

2. Měření vodivosti elektrolytů

2.1. Zadání úlohy

1. Stanovte měrnou vodivost σ destilované vody.
2. Změřte závislost molární měrné vodivosti Λ slabého a silného elektrolytu na jeho koncentraci c v rozmezí 0,1 M až 0,0001 M a obě závislosti porovnejte.
3. Získané údaje zpracujte ve formě grafu $\Lambda = \Lambda(\sqrt{c})$.
4. Pro vzorek silného elektrolytu stanovte Λ_0 ze závislosti $\Lambda = \Lambda(\sqrt{c})$ lineární extrapolací na nulovou hodnotu koncentrace ($c \rightarrow 0$).

2.2. Teoretický úvod

U vodičů první třídy je měrná vodivost (konduktivita) konstantou charakterizující schopnost daného materiálu při určité teplotě a elektrickém napětí vést elektrický proud. U roztoků elektrolytů je závislá na koncentraci. Zavádí se proto veličina nazvaná *molární měrná vodivost* Λ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) vztahem:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} \quad ,$$

kde σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) je měrná vodivost a c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) je koncentrace.

Při zředování roztoků se molární měrná vodivost mění, protože dochází ke změnám v disociaci a v interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla. U silných elektrolytů, které jsou zcela disociovány (tzn., že koncentrace disociovaných molekul, c_{disoc} je stejná jako analytická koncentrace c původních nedisociovaných molekul), molární měrná vodivost klesá s rostoucí koncentrací a závislost $\Lambda = \Lambda(\sqrt{c})$ je téměř lineární. Pro dostatečně zředěné roztoky ji lze vyjádřit empirickým vztahem:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \text{konst} \cdot \sqrt{c}$$

U slabých elektrolytů je koncentrace iontů dána stupněm disociace $\alpha = c_{\text{disoc}}/c$, který se ředěním zvětšuje. Proto molární měrná vodivost výrazně vzrůstá s klesající koncentrací a předchozí závislost není splněna. Konstantou charakterizující schopnost daného elektrolytu přenášet elektrický proud je až limitní hodnota molární měrné vodivosti Λ_0 při nulové koncentraci:

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda$$

U velmi zředěných roztoků ($c \leq 10^{-3}$ M) je měření ovlivněno vodivostí samotného rozpouštědla, vody, a proto je nutné od vypočtených hodnot měrné vodivosti roztoků měrnou vodivost vody odečíst:

$$\sigma_{\text{korig}} = \sigma - \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

Dalším faktorem ovlivňujícím měrnou vodivost elektrolytů je teplota. Hodnota teplotního koeficientu u silných roztoků je

$$\frac{1}{\Lambda} \left(\frac{d\Lambda}{dT} \right)_{c=\text{konst.}} = 0,02 \text{ K}^{-1}$$

| $T(^{\circ}\text{C})$ | 0 | 18 | 20 | 25 |
|------------------------------|--|-------|--------|-------|
| $c_{\text{KCl}} \text{ (M)}$ | $\sigma_{\text{KCl}} \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$ | | | |
| 1,00 | 6,541 | 9,820 | 10,210 | 11,18 |
| 0,10 | 0,715 | 1,119 | 1,167 | 1,288 |
| 0,01 | 0,078 | 0,123 | 0,128 | 0,141 |

Tabulka 1: Hodnoty σ_{KCl} pro určení konstanty.

2.3. Postup měření

Vzorky pro měření připravíme tak, že do šesti odměrných baněk o objemu 100 cm^3 , vymytých důkladně destilovanou vodou, postupně pipetujeme 1 cm^3 , 5 cm^3 a 10 cm^3 ze dvou zásobních roztoků o koncentraci 1 M a $0,1 \text{ M}$ obou elektrolytů. Objem odměrných baněk doplníme destilovanou vodou tak, aby spodní meniskus hladiny roztoku dosahoval k rysce na jejím hrdle.

Po doplnění a uzavření zátkou obsah každé baňky dokonale promícháme. Tím získáme roztoky obou elektrolytů o koncentracích: $0,1 \text{ M}$; $0,05 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$; $0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,0001 \text{ M}$; celkem tedy 12 vzorků.

Měření vodivosti provedeme konduktometrem Radelkis OK 112. Přístroj se zapne zasunutím zástrčky do sítě. Po zahřátí na pracovní teplotu provedeme kalibraci stisknutím kalibračního tlačítka na zadním krytu v levém (při pohledu zepředu) horního rohu. Potenciometrem CALIBRATION dorovnáme ručičku na červenou rysku. Kalibraci se doporučuje opakovat i během měření. Před ponořením elektrody do roztoku neznámé vodivosti nastavíme přepínač RANGE do polohy 1000 nebo 300. Ponornou vodivostní elektrodu umístíme pomocí posuvného držáku do kádinky 100 cm^3 , do které opakovaně naléváme destilovanou vodu a zaznamenáváme hodnotu $G_{\text{H}_2\text{O}}$.

Měřenou kapalinu vždy opatrně zamícháme pomalým krouživým pohybem kádinky, aby došlo k intenzivnějšímu opláchnutí platinových elektrod. Pozor na mechanické poškození elektrody!

Jestliže se hodnota $G_{\text{H}_2\text{O}}$ po další výměně vody již nemění, přistoupíme ke kalibraci ponorné vodivostní cely. Kalibraci provedeme roztokem KCl známé koncentrace, jehož měrná vodivost je tabelována. Kalibrační roztok nalijeme do kádinky tak, aby hladina kapaliny byla u otvoru skleněné komůrky elektrody (podobně jako při měření vody). Po odečtení vodivosti G_{KCl} spočteme geometrickou konstantu K ponorné elektrody ze vztahu:

$$\sigma_{\text{KCl}} = K \cdot G_{\text{KCl}} \quad ,$$

kde σ_{KCl} odečteme z tabulky. Po zjištění konstanty K stanovíme měrnou vodivost destilované vody podle rovnice:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Po kalibraci opět proplachujeme ponornou elektrodu destilovanou vodou až do konstantní hodnoty vodivosti. Připravené roztoky měříme od nejnižší koncentrace k nejvyšší. Měrnou vodivost σ roztoku stanovíme z rovnice:

$$\sigma = K \cdot G \quad ,$$

kde G je naměřená vodivost roztoku. Získané hodnoty zaneseme do tabulky.

2.3.1. Použité měřicí přístroje

- Konduktometr Radelkis OK-112
- Ponorná měřicí elektroda

2.4. Naměřené hodnoty

2.4.1. Určení konstanty K

- Znamá mol. měrná vodivost 0,01M roztoku KCl při teplotě 25 °C – $\sigma_{\text{KCl}} = 1,288 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Naměřená vodivost $G_{\text{KCl}} = 11,7 \cdot 10^{-3} \text{ S}$
- Určení konstanty:

$$K = \frac{\sigma_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}} = \frac{1,288}{11,7 \cdot 10^{-3}} \doteq 110 \text{ m}^{-1}$$

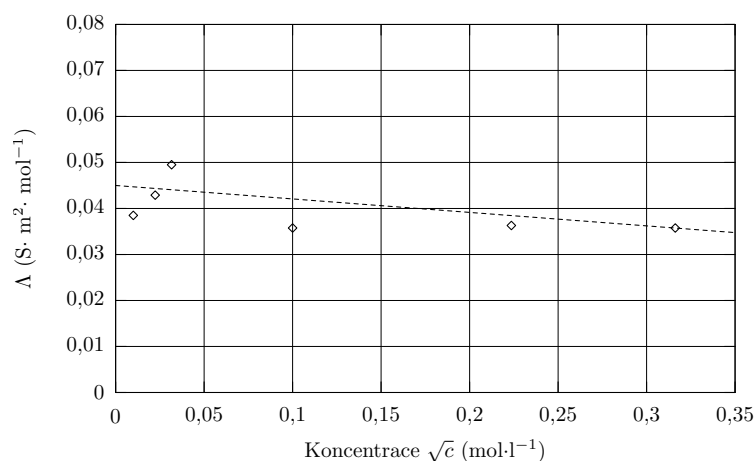
2.4.2. Výsledky měření

Vodivost destilované vody

- Naměřená vodivost $G_{\text{H}_2\text{O}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ S}$
- Zjištěná molární měrná vodivost $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot G_{\text{H}_2\text{O}} = 110 \cdot 3,6 \cdot 10^{-6} = 396 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Vodivost silného elektrolytu HCl

| c ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) | \sqrt{c} ($\sqrt{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$) | G (S) | σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) | Λ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|---|---|----------------------|--|--|
| 0,0001 | 0,0100 | $3,50 \cdot 10^{-5}$ | $3,85 \cdot 10^{-3}$ | $38,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,0005 | 0,0224 | $1,95 \cdot 10^{-4}$ | $2,15 \cdot 10^{-2}$ | $42,9 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,001 | 0,0316 | $4,50 \cdot 10^{-4}$ | $4,95 \cdot 10^{-2}$ | $49,5 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,01 | 0,1000 | $3,25 \cdot 10^{-3}$ | $3,58 \cdot 10^{-1}$ | $35,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,05 | 0,2236 | $1,65 \cdot 10^{-2}$ | 1,82 | $36,3 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,1 | 0,3162 | $3,25 \cdot 10^{-2}$ | 3,58 | $35,8 \cdot 10^{-3}$ |



Obrázek 1: Graf závislosti $\Lambda = \Lambda(\sqrt{c})$

2.5. Závěr

Lineární extrapolací grafu na nulovou hodnotu koncentrace silného elektrolytu byla určena $\Lambda_0 = 0,045 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Potvrdilo se, že u silných elektrolytů, které jsou zcela disociovány molární měrná vodivost klesá a je téměř lineární.