

## 5. A) KONDUKTOMETRIE – KONDUKTOMETRICKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY SLABÉHO ELEKTROLYTU

Roztoky elektrolytů jsou schopny vést elektrický proud. Vodivost je u nich dána pohybem kladných a záporných iontů, které vznikají disociací elektrolytu.

Měření vodivosti roztoku lze nejpřesněji uskutečnit metodou využívající zapojení typu Wheatstoneova můstku se zdrojem střídavého napětí o vyšší frekvenci (při použití stejnosměrného napětí by docházelo k rozkladu elektrolytu vlivem elektrolýzy). V současné době užívané přístroje jsou typu výchylkových konduktometrů, u nichž se přímo odečítá vodivost v příslušných jednotkách. Podle Ohmova zákona je velikost střídavého proudu protékajícího mezi elektrodami přímo úměrná vodivosti roztoku, kterým je nádobka naplněna. U výchylkové metody se velikost proudu, tedy i vodivost zjišťuje nepřímou z úbytku napětí na odporu zařazeném v sérii s odporem měřeného roztoku v konduktometrické nádobce.

Vodivost roztoku se měří za pomoci vodivostní cely. Vodivostní cely obsahuje platinové elektrody, jejichž prostřednictvím prochází měřeným roztokem elektrický proud. Odpor elektrolytu je přímo úměrný vzdálenosti těchto elektrod  $l$  (délce vodiče) a nepřímo úměrný jejich ploše  $S$  (průřezu vodiče):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (5.1),$$

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad (5.2),$$

kde  $R$  je odpor a jeho převrácená hodnota pak vodivost  $G$ , měřená v jednotkách  $\Omega^{-1}$  nebo též  $S$  (siemens). Konstanta úměrnosti  $\rho$  ve vztahu (5.1) je rezistivita ( $\Omega \cdot m$ ), dříve nazývaná měrný odpor, a charakterizuje materiál, z něhož je vodič (elektrolyt) zhotoven. Převrácená hodnota rezistivity je konduktivita  $\kappa$ , dříve měrná vodivost, měřená v jednotkách  $S \cdot m^{-1}$ . Veličina  $l/S$  se označuje  $C$  a nazývá odporová konstanta vodivostní cely. Vodivost rovnou přímo konduktivitě by měl vodič tvaru krychle o hraně jednotkové délky.

Měřený roztok se umístí do nádoby, v níž jsou upevněny platinové elektrody (vodivostní cely), které jsou pokryty platinovou černí, aby se zabránilo jejich polarizaci. Nádobka s roztokem se zapojí ke konduktometru a odečte se hodnota vodivosti. Pro výpočet konduktivity  $\kappa$  je třeba vodivostní celu nakalibrovat, tzn. určit hodnotu její odporové konstanty. Kalibrace se provede tak, že se nádobka naplní vhodným standardem, jehož konduktivita  $\kappa_s$  je známa, a změří se

vodivost  $G_s$ . Na základě vztahu  $\kappa_s/G_s = C$  se vypočítá odporová konstanta nádoby. Jako standardu se nejčastěji užívá různě koncentrovaných roztoků KCl (viz Tabulka 5-1).

**Tabulka 5-1** Konduktivity  $\kappa$  ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pro roztoky 0,01 a 0,1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl při různých teplotách

$t / ^\circ\text{C}$	18	19	20	21	22	23	24	25
0,01M-KCl	1,225	1,251	1,278	1,305	1,332	1,359	1,386	1,413
0,1M-KCl	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88

Tzv. molární vodivost  $\Lambda$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) je definována jako poměr konduktivity  $\kappa$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) a molární koncentrace  $c$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ !) měřeného roztoku

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (5.3)$$

Při vysokých koncentracích elektrolytu v roztoku dochází vlivem elektrostatických přitažlivých sil ke vzniku iontových párů, které jsou navenek elektroneutrální, a tudíž nepřispívají k vodivosti roztoku – molární vodivost roztoku klesá, což je u slabých elektrolytů umocněno poklesem stupně disociace s růstem jejich koncentrace v roztoku. Se zředěním roztoku se elektrostatické interakce snižují a klesá počet iontových párů, molární vodivost roztoku roste. U slabých elektrolytů navíc se zředěním roztoku roste disociační stupeň, což rovněž přispívá k růstu molární vodivosti roztoku. Maximální hodnotu pak molární vodivost dosahuje při tzv. mezním (nekonečném) zředění (koncentrace elektrolytu v roztoku se velmi blíží nule), přičemž tato maximální hodnota se nazývá molární vodivost při nekonečném zředění  $\Lambda_\infty$ . Molární vodivost  $\Lambda$  tedy není charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt, tou je teprve její limitní hodnota při mezním zředění  $\Lambda_\infty$ .

Disociační konstantu slabých kyselin (jednosytných) je možno stanovit na základě vztahu mezi disociačním stupněm a molární vodivostí roztoku slabého elektrolytu:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (5.4).$$

Pro disociační konstantu platí vztah

$$K_A = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (5.5).$$

Aktivitní koeficient nedisociované kyseliny  $\gamma_{\text{HA}}$  lze brát přibližně roven jedné (zředěný roztok), takže člen s aktivitními koeficienty se zjednoduší na výraz

$$K_{\gamma} = \gamma_{+} \cdot \gamma_{-} = \gamma_{\pm}^2 \quad (5.6).$$

Střední aktivitní koeficient vypočítáme z Debyeova-Hückelova limitního vztahu

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I} \quad (5.7),$$

kde konstanta  $A$  je pro vodu a 25 °C rovna  $0,5093 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$ . Iontová síla  $I$  je dána pro jednosytnou slabou kyselinu vztahem:

$$I = \alpha \cdot c \quad (5.8).$$

Po uvážení všech výše uvedených vztahů lze určit hodnotu disociační konstanty z vodivostních měření podle rovnice:

$$K_{\text{A}} = \frac{c \cdot \Lambda^2}{\Lambda_{\infty} \cdot (\Lambda_{\infty} - \Lambda)} \cdot K_{\gamma} \quad (5.9).$$

Síla kyselin závisí na chemické konstituci molekuly. Zvýšení ionizovatelnosti -COOH skupiny v kyselině octové při substituci chlorem v poloze  $\alpha$  spočívá v induktivním posunu elektronů směrem k atomu chloru. Zvýšená ionizace  $\alpha$ -substituované kyseliny se projeví zřetelně v rozdílných hodnotách disociační konstanty kyseliny octové a kyseliny monochloroctové.

**Poznámka:** Pro praxi je vhodné si uvědomit, že je-li konduktivita  $\kappa$  měřena v  $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  a koncentrace  $c$  udávána v  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , vychází po dosazení hodnot v těchto jednotkách do vztahu (5.3) molární vodivost  $\Lambda$  v jednotkách  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . V těchto jednotkách je často hodnota molární vodivosti  $i$  tabelována.

**Úkol:** Na základě vodivostních měření stanovte disociační konstantu kyseliny octové a kyseliny monochloroctové.

**Experimentální vybavení:** Konduktometr, vodivostní cela, roztoky kyseliny octové a monochloroctové o koncentraci  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , odměrné baňky o objemu  $50 \text{ cm}^3$ , pipety, kádinky.

**Pracovní postup:** Ze zásobních roztoků si připravíme po 50 cm<sup>3</sup> roztoků kyseliny octové a monochloroctové o koncentracích 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 a 0,0125 mol·dm<sup>-3</sup>. Pro určení odporové konstanty vodivostní nádoby změříme nejprve vodivost standardního roztoku KCl (při měření musí být všechny tři proužky vodivostní cely pod hladinou kapaliny). Poté si do kádinky o objemu 25 cm<sup>3</sup> nalejeme roztok nejzředěnější kyseliny octové a po ponoření vodivostní cely změříme jeho vodivost. Roztok vylejeme, do kádinky dáme část následujícího roztoku, kterým opláchneme vodivostní celu a ve zbývající části tohoto roztoku změříme vodivost. Tímto způsobem proměříme všechny připravené roztoky kyseliny octové a monochloroctové.

**Vyhodnocení:** Pro každou kyselinu uvedeme tabulku s výsledky měření a z nich vypočítané hodnoty disociační konstanty ze vztahu (5.9). Hodnotu molární vodivosti při nekonečném zředění  $\Lambda_{\infty}$  určíme podle Ostwaldova zředovacího zákona jako součet individuálních iontových vodivostí při mezním zředění (viz kapitola **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** na str. **Chyba! Záložka není definována.**).

**Tabulka 5-2 Molární iontové vodivosti při nekonečném zředění**

ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>
$\Lambda_{\infty} / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	349,8	40,8	39,8

**Tabulka 5-3 Hodnoty koncentrací, konduktivit, molárních vodivostí pro jednotlivé roztoky kyselin**

c / mol·dm <sup>-3</sup> )	$\kappa / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Lambda / (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\gamma_{\pm}$	K
...				
...				