

6.a. Stanovení vodivosti silného a slabého elektrolytu



Dojde-li ve vodě či jiném rozpouštědlu R k rozpuštění látky HA , může tato látka disociovat na ionty H^+ a A^- . V roztoku se ustaví termodynamická rovnováha:



Popis toho, zda je rovnováha posunuta ve prospěch disociovaných iontů či výchozí látky udává disociační stupeň:

$$\alpha = \frac{(c_{HA} - [HA])}{c_{HA}} \quad (6.2.)$$

Z tohoto vztahu lze odvodit (pokud zanedbáme disociaci rozpouštědla):

$$[HA] = c_{HA} \cdot (1 - \alpha) \quad a \quad [H] = [A^-] = c_{HA} \cdot \alpha \quad (6.3.)$$

O hodnotě disociačního stupně α nerozhodují pouze vlastnosti látky HA , ale zejména solvatační schopnost rozpouštědla vůči rozpuštěné látce. Je-li disociační stupeň blízký hodnotě ($\alpha \rightarrow 0$), pak látka HA zvyšuje výchozí vodivost rozpouštědla velmi málo a nazývá se slabým elektrolytem (například vodné roztoky slabých organických kyselin, většiny organických látek, H_2S , H_3PO_4 , NH_3). Pokud je disociační stupeň blízký hodnotě ($\alpha \cong 1$), pak ionty vzniklé z látky HA zvyšují vodivost roztoku velmi výrazně a rozpuštěnou látku v daném prostředí nazýváme silným elektrolytem (například vodné roztoky silných anorganických kyselin a zásad: HCl , $NaOH$, většina solí: KCl , $AgNO_3$,).

Koncentrace disociovaných iontů v roztoku má výrazný vliv na jeho celkovou elektrickou vodivost G (konduktivita, jednotka Simens [S]=[Ω^{-1}]), která je převrácenou hodnotou elektrického odporu R [Ω]. Vodivost roztoků měříme konduktometrem, jehož součástí je vodivostní sonda tvořená dvěma platinovými elektrodami ponořená do sledovaného elektrolytu. Podobně jako u kovů lze i pro roztoky zjistit specifický odpor ρ [$\Omega \text{ cm}$], ale výhodnější je sledovat specifickou vodivost roztoků κ [$S \text{ cm}^{-1}$], která je převrácenou hodnotou ρ . Specifickou vodivost roztoku κ vypočteme z jeho vodivosti G naměřené vodivostní sondou se známou odporovou konstantou C [cm^{-1}]. podle vztahu:

$$\kappa = C \cdot G \quad (6.4.)$$

Geometrickou konstantu vodivostní sondy C nejjednodušeji zjistíme naměřením vodivosti roztoku o známé specifické vodivosti κ . Obvykle se používá vodný roztok KCl o známé koncentraci. Specifickou vodivost $0,01 \text{ M } KCl$, tj. $\kappa_{0,01M \text{ KCl}}$ v [$S \text{ cm}^{-1}$] v závislosti na teplotě τ ve $^\circ\text{C}$ vypočteme dle polynomického rozvoje:

$$\kappa_{0,01M \text{ KCl}} = a_1 + a_2 \cdot 10^{-5} \tau + a_3 \cdot 10^{-8} \tau^2$$

$$\text{kde: } a_1 = 7,728 \cdot 10^{-4} ; a_2 = 2,345 \cdot 10^{-4} ; a_3 = 7,816 \cdot 10^{-8} \quad (6.5.)$$

Velmi důležitou charakteristikou roztoků je molární vodivost, kterou vypočteme ze specifické vodivosti κ podle vztahu:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (6.6.)$$

kde c je molární koncentrace roztoku. Molární vodivost extrapolovaná k nulové koncentraci (na mezním zředění) se nazývá limitní molární vodivost λ_0 a je součtem iontových limitních molárních vodivostí iontů λ_i^0 :

$$\lambda_0 = \sum (v_i \cdot \lambda_i^0) \quad (6.7.)$$

kde v_i je počet iontů, na které rozpuštěná látka v roztoku disociuje.

Předpokládáme-li, že se disociované ionty neovlivňují pak můžeme pro silný i slabý elektrolyt vypočítat disociační stupeň:

$$\alpha = \frac{\kappa}{c \cdot \lambda_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (6.8.)$$

Disociační konstantu slabých jednosytných kyselin stanovíme podle Ostwaldova zředovacího zákona (odvozeno dosazením vztahu (6.8.) do (6.3.) a do (6.1.)):

$$K_A = \frac{c \cdot \lambda^2}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)} \quad (6.9.)$$

Úpravou Ostwaldova zředovacího zákona dostaneme linearizovaný tvar vhodný pro grafické stanovení disociační konstanty K_A a limitní molární vodivosti λ_0 :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{c \cdot \lambda}{K_A (\lambda_0)^2} + \frac{1}{\lambda_0} \quad (6.10.)$$



ÚKOL: Stanovte disociační stupeň α kyseliny chlorovodíkové a octové v závislosti na jejich koncentraci ve vodě za teploty 25°C. Rozhodněte, zda jsou silným či slabým elektrolytem. Pro obě látky porovnejte experimentálně naměřenou hodnotu λ_0 s hodnotou tabelovanou. V případě kyseliny octové vypočtete její disociační konstantu K_A .



POTŘEBY: konduktometr, vodivostní nádobka a sonda, termostat, 14 odměrných baněk (100 ml), 1 pipeta (50 ml), $5 \cdot 10^{-2} M$ kyselina chlorovodíková, $5 \cdot 10^{-2} M$ kyselina octová, 0,01M KCl, redestilovaná voda k přípravě roztoků.



POSTUP: Nejprve si ověříme vodivost redestilované vody. Touto vodou důkladně propláchneme temperovanou měřicí nádobku termostatu i s vodivostní sondou. Pak sledujeme teplotu a vodivost vody (za teploty 25°C by neměla být vyšší nežli 2mS). Není-li známá geometrická konstanta sondy C , změříme stejným způsobem (včetně proplachování) také vodivost roztoku 0,01M KCl.

Během předchozího měření si začneme připravovat do 100 ml odměrných baněk roztoky kyseliny chlorovodíkové a octové o sedmi koncentracích zahrnujících i koncentrace kyseliny chlorovodíkové a octové a ze zásobních roztoků. Roztoky připravujeme postupným zředováním koncentrovanějšího roztoku vždy 1 : 1 redestilovanou vodou.

Temperovanou nádobku se sondou dobře propláchneme vodou a také prvním nejkoncentrovanějším roztokem HCl. Po dosažení teploty roztoku 25°C vodivost odečteme. Všechny připravené roztoky kyseliny chlorovodíkové a octové proměříme stejným způsobem jako první roztok HCl. Roztoky měříme od nejvyšších k nejnižším koncentracím.











PROTOKOL: odporová konstanta nádobky C . **Tabulka 1:** pro obě kyseliny naměřené a vypočtené hodnoty: c , G , κ , λ , $1/\lambda$, $\lambda \cdot c$, α . **Společný graf 1:** pro obě kyseliny: závislost λ na c . **Společný graf 2:** pro obě kyseliny: závislost α na λ . **Společný graf 3:** pro obě kyseliny závislost $1/\lambda$ na součinu $c\lambda$ (u kyseliny octové doplnit regresní přímku). **Dále:** pro

sledovanou teplotu měření experimentální a teoretická (viz vztah (6.7.) a **TABULKA XI**) hodnota λ_o kyselin. Pro kyselinu octovou experimentální hodnota K_A z parametrů regresní přímky a teoretické hodnoty λ_o .

TABULKA XI: Mezní iontové vodivosti při 25° C

Ion	H^+	Na^+	OH^-	CH_3COO^-	Cl^-
λ_o [$cm^2 Smol^{-1}$]	349,8	50,1	198,0	40,9	76,3

ORIENTAČNÍ ZNAČKY:

	Úvod k skupině laboratorních úloh
	Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy
	Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)
	Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy
	Důležitá informace nebo upozornění
	Pracovní postup
	Způsob vyhodnocení
	Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)
