

Vyjádření vztahu mezi vodivostí a pohyblivostí

Princip odvození

Ohmův zákon

$$U = RI,$$

kde U je vložené napětí a I procházející proud, lze upravit na tvar

$$E = \frac{j}{\kappa},$$

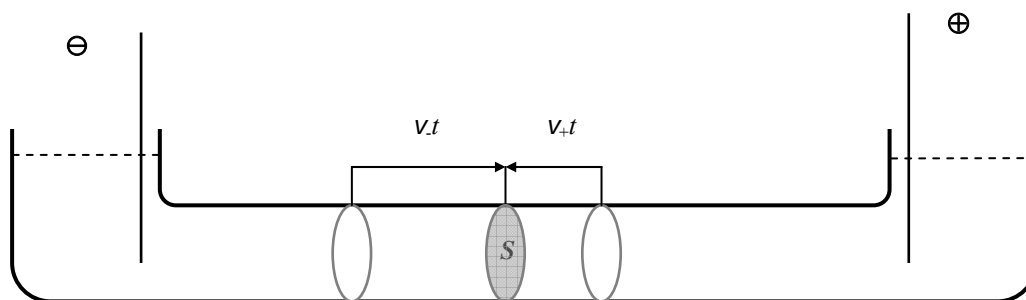
ve kterém j značí proudovou hustotu definovanou vztahem

$$j = \frac{I}{S},$$

kde S je průřez vodiče.

Vypočítáme-li náboj, který projde za jednotku času jednotkovou plochou, získáme hodnotu proudové hustoty a z upraveného Ohmova zákona hodnotu specifické vodivosti.

Roztok elektrolytu $K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$ o analytické koncentraci c v trubici o průřezu S vystavíme působení vnějšího elektrického pole o konstantní intenzitě E (viz obrázek).



Odvození

Náboj Q_+ , který přenesou kationty za čas t plochou S , je dán výrazem

$$Q_+ = z_+ e c_+ N_A v_+ t S.$$

Součin konstant e a N_A se rovná Faradayově konstantě F

$$F = e N_A = 96485 \text{ C mol}^{-1}.$$

Pro náboj Q_- , který přenesou anionty v opačném směru, platí analogicky

$$Q_- = |z_-| c_- v_- t S F.$$

Celkový náboj je dán součtem Q_+ + Q_- a pro proudovou hustotu j pak dostaneme

$$j = F(c_+ z_+ \nu_+ + c_- |z_-| \nu_-).$$

Z Ohmova zákona získáme vztah pro specifickou vodivost

$$\kappa = F(c_+ z_+ U_+ + c_- |z_-| U_-),$$

který lze zobecnit pro roztok obsahující více elektrolytů

$$\kappa = F \sum_i c_i |z_i| U_i .$$

Pro molární vodivost daného elektrolytu platí

$$\Lambda = \frac{F(c_+ z_+ U_+ + c_- |z_-| U_-)}{c} .$$

Je-li $K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$ silným elektrolytem, je jeho molární vodivost dána výrazem

$$\Lambda = F(\nu_+ z_+ U_+ + \nu_- |z_-| U_-).$$

Při nekonečném zředění platí

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 ,$$

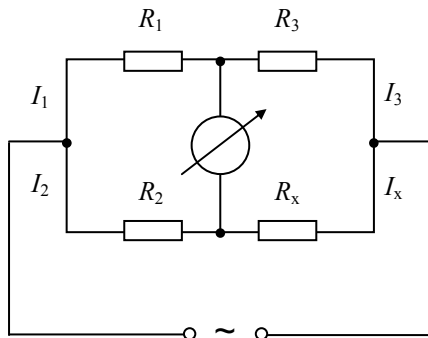
takže mezi molární vodivostí iontu a jeho pohyblivostí existuje velmi úzký vztah

$$\lambda_+^0 = z_+ F U_+^0 \quad \lambda_-^0 = |z_-| F U_-^0 .$$

Konduktometrie - měření vodivosti

Princip měření

Můstková metoda - Wheatstonův můstek



R_x – odpor vodivostní nádoby = celý naplněný měřeným roztokem, R_1 a R_2 odpory s konstantní hodnotou, R_3 odpor s nastavitelnou hodnotou.

Z Kirchhoffových zákonů o větvení proudu plyne

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_2}{R_1} \quad \frac{I_3}{I_x} = \frac{R_x}{R_3}.$$

Odpor R_3 se nastaví tak, aby střední větví neprotékal proud. Pak platí

$$I_1 = I_3 \quad I_2 = I_x$$

$$R_x = R_3 \frac{R_2}{R_1}.$$

Určení specifické vodivosti

$$\kappa_x = \frac{1}{R_x} \frac{l}{S}$$

parametry l a S u odporové nádoby nelze změřit \Rightarrow stanoví se jejich poměr – tzv. odporová konstanta (kapacita) nádoby C

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

změřením odporu dané nádoby naplněné roztokem o známé specifické vodivosti (zpravidla se používá roztok chloridu draselného) – tzv. kalibrace odporové nádoby

$$\underbrace{R_{\text{KCl}}}_{\text{změříme}} = \frac{1}{\underbrace{\kappa_{\text{KCl}}}_{\text{známe}}} \underbrace{C}_{\text{vypočítáme}}.$$

Využití konduktometrie

- vodivostí titrace (viz analytika)
- kontrola čistoty deionizované vody
- určení rozpustnosti a produktu rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů
- stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů

Určení rozpustnosti a produktu rozpustnosti málo rozpustných elektrolytů

Změříme konduktivitu nasyceného roztoku κ a konduktivitu vody $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ použité k přípravě roztoku.

$$s = \frac{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{A}$$
$$A \cong A^0$$

Limitní molární vodivost vyhledáme v tabulkách. Ze zjištěné rozpustnosti můžeme dále vypočítat produkt rozpustnosti P .

Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů K

Za předpokladu ideálního chování lze aciditní disociační konstantu slabé kyseliny K_A i bazickou disociační konstantu slabé báze K_B vyjádřit stejným vztahem

$$K = \frac{c_{\text{rel}} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Zavedením Arrheniova vztahu

$$\alpha = \frac{A}{A^0},$$

získáme tzv. Ostwaldův zředovací zákon

$$K = \frac{c_{\text{rel}} \left(\frac{A}{A^0} \right)^2}{1 - \frac{A}{A^0}},$$

který lze dále upravit do linearizovaného tvaru

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K(A^0)^2} c_{\text{rel}} A + \frac{1}{A^0}.$$

⇓

Disociační konstantu získáme ze směrnice přímky (závislost $\frac{1}{\Lambda}$ na $c_{\text{rel}}\Lambda$) s použitím tabelované hodnoty limitní molární vodivosti.

PŘEVODOVÁ ČÍSLA

Převodové číslo i -tého druhu iontů je definováno jako část z celkového náboje, která byla přenesena daným druhem iontů

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}$$

$$\sum_i t_i = 1 \quad .$$

Je-li v roztoku pouze jeden binární elektrolyt, pak platí

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad .$$

Převodová čísla lze vyjádřit pomocí příspěvku i -tého druhu iontů k celkovému proudu, proudové hustotě a specifické vodivosti roztoku:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{j_i}{j} = \frac{\kappa_i}{\underbrace{\kappa}_{\downarrow}}$$

$$t_i = \frac{c_i |z_i| U_i}{\sum_j c_j |z_j| U_j}$$

Pro jeden binární silný elektrolyt

$$c_+ z_+ = c_- |z_-|$$

a uni-univalentní slabý elektrolyt

$$c_+ = c_- = c\alpha$$

platí

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$