8. Seminář

Konduktometrie

Měření přímé vodivosti, titrace

Otázky:

1. Kohlrauschův zákon
2. Molární a měrná vodivost destilované vody
3. Koncentrace KCl z naměřené vodivosti
4. Typy konduktometrických titrací
5. Průběh konduktometrické titrace

Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:

Elektrická vodivost (G) je převrácenou hodnotou odporu (R). Vodivost roztoku elektrolytu mezi elektrodami ve vodivostní nádobce, vzdálenými od sebe d (m), přičemž plocha jedné elektrody měří A (m^2), je dána vztahem

$$G = 1/R = \gamma A/d \qquad (18.1a)$$

kde γ je měrná elektrická vodivost a podíl $d/A = c_R$ se nazývá odporová konstanta vodivostní nádobky.

Měrná vodivost

$$\gamma = c_R/R = c_R G \qquad (18.1b)$$

má rozměr $S\,m^{-1}$; u roztoků se častěji vyjadřuje v jednotkách $S\,cm^{-1}$. Pro tuhé látky je charakteristickou konstantou, u roztoků však závisí na jejich koncentraci. Měrná vodivost určitého elektrolytu ($S\,cm^{-1}$) při jeho látkové koncentraci c ($mol\,l^{-1}$), přepočtená na jednotkovou koncentraci ($c = 1\ mol\,l^{-1}$), se nazývá molární vodivost. Pro molární vodivost látky A platí vztah:

$$\Lambda_A = 10^3\gamma/c_A \qquad \text{pro} \quad [\gamma] = S\,cm^{-1}$$

resp.

$$\Lambda_A = \gamma/10^3 c_A \qquad \text{pro} \quad [\gamma] = S\,m^{-1} \qquad (18.2)$$

Molární vodivost má v prvém případě jednotku $S\,cm^2\,mol^{-1}$, v druhém případě $S\,m^2\,mol^{-1}$.

Molární vodivost při nekonečném zředění (symbol Λ_0) je charakteristickou konstantou pro danou látku a je podle Kohlrauschova zákona o neodvislé migraci iontů dána součtem hodnot iontové vodivosti všech kationtů ($l_{K^{n+}}$) a všech aniontů ($l_{A^{n-}}$), z nichž je molekula látky složena:*)

$$\Lambda_0(KA) = \sum l_{K^{n+}} + \sum l_{A^{n-}} \tag{18.3}$$

Molární vodivosti iontů pro mezní zředění (tab. 19) jsou pro daný ion v daném rozpouštědle konstantou, závislou pouze na teplotě. Složité vztahy, které tuto závislost popisují, lze pro užší teplotní interval $(t_2 - t_1)$ nahradit vztahem

$$l_{t_2} = l_{t_1}[1 + a(t_2 - t_1)] \tag{18.4}$$

kde a je teplotní koeficient (u většiny iontů má hodnotu 0,02 K^{-1}),

l_{t_1} – známá hodnota vodivosti,

l_{t_2} – hledaná hodnota vodivosti.

---

*) V některých tabulkách jsou dosud uváděny hodnoty tzv. ekvivalentové iontové vodivosti (l'), což je vlastně molární vodivost iontů vztažená na jednotkový náboj, např. $l'_{K^{x+}} = l_{K^{x+}}/x$. Při použití těchto údajů se molární vodivost získá vynásobením hodnot l' nábojovým číslem kationtu (x) nebo aniontu (y).

Molární vodivost (Λ) určitého elektrolytu závisí na jeho látkové koncentraci. Tato závislost je značná u slabých (málo disociovaných) elektrolytů. U silných elektrolytů lze od koncentrací 10^{-3} mol l^{-1} níže popsat závislost molární vodivosti na koncentraci rovnicí Debyeovou–Hückelovou–Onsagerovou, která pro elektrolyt valenčního typu 1–1 má tvar

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \tag{18.5}$$

Číselné hodnoty konstant A a B v dříve uvedených jednotkách pro vodné roztoky při teplotě 25 °C jsou $A = 60{,}65$, $B = 0{,}230$.

U slabých elektrolytů s disociačním stupněm α byl odvozen vztah

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{(\alpha c)}]$$

Zanedbáme-li druhý člen v závorce, dostáváme ve shodě s klasickou Arrheniovou teorií

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 \tag{18.6}$$

Dosazením tohoto vztahu do rovnice pro disociační konstantu dostáváme Ostwaldův zřeďovací zákon

$$K_a = \Lambda^2 c/[\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)] \tag{18.7}$$

Přímá konduktometrie i konduktometrická titrace se nejčastěji používá v oboru koncentrací, v němž se měrná vodivost silných elektrolytů lineárně zmenšuje s klesající koncentrací (tj. při $c < 1 \,.\, 10^{-2}$ mol l^{-1}). Pak se při výpočtech vodivosti silných elektrolytů nedopustíme velké chyby, položíme-li

$$\Lambda = \Lambda_0 \tag{18.8}$$

Chyba je tím menší, čím menší je koncentrace sledovaného roztoku.

Měrná vodivost směsi se počítá jako součet měrných vodivostí všech složek roztoku:

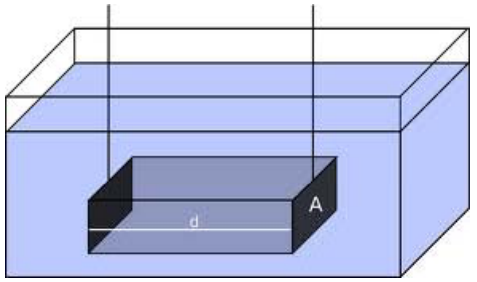
$$\gamma = \sum \gamma_i \tag{18.9}$$

Při měření vodivosti se užívá střídavý proud. Tím se v některých případech zavádí do měření chyba způsobená tím, že měřená impedance není dána jen odporem roztoku, ale též kapacitní složkou odporu. U povrchu elektrod vzniká dvojvrstva tvořená elektrodou a opačně nabitými ionty v její těsné blízkosti (ve vzdálenosti $\approx 10^{-8}$ cm). Tento kondenzátor (C) spolu s odporem roztoku (R) určují celkovou impedanci nádobky (Z), kterou lze zjednodušeně chápat jako sériové zapojení odporu R a kapacity C. Pro absolutní hodnotu impedance nádobky platí vztah

$$|Z| = \sqrt{\left[R^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C}\right)^2\right]}$$

Podle tohoto vztahu je měřená hodnota závislá na frekvenci (f) střídavého proudu.

KONDUKTOMETRIE



ELEKTRICKÁ VODIVOST $G = \frac{1}{R} = \frac{\varkappa \cdot A}{d}$

ODPOR. KONST. VODIVOSTNÍ NÁDOBKY $c_R = \frac{d}{A}$

MĚRNÁ VODIVOST $\varkappa = c_R \cdot G$ $[S \cdot m^{-1}]$ či $[S \cdot cm^{-1}]$

pro tuhé látky: $\varkappa$ je konstanta

pro roztoky: $\varkappa$ je funkcí koncentrace

MOLÁRNÍ VODIVOST $\lambda = \frac{1000\,\varkappa}{c}$, když $\varkappa_v [S \cdot cm^{-1}]$

nebo $\lambda = \frac{\varkappa}{1000 \cdot c}$, když $\varkappa_v [S \cdot m^{-1}]$

λ $[S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$

KOHLRAUSCHŮV ZÁKON O NEODVISLÉM PUTOVÁNÍ IONTŮ:

$$\lambda_0 = \sum l_{K^{n+}} + \sum l_{A^{n-}}$$

$l_{K^{n+}}$ iontová pohyblivost kationtů

$l_{A^{n-}}$ iontová pohyblivost aniontů

VLASTNOSTI MOLÁRNÍ VODIVOSTI:

(1) ZÁVISLOST NA TEPLOTĚ:

$$l_{t_2} = l_{t_1}\left[1 + \alpha(t_2 - t_1)\right], \text{ kde } \alpha \approx 0{,}02\ K^{-1}$$

2. ZÁVISLOST NA KONCENTRACI:

a.) **silné elektrolyty**: od 0.001 M výše platí

DEBYEOVA – HÜCKELOVA – ONSAGEROVA ROVNICE

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}$$

kde $A = 60{,}65$

$B = 0{,}230$ při 25°C pro "1–1" elektrolyty

b.) **slabé elektrolyty**: disociační stupeň α

$$\lambda = \alpha\left[\lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{\alpha c}\right]$$

OSTWALDŮV ZŘEĎOVACÍ ZÁKON PRO VÝPOČET pK_a

$$K_a = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

PRAVIDLO ADITIVITY VODIVOSTI:

$$\gamma = \sum_i \gamma_i$$

Příklad 18.1 Jakým faktorem se musí násobit údaj měrné vodivosti v $S\,cm^{-1}$ (γ), aby se získala hodnota v $S\,m^{-1}$ (γ')? Jaký je přepočítávací faktor pro převod hodnot molární vodivosti v $S\,cm^2\,mol^{-1}$ (Λ) na hodnoty v jednotkách $S\,m^2\,mol^{-1}$ (Λ')?

$[\gamma \,.\, 10^2 = \gamma';\ \Lambda \,.\, 10^{-4} = \Lambda']$

Příklad 18.2 Jaká je molární vodivost roztoku $K_4[Fe(CN)_6]$ v jednotkách $S\,cm^2\,mol^{-1}$ a $S\,m^2\,mol^{-1}$? Molární vodivost $[Fe(CN)_6]^{4-}/4$ je rovna $111\,S\,cm^2\,mol^{-1}$ a molární vodivost iontu K^+ se rovná $73{,}5\,S\,cm^2\,mol^{-1}$.

$[738\,S\,cm^2\,mol^{-1},\ 7{,}38\,.\,10^{-2}\,S\,m^2\,mol^{-1}]$

PŘÍKLAD: 18.2 KOHLRAUSCHŮV ZÁKON

ZADÁNÍ: Jaká je Λ od $K_4[Fe(CN)_6]$ v $[S\,cm^2\,mol^{-1}]$, když $l(Fe(CN)_6^{4-}/4) = 111\,S\,cm^2\,mol^{-1}$, $l(K^+) = 73{,}5\,S\,cm^2\,mol^{-1}$?

ROZBOR: $\Lambda = l_{K^+} + l_{A^-}$

ŘEŠENÍ: $\Lambda = 4 \cdot 73{,}5 + 4 \cdot 111 = 738\,S\,cm^2\,mol^{-1}$

ODPOVĚĎ: Molární vodivost $K_4Fe(CN)_6$ je $738\,S\,cm^2\,mol^{-1}$ nebo $7{,}38 \cdot 10^{-2}\,S\,m^2\,mol^{-1}$.

Příklad 19.3 Roztok hydroxidu sodného, jehož hmotnostní zlomek $w_{NaOH} = 0{,}50$, má při 20 °C hustotu 1,5253 g cm^{-3}. Měrná vodivost tohoto roztoku je 8,20 S m^{-1}. Jaká je jeho molární vodivost při této koncentraci a teplotě 20 °C a jaká je molární vodivost NaOH při nekonečném zředění při 25 °C?

Řešení: V 1 l roztoku NaOH je $1{,}5253 \cdot 0{,}5 = 0{,}762\,65$ kg NaOH. Látková koncentrace NaOH je dána podílem

$$c(\mathrm{NaOH}) = \frac{762{,}65}{39{,}9971} = 19{,}07 \text{ mol l}^{-1}$$

$$\Lambda = \gamma/c \cdot 10^3 = 8{,}20/19{,}07 \cdot 10^3 = 4{,}30 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Podle vztahu (18.3) je molární vodivost při nekonečném zředění při 25 °C

$$\Lambda_0 = (50{,}10 + 198{,}6) \cdot 10^{-4} = 2{,}487 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Koncentrovaný roztok NaOH má při teplotě 20 °C molární vodivost $4{,}30 \cdot 10^{-4}$ S m^2 mol^{-1}, nekonečně zředěný roztok NaOH má molární vodivost $2{,}487 \cdot 10^{-2}$ S m^2 mol^{-1}.

PŘÍKLAD: 18.3 MOLÁRNÍ VODIVOST NaOH PŘI DANÉ KONCENTR.

ZADÁNÍ: Molární zlomek $x_{NaOH} = 0.50$, hustota $\rho = 1.5253\ g \cdot cm^{-3}$ při 20°C; $\varkappa = 8{,}20\ S \cdot m^{-1}$; $M = 39.9971$.
Jaré je $\Lambda = ?$ a $\Lambda_0 = ?$, když $l_{Na^+} = 50{,}1$, $l_{OH^-} = 198{,}6$.

ROZBOR:

$$c_{NaOH} = \frac{x_{NaOH} \cdot \rho}{M}$$

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{1000c}$$

$$\Lambda_0 = l_{K^+} + l_{OH^-}$$

ŘEŠENÍ:

$$c = \frac{0{,}5 \cdot 1{,}5253}{39{,}9971} = \underline{\underline{19{,}07\ mol \cdot l^{-1}}}$$

$$\Lambda = \frac{8{,}20}{1000 \cdot 19{,}07} = \underline{\underline{4{,}30 \cdot 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}}}$$

$$\Lambda_0 = (50{,}1 + 198{,}6) \cdot 10^{-4} = \underline{\underline{2{,}487 \cdot 10^{-2}\ S\ m^2\ mol^{-1}}}$$

Příklad 18.4 Roztok, který má měrnou vodivost 10,00 m S cm^{-1}, byl měřen ve vodivostní nádobce při frekvencích 50, 100 a 500 Hz. Kapacita elektrické dvojvrstvy je při všech měřeních 100 μF. Vypočtěte relativní chybu měření při uvedených frekvencích.

[Relativní chyba při frekvenci 50 Hz je 4,71 %, při 100 Hz 1,24 % a při 500 Hz činí 0,05 %]

Příklad 18.5 K měření značně vodivých roztoků se užívají elektrodové nádobky s velkou odporovou konstantou, které se kalibrují roztokem 30%ní (m/m) H_2SO_4. Vypočtěte vzdálenost mezi dvěma elektrodami tvaru čtverce o délce strany 0,5 cm, aby při kalibraci nádobky 30%ní (m/m) H_2SO_4 při 25 °C byla změřena vodivost 100 mS. Měrná vodivost 30%ní (m/m) H_2SO_4 při 25 °C je 0,826 S cm^{-1}.

Řešení: Podle rovnice (18.1) je vzdálenost mezi elektrodami

$$d = \gamma A/G = 0{,}826 \,.\, 0{,}5^2/10^{-1} = 2{,}065 \text{ cm}$$

$$c_R = \gamma/G = d/A = 8{,}26 \text{ cm}^{-1}$$

Elektrody jsou v nádobce od sebe vzdáleny o 2,065 cm a odporová konstanta nádobky je 8,26 cm^{-1}.

PŘÍKLAD: 18.5 ODPOROVÁ KONSTANTA MĚRNÉ NÁDOBKY

ZADÁNÍ: Vypočtěte d [cm] mezi dvěma čtvercovými elektrodami o straně 0,5 cm, které při kalibraci 30%ní (m/m) H_2SO_4 vykazovaly $G_1 = 100$ mS. γ (30%ní m/m H_2SO_4) = 0,826 S cm^{-1} při 25°C.

ROZBOR:

$$d = \gamma A/G_1$$

$$c_R = \gamma/G_1 = d/A$$

ŘEŠENÍ:

$$d = \frac{0{,}826 \cdot 0{,}5^2}{100 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{2{,}065 \text{ cm}}}$$

$$c_R = \frac{2{,}065}{0{,}5^2} = \underline{\underline{8{,}26 \text{ cm}^{-1}}}$$

ODPOVĚĎ: Elektrody jsou od sebe vzdáleny 2,065 cm a odporová konstanta nádobky je 8,26 cm^{-1}.

Příklad 18.6 Kvalita vody vytékající z deionizační stanice byla sledována měřením její vodivosti. K měření byla použita elektrodová nádobka, jejíž odporová konstanta byla zjištěna měřením vodivosti standardního roztoku KCl ($c_{KCl} = 0{,}01\ \text{mol}\,\text{l}^{-1}$), který při teplotě 20 °C má měrnou vodivost $0{,}001\,278\ \text{S}\,\text{cm}^{-1}$. Vodivost roztoku KCl v této nádobce byla 0,003 620 S, vodivost deionizované vody 3,2 μS. Jakou odporovou konstantu (v jednotkách cm^{-1} a m^{-1}) má elektrodová nádobka a jakou měrnou vodivost (v $\text{S}\,\text{cm}^{-1}$ a v $\text{S}\,\text{m}^{-1}$) má voda?

$[c_R = 0{,}353\ \text{cm}^{-1},\ c'_R = 35{,}3\ \text{m}^{-1},\ \gamma = 1{,}13\ \mu\text{S}\,\text{cm}^{-1},\ \gamma' = 113\ \mu\text{S}\,\text{m}^{-1}]$

Příklad 18.7 Jakou teoretickou měrnou vodivost má redestilovaná voda při 18 °C? V dokonale čisté vodě umožňují vedení proudu jen ionty H^+ a OH^-, vzniklé disociací vody. Pro teplotu 18 °C platí $K_{H_2O} = 0{,}74 \cdot 10^{-14}$, $l_{H^+} = 315\ S\ cm^2\ mol^{-1}$, $l_{OH^-} = 171\ S\ cm^2\ mol^{-1}$.

Řešení:

$$[H^+] = [OH^-] = 8{,}6 \cdot 10^{-8}$$

$$\gamma = 8{,}6 \cdot 10^{-8}(315 + 171)/1000 = 4{,}2 \cdot 10^{-8}\ S\ cm^{-1}$$

Měrná vodivost redestilované vody je $4{,}2 \cdot 10^{-8}\ S\ cm^{-1}$.*)

NÁZEV: 18.7 MĚRNÁ VODIVOST REDESTILOVANÉ VODY (BEZ VZDUCHU)

ZADÁNÍ: $\gamma_{H_2O} = ?$, $K_{H_2O} = 0.74 \times 10^{-14}$, $l_{H^+} = 315\ S\,cm^2\,mol^{-1}$, $l_{OH^-} = 171\ S\,cm^2\,mol^{-1}$, $t = 18°C$.

ROZBOR: $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 8{,}6 \times 10^{-8}$

$$\gamma_{H_2O} = 10^{-3} \cdot \lambda_{H_2O} \cdot c_{H^+} = 10^{-3}\left(l_{H^+} + l_{OH^-}\right) \cdot [H^+]$$

ŘEŠENÍ: $\gamma_{H_2O} = 10^{-3}(315 + 171) \cdot 8{,}6 \times 10^{-8} = 4{,}2 \times 10^{-8}\ S\,cm^{-1}$

ODPOVĚĎ: Měrná vodivost (teoretická) redestilované vody je $4{,}2 \times 10^{-8}\ S\,cm^{-1}$.

Příklad 18.8 Jakou měrnou vodivost naměříme u destilované vody, která se nasytila oxidem uhličitým ze vzduchu při 25 °C? Ve vzduchu je 0,030 obj.% CO_2. Rozpustnost CO_2 při tlaku 101,325 kPa a za teploty 25 °C je 0,0338 mol v 1 l vody.

Řešení: Parciální tlak oxidu uhličitého ve vzduchu

$$p_{CO_2} = \frac{0{,}03}{100} . 101{,}325 = 0{,}0304 \text{ kPa}$$

Koncentrace rozpuštěného CO_2 ve vodě za tohoto tlaku je podle Henryova zákona

$$c(CO_2) = 0{,}0338 \frac{0{,}0304}{101{,}325} = 1{,}01 . 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Při výpočtu koncentrace iontů vzniklých disociací kyseliny uhličité se nedopustíme velké chyby, když budeme předpokládat pouze disociaci kyseliny do prvého stupně:

$$K_{a1} = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$

Způsobem naznačeným na str. 90 vypočteme $[H^+] = 1{,}89 \cdot 10^{-6}$. Na vodivosti roztoku se podílejí ionty H^+, HCO_3^-, OH^-. Z toho měrná vodivost roztoku

$$\gamma = ([H^+]\, l_{H^+} + [HCO_3^-]\, l_{HCO_3^-} + [OH^-]\, l_{OH^-})/1000$$

Jelikož $[OH^-]$ je zhruba o tři řády menší než $[H^+]$, lze podmínku elektroneutrality $[H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-]$ zjednodušeně vyjádřit takto: $[H^+] = [HCO_3^-]$. Pak dostáváme $\gamma = [H^+](l_{H^+} + l_{HCO_3^-})/1000$;

$$\gamma = 1{,}89 \cdot 10^{-6} \cdot 394{,}31 \cdot 10^{-3} = 0{,}746 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\ cm^{-1}}$$

---

*) V literatuře [1] je uvedena naměřená hodnota $4{,}4 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{S\ cm^{-1}}$.

Měrná vodivost destilované vody ve styku se vzduchem obsahujícím 0,03 % CO_2 je při 25 °C $0{,}746 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\ cm^{-1}}$ (obvykle se uvádí hodnota 1 až $2 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S\ cm^{-1}}$).

NÁZEV: 18.8 MĚRNÁ VODIVOST REDESTILOVANÉ VODY NA VZDUCHU

ZADÁNÍ: $\varkappa_{H_2O} = ?$, $H_2O + CO_2$ při 25°C; 0,030 obj. % CO_2; při $p = 101{,}325$ kPa, 25°C je 0,0338 mol.l^{-1}; $[H^+] = 1{,}89 \times 10^{-6}$; $l_{H^+} = 315$ S cm^2 mol^{-1}; $l_{HCO_3^-} = 79{,}31$ S cm^2 mol^{-1}

ROZBOR: $p_{CO_2} = \frac{0{,}03}{100} \cdot 101{,}325 = 0.0304$ kPa

Henryho zákon $c_{CO_2} = 0.0338 \frac{0{,}0304}{101{,}325} = 1{,}01 \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}

$$\varkappa_{H_2O} = 10^{-3}\left(l_{H^+}[H^+] + l_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + \underbrace{l_{OH^-}[OH^-]}_{\text{zanedbáme}}\right)$$

platí $[H^+] = [HCO_3^-]$ pro přibližný výpočet

ŘEŠENÍ: $\varkappa_{H_2O} = 10^{-3}(315 + 79{,}31) \cdot 1{,}89 \times 10^{-6} = \underline{\underline{0{,}746 \times 10^{-6}\ \text{S cm}^{-1}}}$

ODPOVĚĎ: Měrná vodivost redestilované vody na vzduchu ($0{,}03\%\ CO_2 \approx 1{,}01 \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}) je $0{,}746 \times 10^{-6}$ S cm^{-1}.

Příklad 18.9 K orientačním zjištěním obsahu solí rozpuštěných ve vodě slouží empirický vztah $\varrho = \gamma \,.\, 7{,}5 \,.\, 10^5$, kde ϱ je obsah solí v mg l^{-1}. Jaký je obsah solí ve vzorku vodovodní vody, který má měrnou vodivost $3{,}25 \,.\, 10^{-4}$ S cm^{-1}?

$[\varrho = 244 \text{ mg } l^{-1}]$

Příklad 18.10 Kolik miligramů chloridu draselného je rozpuštěno ve 100 ml vody, jestliže měrná vodivost měřeného roztoku je $2{,}372 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1}, měrná vodivost vody $1{,}32 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1} a teplota roztoku 25 °C?

Řešení: Jde o velmi zředěný roztok silného elektrolytu, takže můžeme podle (18.8) a (18.2) psát

$$c = 1000\gamma/\Lambda_0$$

Měrnou vodivost roztoku musíme korigovat na vodivost vody:

$$\gamma = (23{,}72 - 1{,}32) \cdot 10^{-6} = 22{,}40 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

$$c_{KCl} = 22{,}40 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3/(73{,}50 + 76{,}35) = 1{,}495 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

$$m = c_{KCl} \cdot \boldsymbol{KCl}/10 = 1{,}495 \cdot 10^{-4} \cdot 74{,}551/10 = 1{,}115 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Ve 100 ml vody je rozpuštěno 1,115 mg chloridu draselného.

NÁZEV: 18.10 KONCENTRACE KCl Z NAMĚŘENÉ VODIVOSTI

ZADÁNÍ: $V_0 = 100$ ml H_2O; naměřená $\gamma = 2{,}372 \times 10^{-5}$ S cm^{-1}; $\gamma_{H_2O} = 1{,}32 \times 10^{-6}$ S cm^{-1}; $t = 25$ °C; $l_{K^+} = 73{,}50$; $l_{Cl^-} = 76{,}35$.

ROZBOR:
$$m = \frac{(\gamma_{KCl+H_2O} - \gamma_{H_2O}) \cdot 10^3}{l_{K^+} + l_{Cl^-}} \cdot \frac{M_{KCl}}{10}$$

ŘEŠENÍ:
$$m = \frac{(23{,}72 - 1{,}32) \times 10^{-6} \cdot 10^3}{73{,}50 + 76{,}35} \cdot \frac{74{,}551}{10} = 1{,}115 \times 10^{-3} \text{ g}$$

ODPOVĚĎ: Ve 100 ml je rozpuštěno 1,115 mg KCl.

Příklad 18.11 Jaká je molární vodivost pro nekonečně zředěný roztok octové kyseliny při 20 °C, je-li teplotní koeficient $a_{H^+} = 0{,}0142\ K^{-1}$ a $a_{CH_3COO^-} = 0{,}0207\ K^{-1}$?

Řešení: Kombinací vztahů (18.3) a (18.4) dostáváme

$$\Lambda_{20\,°C} = 349{,}81[1 + 0{,}0142(20 - 25)] + 40{,}9[1 + 0{,}0207(20 - 25)] =$$
$$= 361{,}6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

Molární vodivost octové kyseliny při nekonečném zředění je $361{,}6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$.

Příklad 18.12 Molární vodivost roztoku octové kyseliny, $c(CH_3COOH) = 0{,}018\,42\ \text{mol}\,\text{l}^{-1}$, je podle měření Krause a Parkera [2] při 20 °C 12,091 $\text{S}\,\text{cm}^2\,\text{mol}^{-1}$. Jaká je disociační konstanta (koncentrační) octové kyseliny?

Řešení: Dosadíme-li do rovn. (18.7) za Λ_0 hodnotu 390,71 $\text{S}\,\text{cm}^2\,\text{mol}^{-1}$, vypočtenou ze vztahu (18.3), dostáváme:

$$K_a = (12{,}091)^2 \,.\, 1{,}842 \,.\, 10^{-2}/390{,}71(390{,}71 - 12{,}091) = 1{,}821 \,.\, 10^{-5}$$

Disociační konstanta octové kyseliny při 20 °C je $1{,}821 \,.\, 10^{-5}$.

Příklad 18.13 Jaká je koncentrace rozpuštěného chloridu stříbrného ve vodě při 25 °C, jestliže měrná vodivost nasyceného roztoku AgCl je $3{,}46 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1} a měrná vodivost použité vody je $1{,}68 \cdot 10^{-6}$ S cm^{-1}?

Řešení: Koncentraci málo rozpustné soli lze vypočítat z naměřené vodivosti po odečtení měrné vodivosti rozpouštědla ze vztahu

$$c_{AgCl} = 1000\gamma/\Lambda_0 = 1000(3{,}46 \cdot 10^{-6} - 1{,}68 \cdot 10^{-6})/(61{,}9 + 76{,}35) =$$
$$= 1{,}29 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Správnější výsledek lze získat ze vztahu $c = 1000\gamma/\Lambda$, kde hodnota Λ se vypočítá podle rovnice (18.5), kam se dosadí koncentrace zjištěná v první části příkladu, tj. hodnota $1{,}29 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}. Pak

$$\Lambda = 138{,}25(60{,}65 + 0{,}230 \cdot 138{,}25)\sqrt{(1{,}29 \cdot 10^{-5})} = 137{,}9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$c_{AgCl} = 1000 \cdot 1{,}78 \cdot 10^{-6}/137{,}9 = 1{,}29 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}.$$

Koncentrace chloridu stříbrného je $1{,}29 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}.

NÁZEV: 18.13 ROZPUSTNOST AgCl VE VODĚ KONDUKTOMETRICKY

ZADÁNÍ: $c_{AgCl} = ?$; $\gamma_{AgCl} = 3{,}46 \times 10^{-6}\ S\,cm^{-1}$; $\gamma_{H_2O} = 1{,}68 \times 10^{-6}\ S\,cm^{-1}$; 25°C; $l_{Ag^+} = 61{,}9$; $l_{Cl^-} = 76{,}35$.

ROZBOR:

$$c_{AgCl} = \frac{10^3 (\gamma_{AgCl+H_2O} - \gamma_{H_2O})}{l_{Ag^+} + l_{Cl^-}}$$

ŘEŠENÍ:

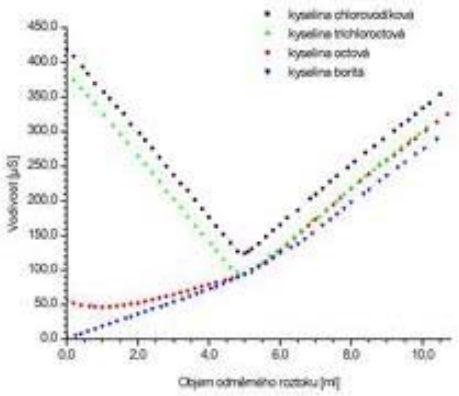
$$c_{AgCl} = \frac{10^3 (3{,}46 \times 10^{-6} - 1{,}68 \times 10^{-6})}{61{,}9 + 76{,}35} = 1{,}29 \times 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

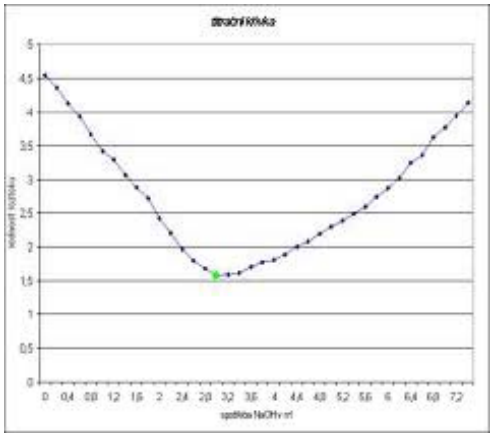
ODPOVĚĎ: Koncentrace rozpuštěného AgCl nasycené soli je $1{,}29 \times 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$.

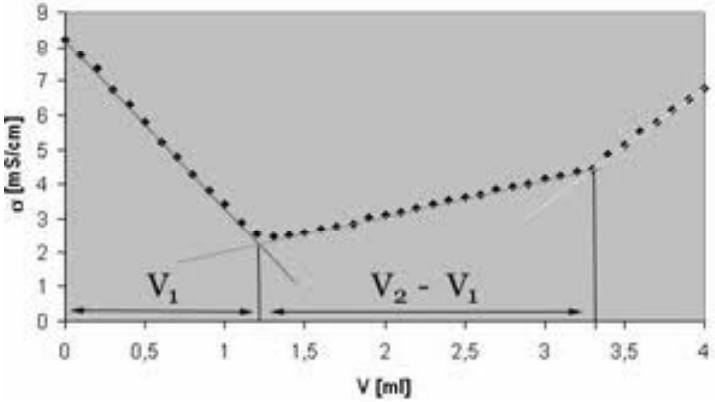
Příklad 18.14 Jakou hodnotu má součin rozpustnosti šťavelanu stříbrného, jestliže měrná vodivost vodného roztoku, nasyceného při 25 °C, korigovaná o vodivost použité vody, je $3{,}597 \cdot 10^{-5}$ S cm^{-1}. $[K_s = 9{,}21 \cdot 10^{-12}]$

18.2 Konduktometrická titrace

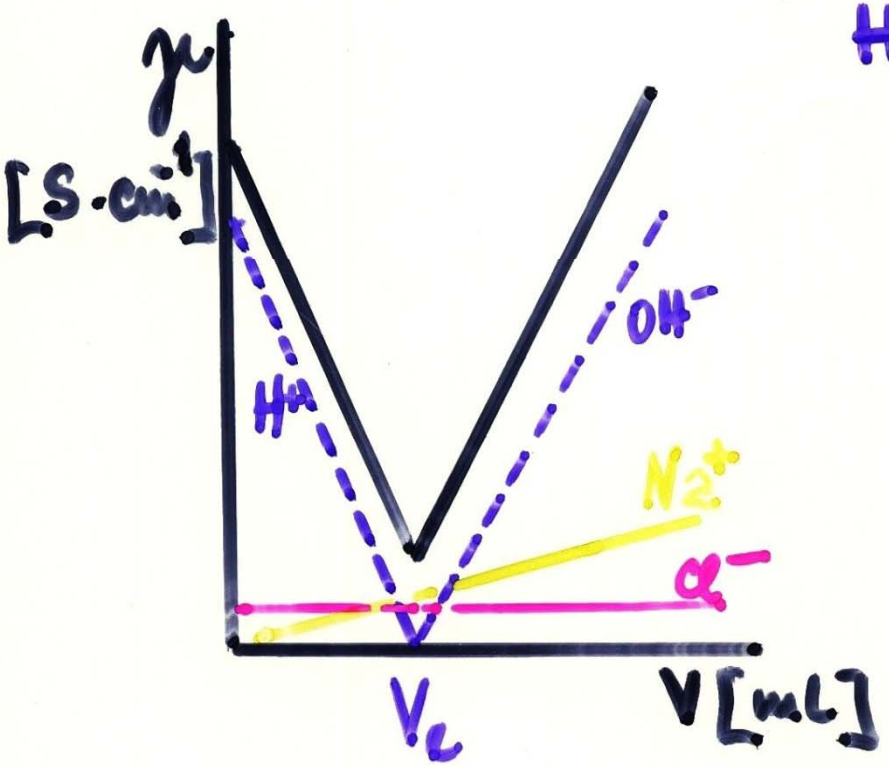
Pro zjednodušení výpočtů se v příkladech této kapitoly nepřihlíží k malé změně vodivosti způsobené při titraci změnou objemu titrovaného roztoku po přídavku odměrného roztoku.





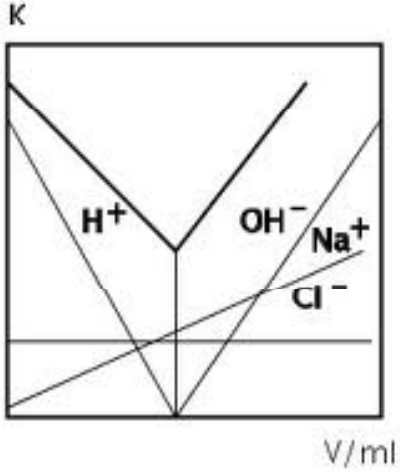


KONDUKTOMETRICKÁ TITRACE



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

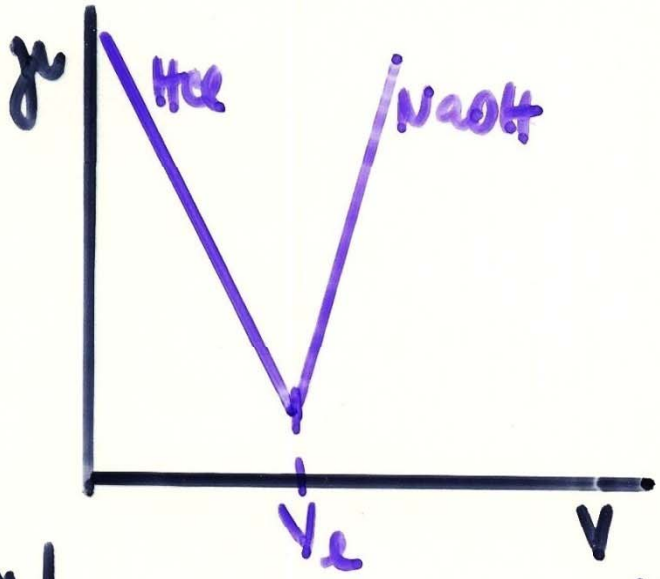
$$\chi = 10^{-3} \sum_i c_i z_i l_i$$

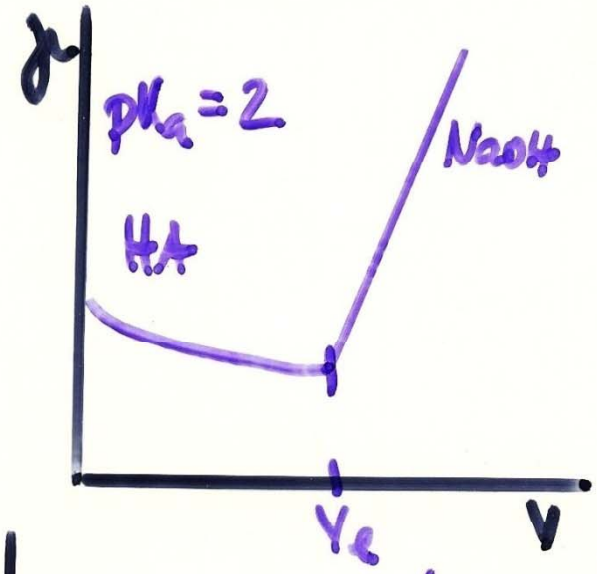


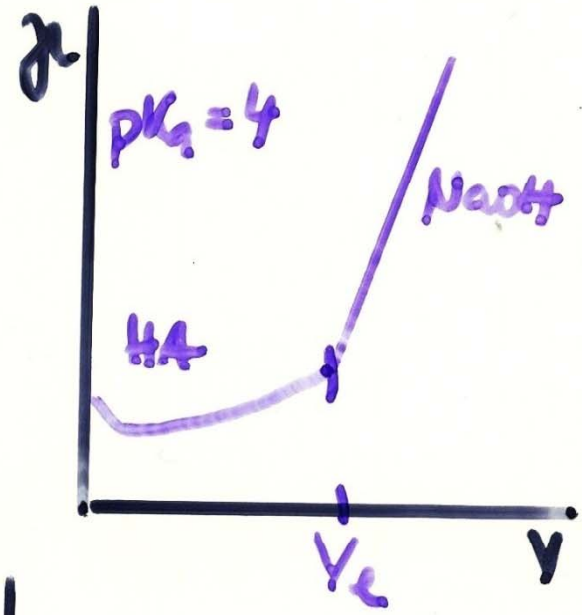
před V_e: $\chi = 10^{-3} \cdot c_{HCl} [l_{H^+}(1-a) + l_{Na^+} \cdot a + l_{Cl^-}]$

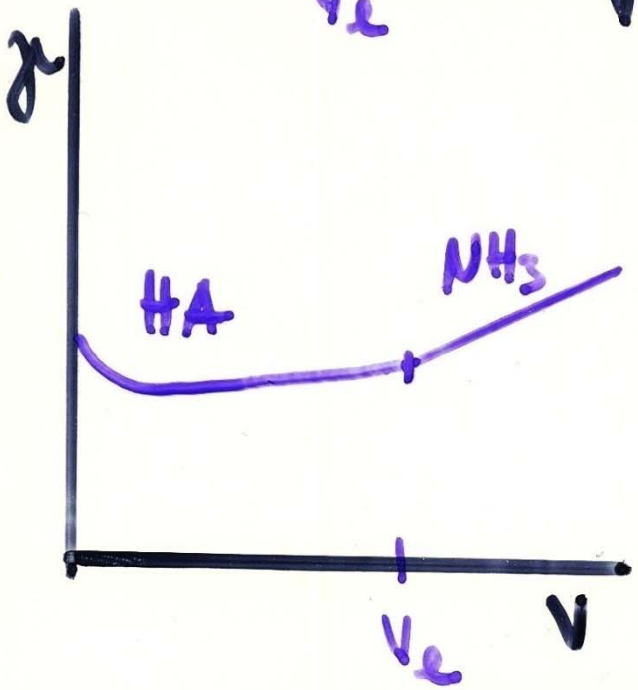
za V_e: $\chi = 10^{-3} \cdot c_{HCl} [l_{OH^-}(a-1) + l_{Na^+} \cdot a + l_{Cl^-}]$

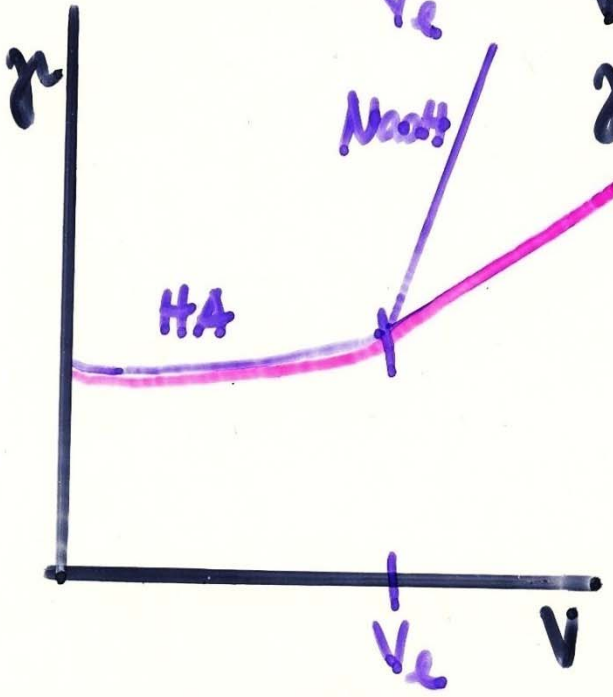
PŘÍKLADY TYPŮ TITRACE:

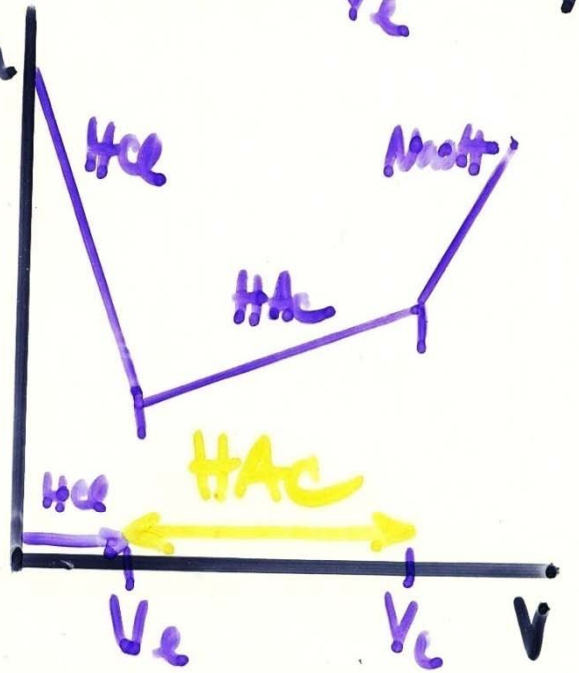












Příklad 18.15 O kolik procent se změní měrná vodivost při titraci roztoku HNO_3 ($c = 5 . 10^{-3}$ mol l^{-1}) roztokem NaOH ($c = 0{,}1$ mol l^{-1}) od počátku titrace do bodu ekvivalence ($t = 25$ °C), *a*) neobsahuje-li roztok kromě titrované kyseliny další vodivé složky (neutrální soli), *b*) je-li měrná vodivost titrovaného roztoku na počátku titrace zvýšena přítomností neutrální soli na hodnotu $2{,}00 . 10^{-2}$ S cm^{-1}?

Řešení: Rozdíl měrné vodivosti na počátku titrace

$$\gamma_1 = \Lambda c/1000 = 421{,}27 . 5 . 10^{-3}/10^3 =$$

$$= 2{,}106 . 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

a měrné vodivosti v bodě ekvivalence:

$$\gamma_2 = 6{,}078 . 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\gamma_1 - \gamma_2 = 1{,}498 . 10^{-3} \text{ S cm}^{-3}$$

Odpovídá změně vodivosti v procentech:

$$1{,}498 . 10^{-3} . 10^2/(2{,}106 . 10^{-3}) = 71{,}1\ \%$$

V roztoku obsahujícím neutrální sůl je změna vodivosti sice stejná, ale její relativní změna činí

$$1{,}498 . 10^{-3} . 10^2/(2 . 10^{-2}) = 7{,}5\ \%$$

Vodivost se změní *a*) o 71,1 %, *b*) o 7,5 %.

NÁZEV: PODMÍNKY PŘI KONDUKTOMETRICKÉ TITRACI

18.15

ZADÁNÍ: titrand = 0.005M HNO_3 ; titrant = 0.1M NaOH (byreta); 25°

otázky: (a) o kolik % se změní γ od počátku titrace do bodu ekv., když roztok neobsahuje žádné neutrální soli

(b) ---------- , když neutrální sůl (KCL) zvýšila γ o $2{,}0 \times 10^{-2}$ Scm^{-1}.

ROZBOR: $\gamma = 10^{-3} \cdot \lambda \cdot c$; $\lambda_{HNO_3} = 421{,}27$; $\gamma_{b.e.} = 6{,}078 \times 10^{-4}$ Scm

zvýšení $\Delta\gamma = \gamma_{b.e.} - \gamma_0$

relativní změna (bez soli) $\Delta\gamma_{rel} = \frac{\gamma_{b.e.} - \gamma_0}{\gamma_0} \cdot 100$ [%]

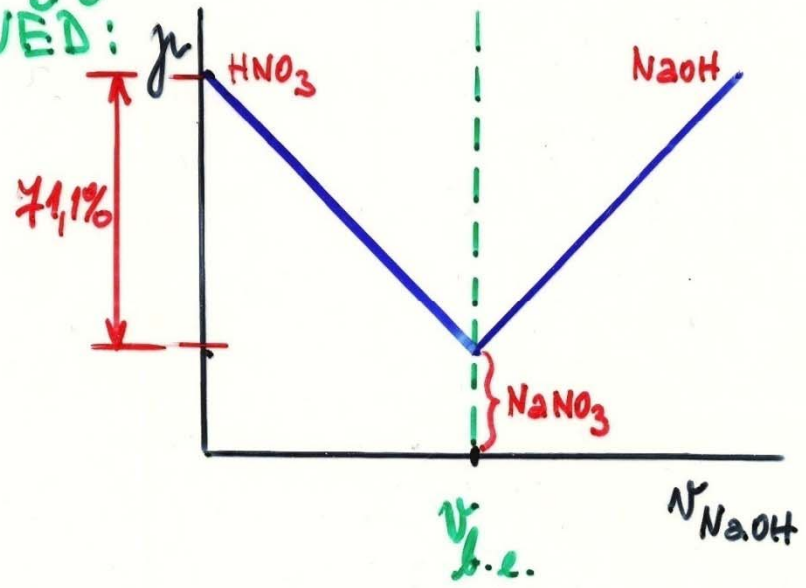
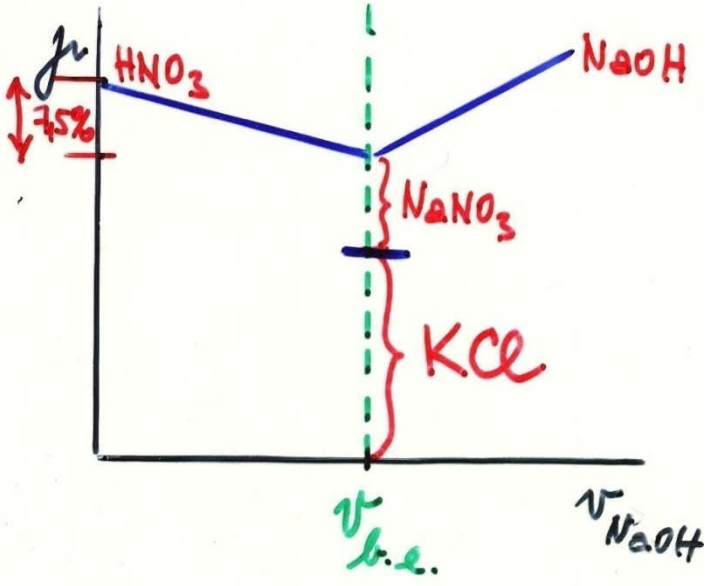
relativní změna (vůči soli) $\Delta\gamma_{rel} = \frac{\gamma_{b.e.} - \gamma_0}{\gamma_{sůl}} \cdot 100$ [%]

ŘEŠENÍ:

$$\chi_0 = 10^{-3} \cdot 42{,}127 \cdot 5 \times 10^{-3} = 2{,}106 \times 10^{-3}\ S \cdot cm^{-1}$$

$$\Delta\chi = (21{,}06 - 6{,}078) \times 10^{-4} = 1{,}498 \times 10^{-3}\ S cm^{-1}$$

$$\Delta\chi_{rel}\ (\text{bez soli}) = \frac{1{,}498 \times 10^{-3}}{2{,}106 \times 10^{-3}} \cdot 100\% = \underline{\underline{71{,}1\%}}$$

$$\Delta\chi_{rel}\ (\text{vůči soli}) = \frac{1{,}498 \times 10^{-3}}{20{,}00 \times 10^{-3}} \cdot 100\% = \underline{\underline{7{,}5\%}}$$

ODPOVĚĎ: