

## 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  $\alpha$  nerozhodují pouze vlastnosti látky  $HA$ , ale zejména solvatační schopnost rozpouštědla vůči rozpouštěné 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 [ $S$ ]=[ $\Omega^{-1}$ ]), která je převrácenou hodnotou elektrického odporu  $R$  [ $\Omega$ ]. 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  $\rho$  [ $\Omega \text{ cm}$ ], ale výhodnější je sledovat specifickou vodivost roztoků  $\kappa$  [ $S \text{ cm}^{-1}$ ], která je převrácenou hodnotou  $\rho$ . Specifickou vodivost roztoku  $\kappa$  vypočteme z jeho vodivosti  $G$  naměřené vodivostní sondou se známou odporovou konstantou  $C$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. podle vztahu:

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

Geometrickou konstantu vodivostní sondy  $C$  nejjednodušeji zjistíme naměřením vodivosti roztoku o známé specifické vodivosti  $\kappa$ . 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  $\tau$  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  $\kappa$  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  $\lambda_0$  a je součtem iontových limitních molárních vodivostí iontů  $\lambda_i^0$ :

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

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  $\lambda_0$ :

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



**ÚKOL:** Stanovte disociační stupeň  $\alpha$  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  $\lambda_0$  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:  $c$ ,  $G$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $1/\lambda$ ,  $\lambda \cdot c$ ,  $\alpha$ . **Společný graf 1:** pro obě kyseliny: závislost  $\lambda$  na  $c$ . **Společný graf 2:** pro obě kyseliny: závislost  $\alpha$  na  $\lambda$ . **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  $\lambda_o$  kyselin. Pro kyselinu octovou experimentální hodnota  $K_A$  z parametrů regresní přímky a teoretické hodnoty  $\lambda_o$ .

**TABULKA XI:** Mezní iontové vodivosti při 25° C

Ion	$H^+$	$Na^+$	$OH^-$	$CH_3COO^-$	$Cl^-$
$\lambda_o$ [ $cm^2 Smol^{-1}$ ]	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)

---