

6.

6.c. Stanovení vodivosti silného a slabého elektrolytu



Dojde-li ve vodě či jiném rozpouštědle R k rozpuštění látky HA schopné disociace, mohou vznikat 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):

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

O hodnotě disociačního stupně α nerozhodují pouze vlastnosti látky HA , ale zejména solvatační schopnost rozpouštědla vůči 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, většina 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 $[\Omega]$. 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 $[\text{cm}^{-1}]$ podle vztahu:

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

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

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

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

Moderní konduktometry měří specifickou vodivost přímo, jsou-li správně zkalibrovány na roztok KCl .

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 platí, že 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 (50 ml), 1 pipeta (25 ml), $5 \cdot 10^{-2} M$ kyselina chlorovodíková, $5 \cdot 10^{-2} M$ kyselina octová, 0,01 M 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 2 mS). Není-li známá geometrická konstanta sondy C , změříme stejným způsobem (včetně proplachování) také vodivost roztoku 0,01 M KCl.

Během předchozího měření si začneme připravovat do 50 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 v poměru 1:1 s redestilovanou vodou.

Postupné ředění 1:1 znamená, že do první odměrné baňky přesně nadávkuje 50ml základního roztoku elektrolytu. Druhý roztok připravíme tak, že z první odměrné baňky odpipetujeme 25ml do druhé odměrné baňky a doplníme na 50ml destilovanou vodou a promícháme. Třetí roztok připravíme z druhého stejně jako druhý z prvního. Takto pokračujeme dále v celé řadě. Poslední roztok nezapomeneme doplnit vodou na objem 50ml.

Temperovanou nádobku se sondou dobře propláchneme vodou a také nejslabším roztokem HCl . Po dosažení teploty roztoku $25^{\circ}C$ vodivost odečteme. Následně, od nejvyšších k nejnižším koncentracím, změříme všechny připravené roztoky kyseliny chlorovodíkové. U kyseliny octové postupujeme stejně.



PROTOKOL: Tabulka 1: pro sledované elektrolyty teoretická hodnota λ_o . **Tabulka 2:** pro každý elektrolyt: c , teplota τ , κ , λ , α . **Společný graf 1:** pro oba elektrolyty: závislost λ na c . **Společný graf 2:** pro oba elektrolyty: závislost α na λ . **Tabulka 3:** pro slabou kyselinu: c , $1/\lambda$, $\lambda \cdot c$. **Graf 3:** pro slabou kyselinu závislost $1/\lambda$ na součinu $c\lambda$ (vč. regresní přímky). **Dále:** pro slabou kyselinu experimentální hodnota λ_o a K_A z parametrů regresní přímky.

TABULKA I: Mezní iontové vodivosti při $25^{\circ}C$.

Ion	H^+	K^+	Na^+	OH^-	CH_3COO^-	CH_2ClCOO^-	Cl^-
$\lambda_o [cm^2 Smol^{-1}]$	349,8	73,5	50,1	198,0	40,9	39,8	76,3