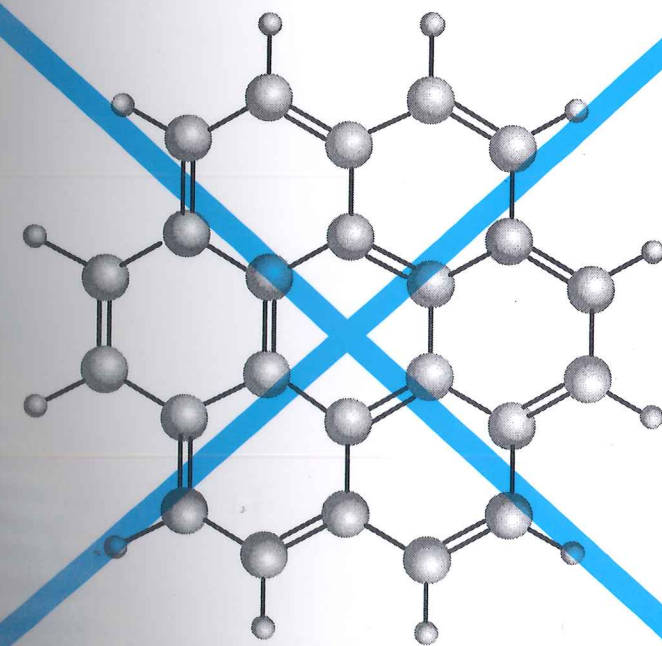
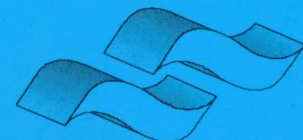


Fyzikální chemie

Druhé vydání



nakladatelství



Pavel Klouda

ISBN 80-86369-06-4



9 788086 369068

Pavel Klouda

7.2 Vodivost elektrolytů

Roztoky elektrolytů patří mezi vodiče druhé třídy, které vedou elektrický proud pomocí iontů. S rostoucím elektrickým odporem R vodivost vodičů G klesá. Platí vztah:

$$G = \frac{1}{R} \quad [G] = \text{S} - \text{Siemens} \quad \text{rovnice 7-36}$$

Odpor vodiče, a tím i jeho vodivost závisí na jeho délce l a průřezu S . Proto tyto veličiny nelze použít jako veličiny charakterizující vodivé vlastnosti určitého materiálu. Pro tento účel je vhodnější použít měrný odpor ρ nebo měrnou vodivost κ (kapa):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad [R] = \Omega \quad [\rho] = \Omega \cdot \text{m} \quad \text{rovnice 7-37}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\kappa] = \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \quad \text{rovnice 7-38}$$

U roztoků elektrolytů měříme vodivost konduktometricky pomocí různých typů vodivostních nádobek, ve kterých je plocha elektrod a jejich vzdálenost konstantní. Proto i poměr l/S je konstantní. Nazývá se odporová konstanta vodivostní nádoby C . Kombinací uvedených vztahů dojdeme ke vztahu mezi vodivostí, měrnou vodivostí a odporovou konstantou:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}$$

$$C = \frac{l}{S} \quad [C] = \text{m}^{-1} \quad \text{rovnice 7-39}$$

$$\kappa = C \cdot G \quad \text{rovnice 7-40}$$

Odporovou konstantu snadno určíme změřením vodivosti roztoku o známé měrné vodivosti. K tomu používáme roztoků KCl. Při měření dbáme na stálou teplotu, protože na ní vodivost významně závisí.

Měrný odpor a měrná vodivost roztoku elektrolytu závisí nejen na jeho druhu, ale také na množství přítomných vodivých částic, tedy na koncentraci. Proto zavádíme veličinu molární vodivost Λ , která přepočítává měrnou vodivost na jednotkovou látkovou koncentraci:

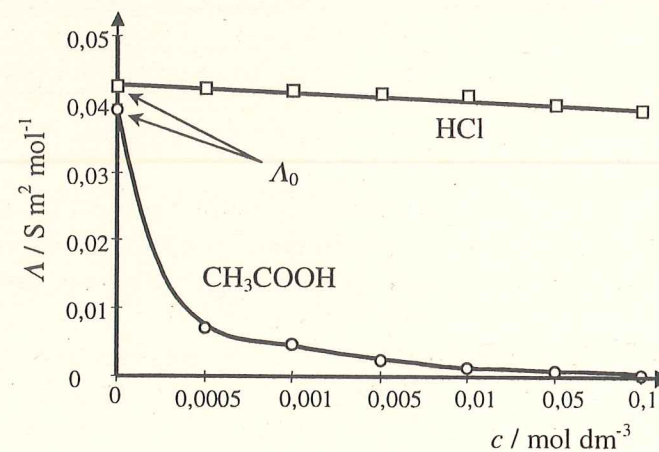
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad [c] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}, [\Lambda] = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{rovnice 7-41}$$

Molární vodivost by podle své definice neměla záviset na koncentraci. To neplatí u reálných roztoků.

U velmi zředěných roztoků silných elektrolytů jsou ionty od sebe natolik vzdáleny, že se neovlivňují. V oblasti nízkých koncentrací proto nezávisí Λ na koncentraci. V koncentrovaných roztocích se v důsledku interakcí iontů molární vodivost snižuje.

U slabých elektrolytů situaci komplikuje jejich neúplná disociace. Nejjednodušší situace je u mimořádně zředěných roztoků, kdy se stupeň disociace blíží 100 % a ionty díky vzájemné vzdálenosti na sebe nepůsobí.

Proto je k charakterizaci vodivých vlastností elektrolytů nejvhodnější použít molární vodivost definovanou pro koncentraci elektrolytu blížící se nule. Tato veličina se nazývá limitní molární vodivost Λ_0 .



Obr. 80 Závislost molární vodivosti na koncentraci

Tím, že při těchto zředěních na sebe ionty nepůsobí, lze každému druhu iontu přisoudit nezávislý podíl na limitní molární vodivosti elektrolytu, který nazýváme iontová molární vodivost λ^6 . Tato myšlenka je podstatou Kohlrauschova zákona nezávislého putování iontů: Limitní molární vodivost elektrolytu B_xA_y , Λ_0 je součtem molárních vodivostí iontů λ :

$$\Lambda_0(B_xA_y) = x \cdot \lambda(B^{y+}) + y \cdot \lambda(A^{x-}) \quad \text{rovnice 7-42}$$

Například pro roztok síranu sodného platí:

$$\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{SO}_4^{2-})$$

Pokles molární vodivosti s rostoucí koncentrací u slabého elektrolytu je způsoben poklesem stupně disociace α . Předpokládejme přímou úměru v závislosti mezi molární vodivostí a stupněm disociace: $\Lambda = k \cdot \alpha$. Konstantu úměrnosti k najdeme snadno. Disociace je úplná ($\alpha = 1$) při mizivých koncentracích, kdy $\Lambda = \Lambda_0$. Proto platí:

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot \alpha \quad \text{rovnice 7-43}$$

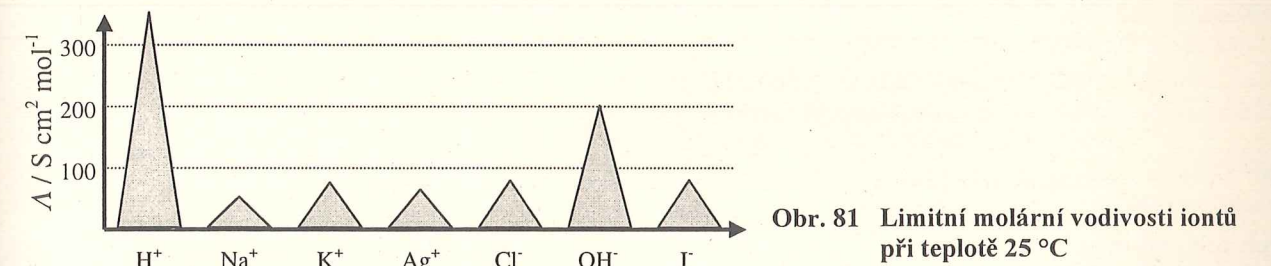
Určeme konduktometricky stupeň disociace roztoku slabého nebo středně silného elektrolytu, například octové kyseliny HA. Postupujeme takto:

- Změříme vodivost G pomocí konduktometru.
- Vypočteme měrnou vodivost.
- Přepočteme ji na molární vodivost.
- Vypočteme stupeň disociace.
- Vypočteme disociační konstantu K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \quad \text{rovnice 7-44}$$

Po dosazení členu $\alpha \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ za $[\text{H}_3\text{O}^+]$ v K_a a následujícím vykrácením dostaneme:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{1 - \alpha} = \alpha^2 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \quad \text{rovnice 7-45}$$



Obr. 81 Limitní molární vodivosti iontů při teplotě 25 °C

Příklady

- 118) Měrná vodivost roztoku KCl o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ je při 25 °C $1,4127 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.
- Jaká je hodnota odporové konstanty vodivostní nádoby, kterou byla v tomto roztoku naměřena vodivost $25,8 \text{ mS}$?
 - Jaká je měrná vodivost roztoku kyseliny chlorovodíkové změřené se stejnou vodivostní nádobou, jestliže konduktometr ukázal vodivost 450 μS ?
- 119) S vodivostní nádobkou ($C = 5,61 \text{ m}^{-1}$) byla naměřena vodivost roztoku chloroctové kyseliny o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ $21,82 \text{ mS}$. Určete stupeň disociace při této koncentraci, K_a a $\text{p}K_a$ chloroctové kyseliny.

⁶ Iontová vodivost se často udává v tabulkách vztažená na jednotkový náboj. Přepočet je snadný: $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 2\lambda(1/2 \text{SO}_4^{2-})$.