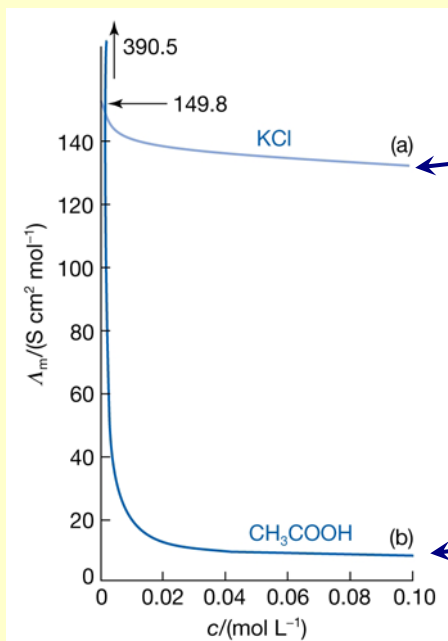
$$\lambda = f(c) = \lambda_0 - k \sqrt{c}$$

$$\lambda(\text{KCl}) = 138.34 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$\lambda(\text{silný elektrolyt}) \gg \lambda(\text{slabý elektrolyt})$

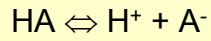
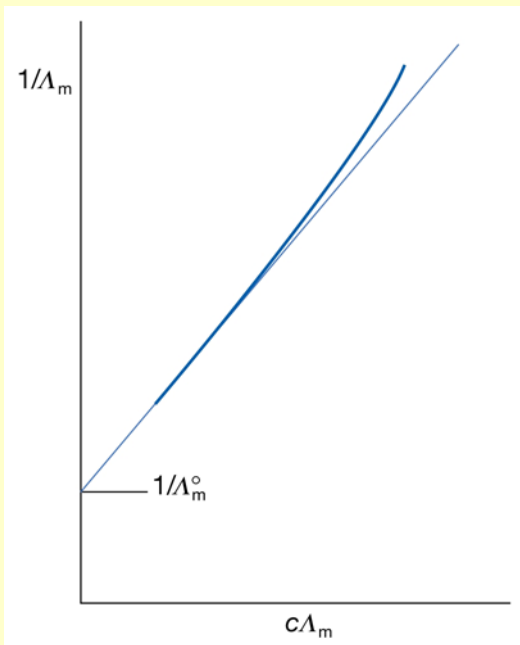
$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 4.3 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$$

$$\gamma(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 4.3 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$$



silný elektrolyt

slabý elektrolyt



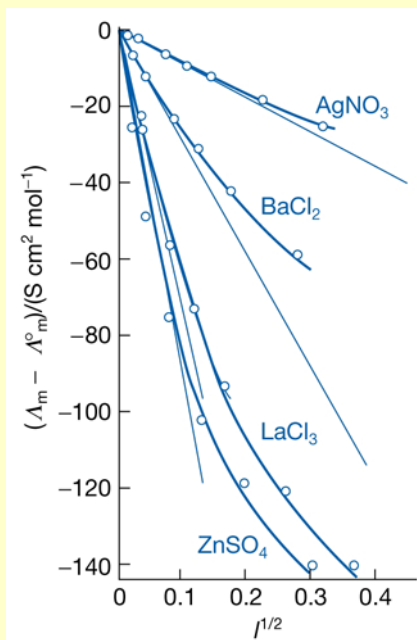
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha c)^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a}$$

Ostwaldův zředovací zákon

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\lambda \times c}{K_a \times (\lambda_0)^2}$$



S cm ² mol ⁻¹	λ_0				
NaCl	128.1	NaNO ₃	123.0	NaOH	246.5
KCl	149.8	KNO ₃	145.5	KOH	271.0
Diff	21.7		22.5		24.5

$$\lambda_{\text{TOT}} = \sum_{i=1}^n (\lambda_{i,\text{kation}})_0 + \sum_{i=1}^n (\lambda_{i,\text{anion}})_0$$

$$\lambda = F \mu$$

← pohyblivost

$$\gamma = \sum_{i=1}^n |z_i| c_i \lambda_i$$

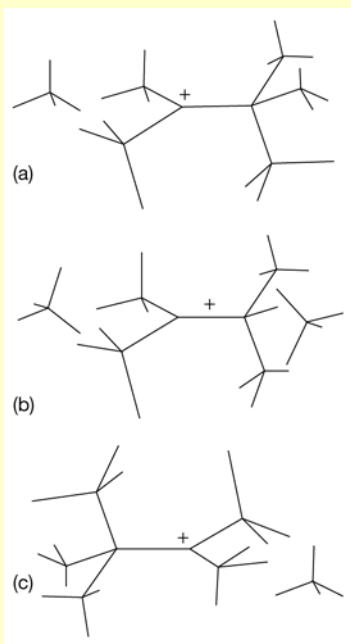
mS m² mol⁻¹

H⁺ 349.6

OH⁻ 199.1

K⁺ > Na⁺ > Li⁺

7.35 5.01 3.87



*Mechanismus vedení protonů
ve vodě*

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_{tot}}$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_{tot}}$$

převodová čísla

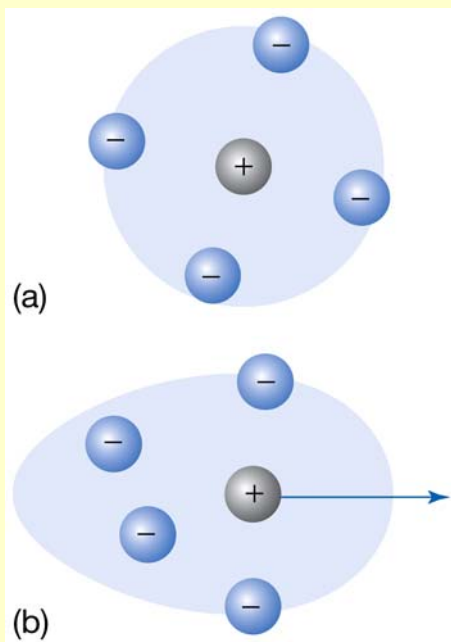
Efekty

- **relaxační** – vznik iontové atmosféry
- **elektroforetický** – působení rozpouštědla - solvatace
- **viskozitní** – vliv viskozity ($T \uparrow, \lambda \downarrow$),
vliv permitivity ($T \downarrow, \lambda \downarrow$)

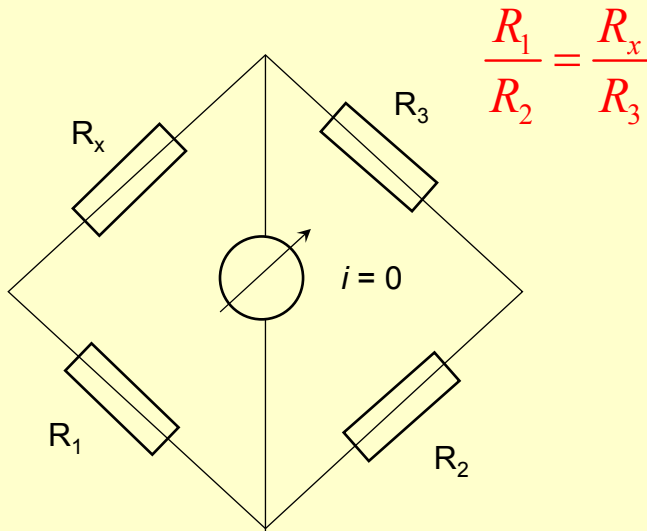
$$\lambda = f(t)$$

2%/ °C

nutnost termostatování měřeného roztoku



Měření – Wheatstoneův můstek



Konduktometrie

- **stejnoseměrná** – možnost polarizace elektrolytů v silném poli
- **střídavá**
 - nízkofrekvenční ($f = 50 \text{ Hz}$)
 - vysokofrekvenční ($f = 1\text{-}1000 \text{ MHz}$) - bezkontaktní měření – farmacie (nevodné titrace, stanovení obsahu preparátu, kalné roztoky, vyšší koncentrace solí)

kapacitní resp. indukční vazba

$$\text{Impedance} = \sqrt{R^2 + C^2}$$

Aplikace konduktometrie

- **přímá konduktometrie** — *stanovení koncentrace elektrolytů v roztocích, např. rychlé a citlivé stanovení čistoty vody*
- **indikace bodu ekvivalence titrace – konduktometrická titrace**

acidobazické titrace

srážecí titrace

komplexometrické a chelatometrické titrace

méně redoxní titrace

Elektroforéza

Dielektrometrie

- *podobné přístroje jako pro vysokofrekvenční střídavou konduktometrii, relativní měření*

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{l}$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\varepsilon_{r,2}}{\varepsilon_{r,1}}$$

Elektroforéza

Dělení na základě různé mobility iontů v roztocích

Elektroforetická mobilita

Rychlost = mobilita * potenciál = $q * E / f$

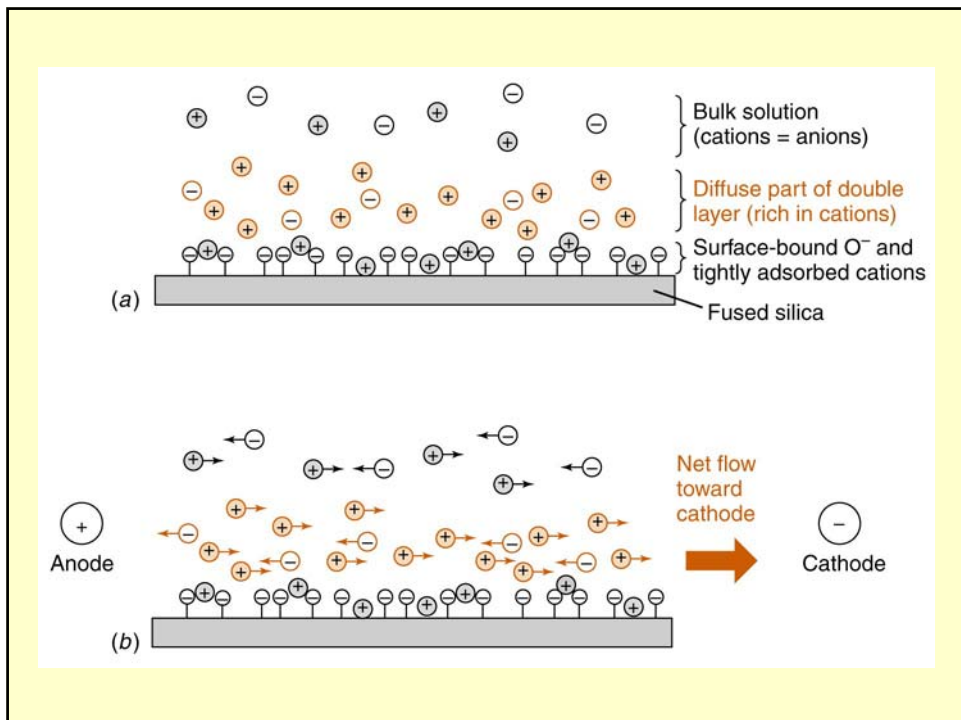
Rychlost =

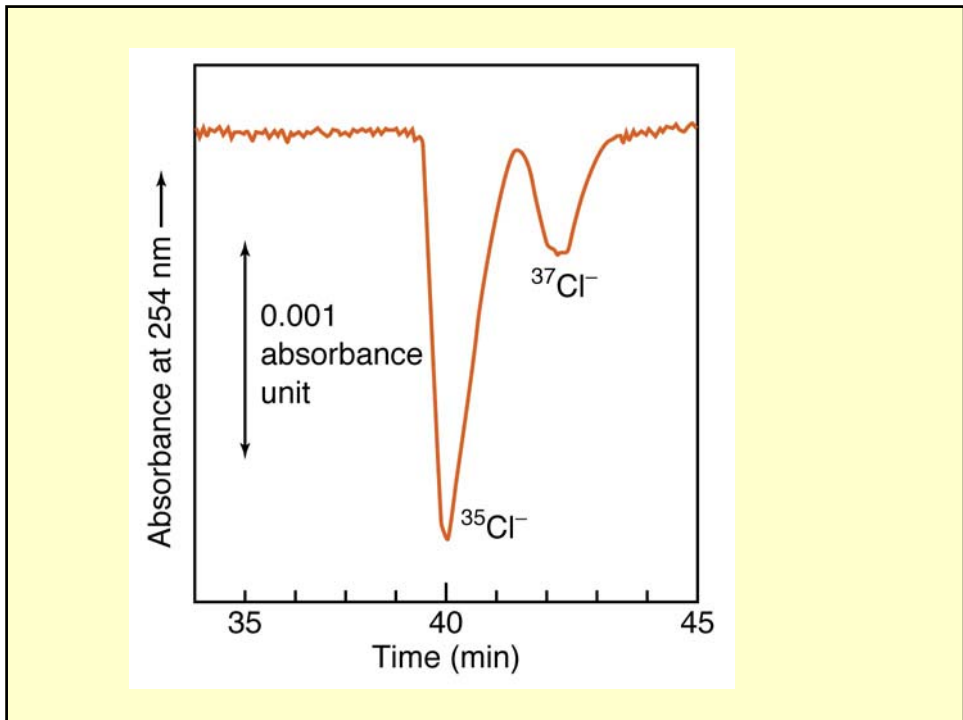
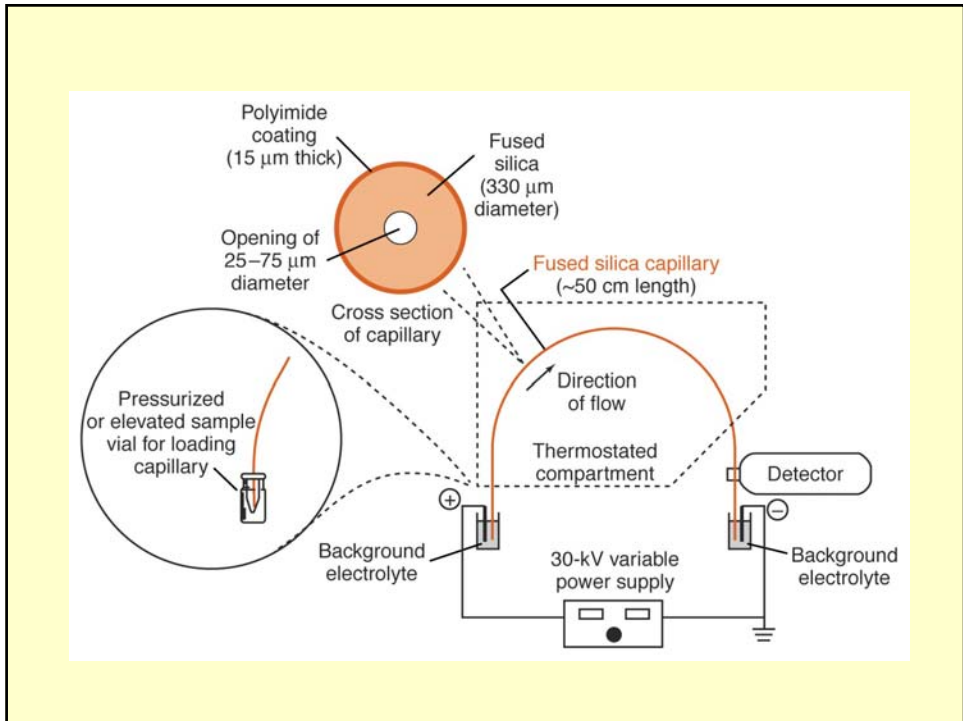
vzdálenost detektor-injektor/ migrační čas

Vektor

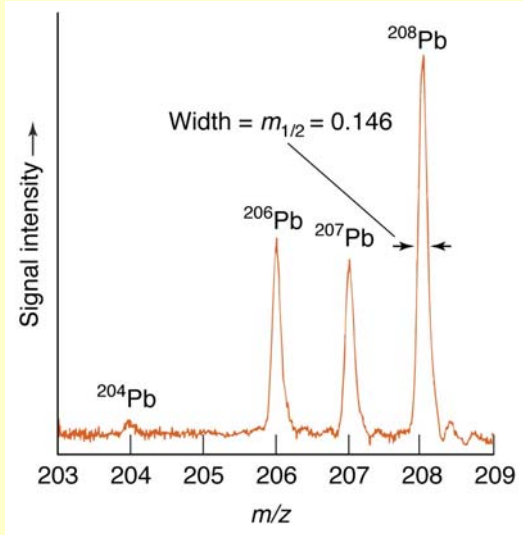
zdánlivá mobilita = elektroforetická mobilita

+ osmotický tok





Hmotnostní spektroskopie



Dělení na základě různé mobility iontů v plynné fázi (vakuum)