

Přednáška #11

Konduktometrie,
vodivost roztoku elektrolytu,
konduktometrické titrace

Konduktometrie

Zahrnuje elektrochemické analytické metody využívající měření elektrické vodivosti (konduktance).

Elektrická vodivost:

$$G = \frac{1}{R}$$

Jednotka: siemens $S = \Omega^{-1}$

elektrický odpor:

$$R = \frac{U}{I} \rightarrow G = \frac{I}{U}$$

elektrický výkon:

$$P = I \cdot U \rightarrow U = \frac{P}{I} \rightarrow G = \frac{I^2}{P}$$

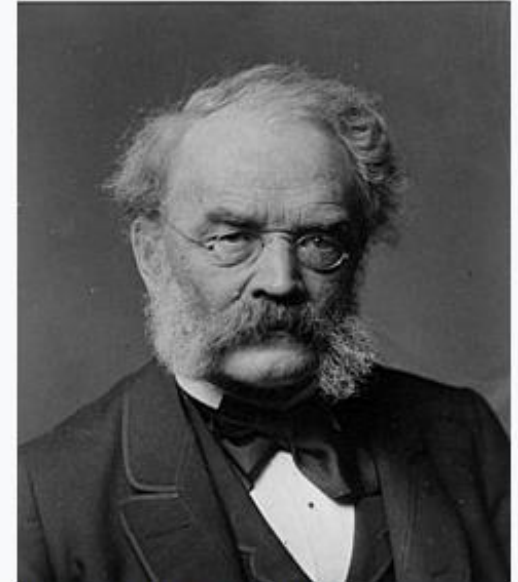
energie:

$$E = P \cdot t \rightarrow P = \frac{E}{t} \rightarrow G = \frac{I^2 \cdot t}{E}$$

$$E = F \cdot d, F = m \cdot a \rightarrow G = \frac{I^2 \cdot t}{m \cdot a \cdot d}$$

$$S = \frac{A^2 \cdot s}{kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot m} = A^2 \cdot s^3 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-2}$$

Werner von Siemens



Born	13 December 1816 Lenthe, Kingdom of Hanover in the German Confederation
Died	6 December 1892 (aged 75) Berlin, Province of Brandenburg, Kingdom of Prussia in the German Empire
Known for	founding the company Siemens Scientific career
Fields	electrical engineer, inventor

Vodič 1. řádu

- elektrický náboj je přenášen volnými elektrony
- chemické složení vodiče se při průchodu proudem nemění
- např. kovy nebo grafit

Elektrický odpor (rezistence):

$$R = \rho \cdot \frac{d}{S}$$

ρ – měrný elektrický odpor (rezistivita) [$\Omega \cdot \text{cm}$]

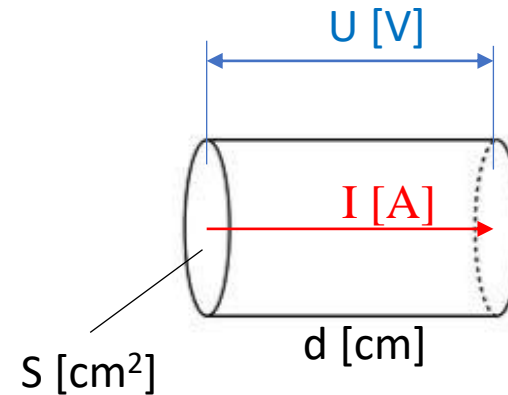
Elektrická vodivost (konduktance):

$$G = \frac{1}{R}$$

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{d}$$

$$G = \gamma \cdot \frac{S}{d}$$

γ – měrná elektrická vodivost (konduktivita) [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]



Vodič 2. řádu

- elektrický náboj je přenášen ionty
- průchodem proudem se vodič chemicky mění (elektrolýza)
- roztoky nebo taveniny elektrolytů (elektrolyt = látka schopná disociace na ionty)
- nemají vlastní tvar → měříme v nějaké nádobě
- elektrody musí být navzájem vůči sobě v neměnné poloze
- velikost elektrického proudu závisí i na tvaru nádoby

Elektrický odpor (rezistence):

$$~~R = \rho \cdot \frac{d}{S}~~$$

$$R = \rho \cdot \psi$$

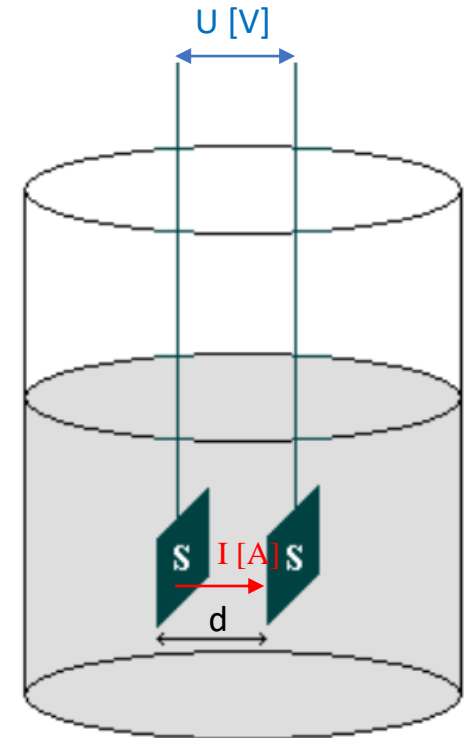
Elektrická vodivost (konduktance):

$$~~G = \gamma \cdot \frac{S}{d}~~$$

$$G = \gamma \cdot \frac{1}{\psi}$$

ψ – odporová konstanta nádoby [cm^{-1}]

ψ se při kalibraci konduktometru měří pomocí standardního roztoku KCl, u kterého je přesně známa měrná vodivost. Vodivost závisí na teplotě → nutno temperovat.



Měrná vodivost roztoku elektrolytu

- závisí na koncentraci všech přítomných iontů

$$\gamma = \sum |z_i| \cdot c_i \cdot \Lambda_i$$

z_i – náboj iontu i

c_i – koncentrace iontu i

Λ_i – molární vodivost iontu i

- molární vodivost samotného iontu nelze změřit přímo, měří se pro celý elektrolyt

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}$$

- molární vodivost elektrolytu není konstantní, závisí na jeho koncentraci

- pro silné elektrolyty:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k \cdot \sqrt{c}$$

k – empirická konstanta

Λ^0 – limitní molární vodivost (=molární vodivost při nekonečném zředění)

- pro slabé elektrolyty:

$$\Lambda = \Lambda^0 \cdot \alpha$$

α – disociační stupeň

→ měření vodivosti je jednou z možností, jak stanovit disociační konstanty slabých elektrolytů

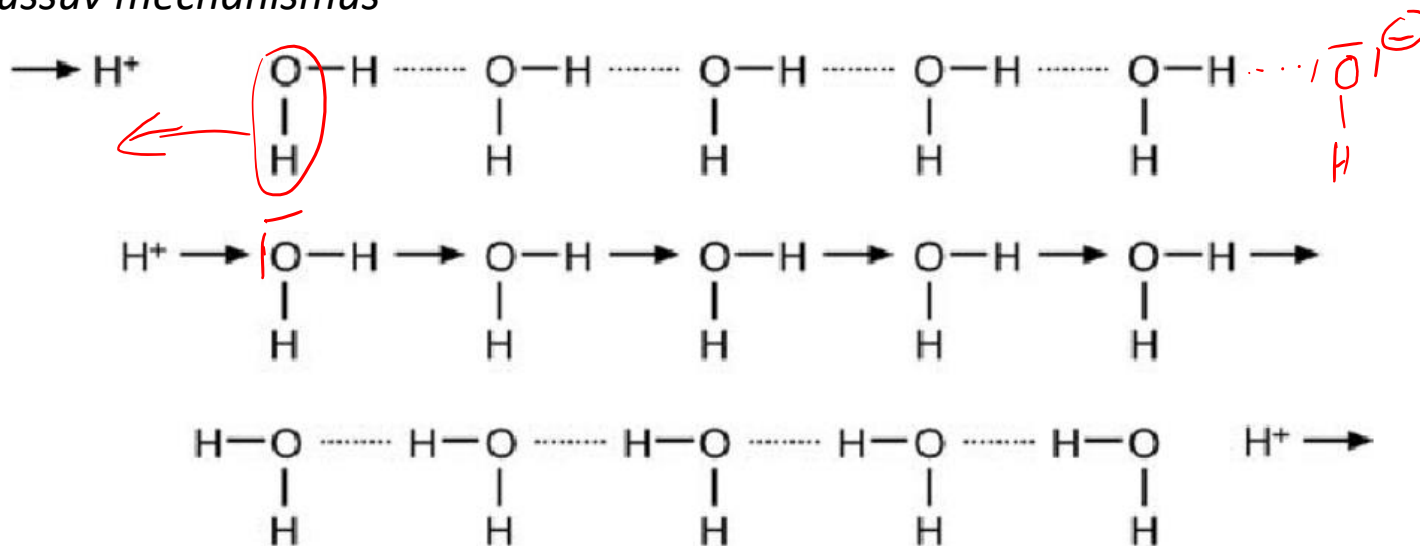
$$K_A = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1-\alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1-\alpha)} = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}} \cdot c$$

Limitní molární vodivosti iontů

kationt	Λ^0 [S.cm ² .mol ⁻¹]	aniont	Λ^0 [S.cm ² .mol ⁻¹]
H ⁺	349,82	OH ⁻	198,6
Na ⁺	50,11	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,52	Br ⁻	78,14
NH ₄ ⁺	73,5	I ⁻	76,8
Ag ⁺	61,90	NO ₃ ⁻	71,44
½ Ca ²⁺	59,50	CH ₃ COO ⁻	40,9
½ Mg ²⁺	53,06	ClO ₄ ⁻	67,36
⅓ La ³⁺	69,6	½ SO ₄ ²⁻	80,0

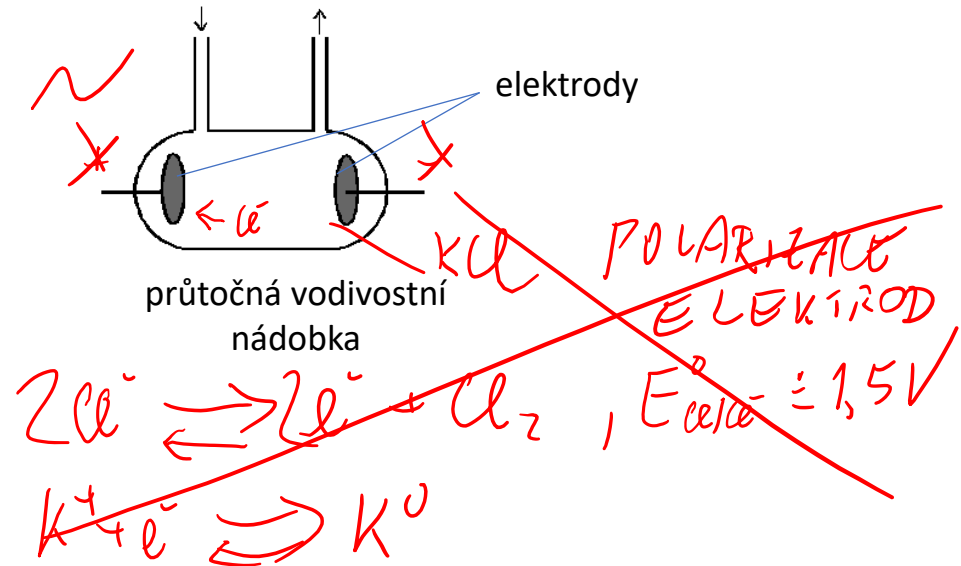
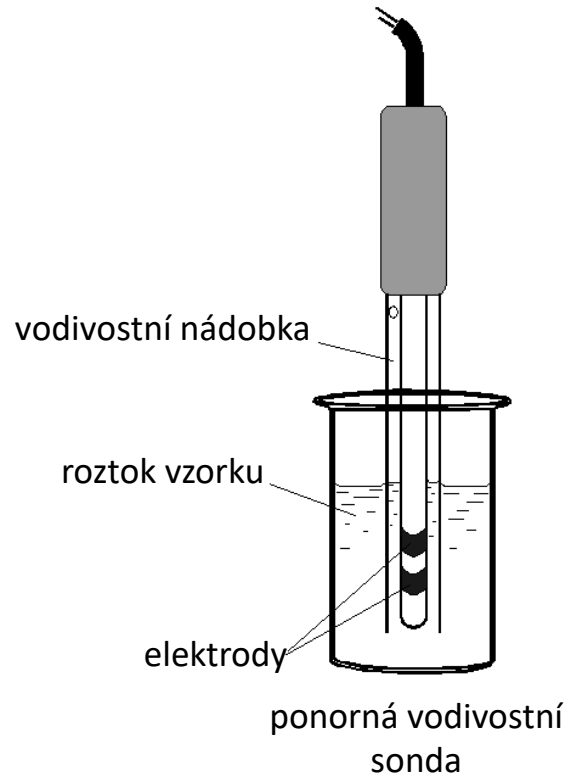
- nejvyšší hodnoty Λ^0 mají H⁺ a OH⁻ ionty

Grotthussův mechanismus



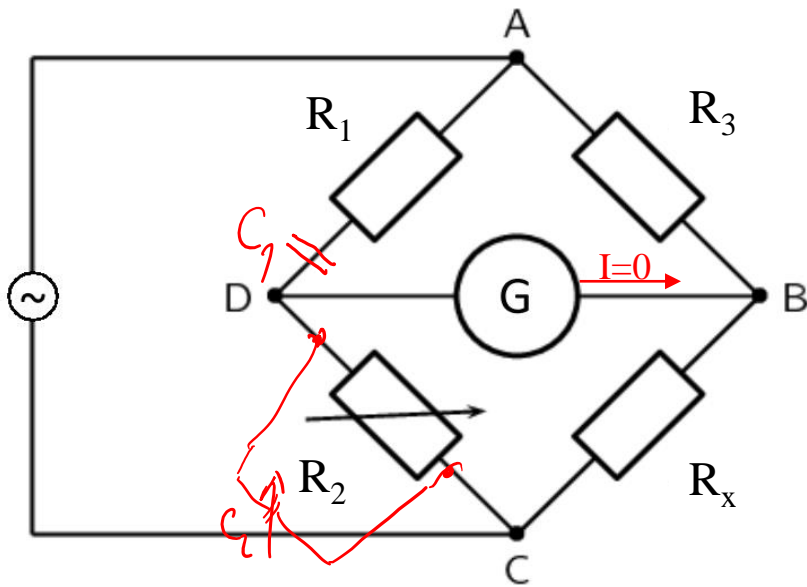
Měření vodivosti roztoku

- elektrody jsou z inertního kovu (nejčastěji platina)
- elektrody musí být v pevné poloze, aby se neměnila odporová konstanta nádoby
- na elektrody se vkládá střídavé napětí 50 - 10⁴ Hz, aby nedocházelo k elektrolýze a polarizaci elektrod
- pro přesné měření je nutné temperovat a kalibrovat na standardní roztok KCl



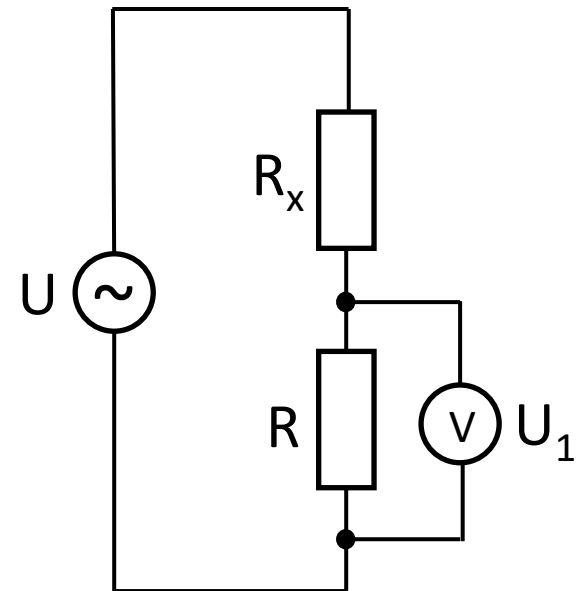
Měření elektrického odporu

Wheatstoneův můstek



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

Výchylková metoda



$$R_x = \left(\frac{U}{U_1} - 1 \right) \cdot R$$

Přímá konduktometrie

- měření elektrické vodivosti není selektivní, závisí na koncentraci všech přítomných iontů
- lze použít pro kontrolu čistoty chemikálií
- kontrola čistoty vody (destilované, pitné, technologické, ...)
- stanovení disociačních konstant a součinnů rozpustnosti

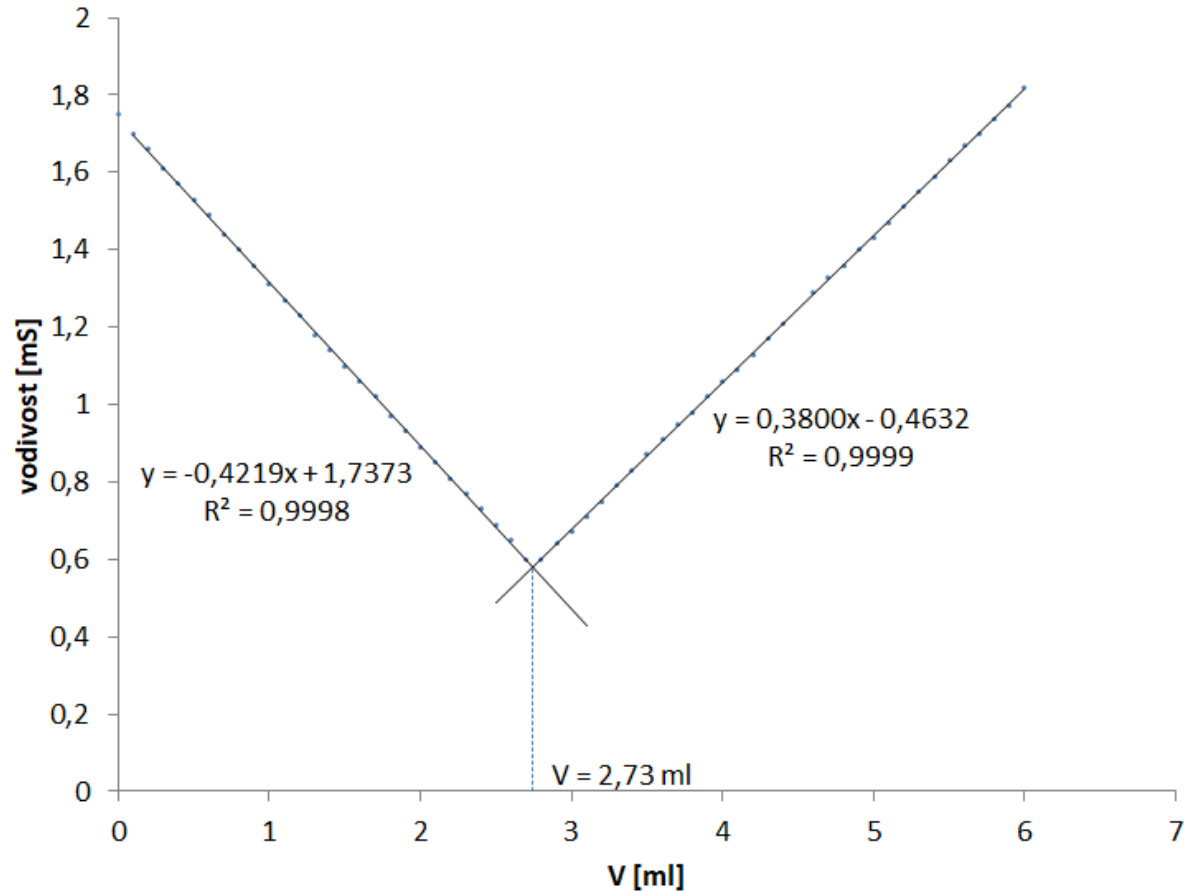
Nepřímá konduktometrie

- měření vodivosti slouží pouze signál jako o probíhajícím procesu.
- např. vodivostní detektor v kapalinové chromatografii
- konduktometrické titrace – lze použít pro acidobazické a srážecí titrace

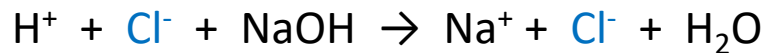
Provedení konduktometrické titrace:

- vzorek v titrační nádobě (velká kádinka) co nejvíc zředit destilovanou vodou
→ přiblížení se podmínkám nekonečného zředění
- titrační činidlo co nejkoncentrovanější, aby byla změna vodivosti titrovaného roztoku v důsledku ředění zanedbatelná

Konduktometrická titrace – titrace silné kyseliny silnou zásadou



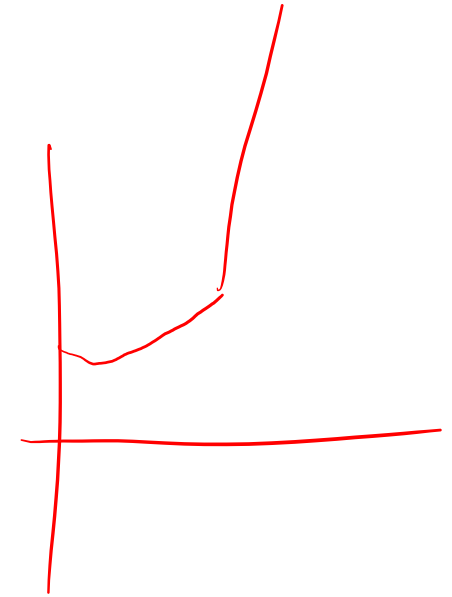
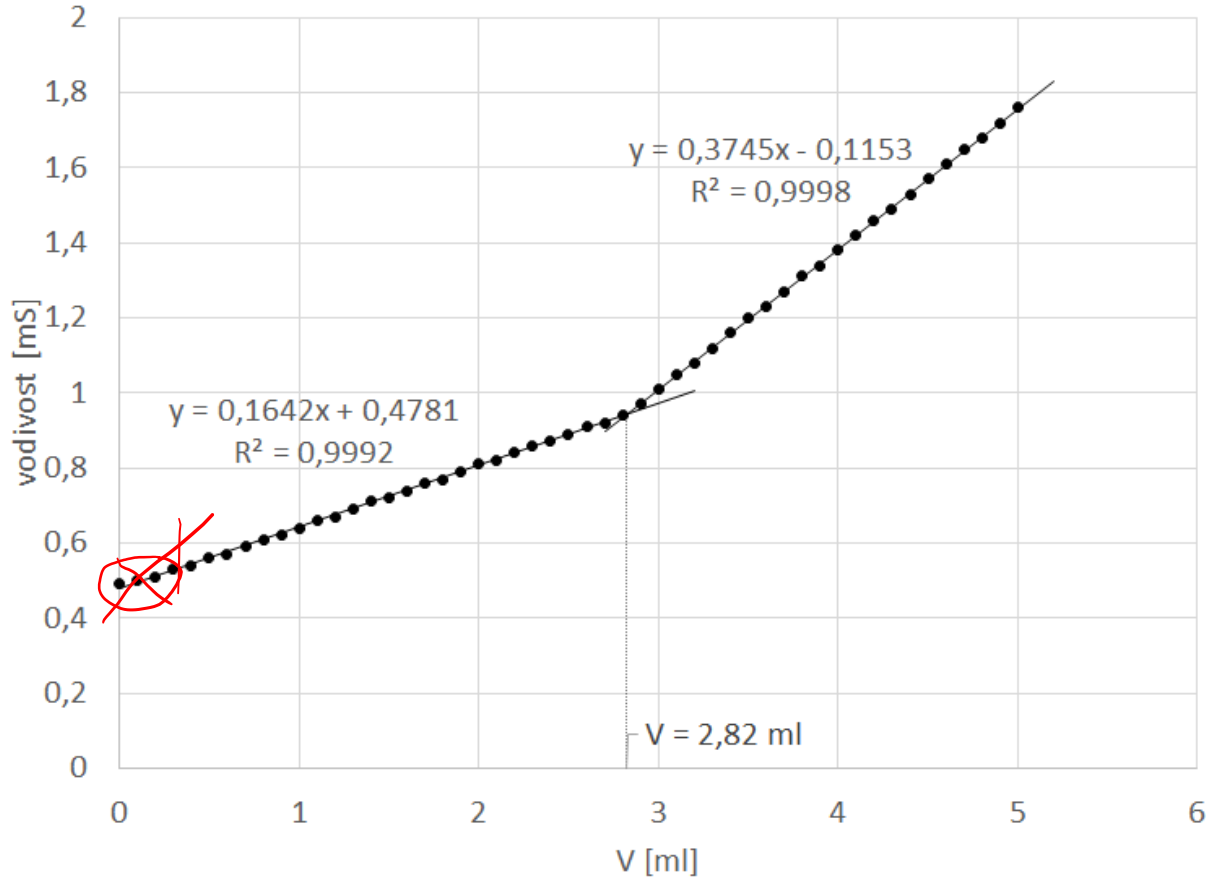
Před bodem ekvivalence:



Za bodem ekvivalence:



Konduktometrická titrace – titrace slabé kyseliny silnou zásadou



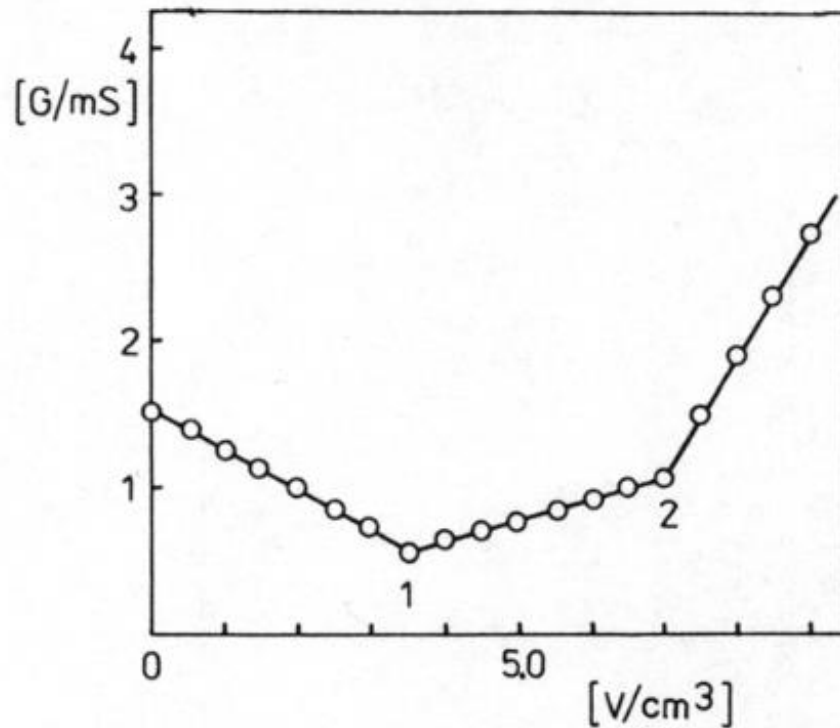
Před bodem ekvivalence:



Za bodem ekvivalence:

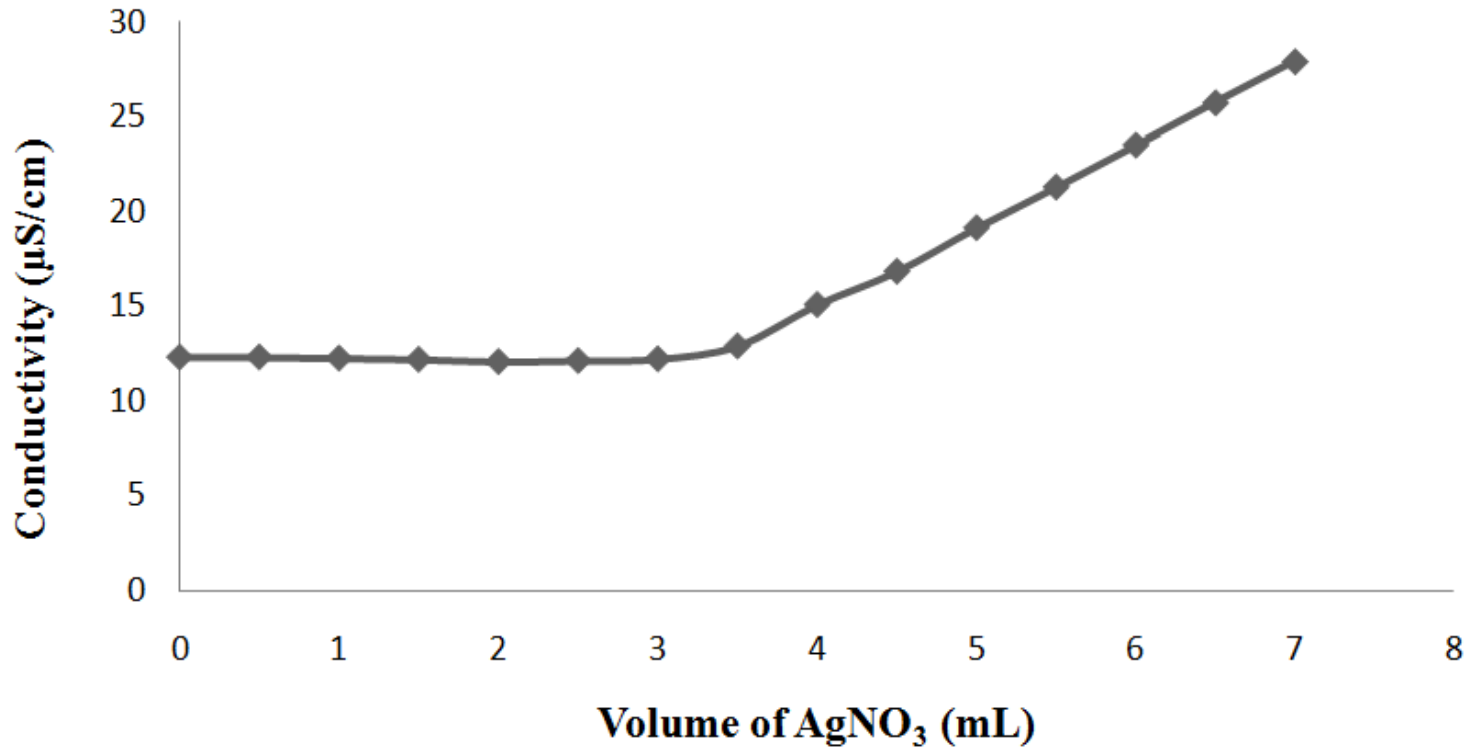


Konduktometrická titrace – titrace směsi silné a slabé kyseliny silnou zásadou

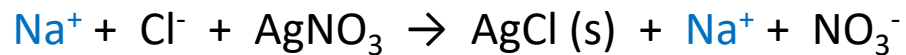


- spotřeba 1 odpovídá vytitrování silné kyseliny
- rozdíl spotřeb 2 – 1 odpovídá vytitrování slabé kyseliny
- podobně lze titrovat směs slabých kyselin nebo vícesytné slabé kyseliny –
výhoda oproti potenciometrii – nevadí malý rozdíl hodnot pK_A

Konduktometrická titrace – srážecí titrace



Před bodem ekvivalence:



Za bodem ekvivalence:



Vysokofrekvenční konduktometrie, dielektrimetrie

- elektrody jsou vně nádoby, nejsou v kontaktu s elektrolytem
- frekvence střídavého napětí 10^5 - 10^8 Hz
- použití:
 - měření vodivosti tavenin
 - kontrola roztoků v uzavřených nádobách
 - stanovení obsahu vody v sypkých materiálech
 - vysokofrekvenční konduktometrická titrace

