

Metody založené na měření elektrických vlastností roztoků

KONDUKTOMETRIE

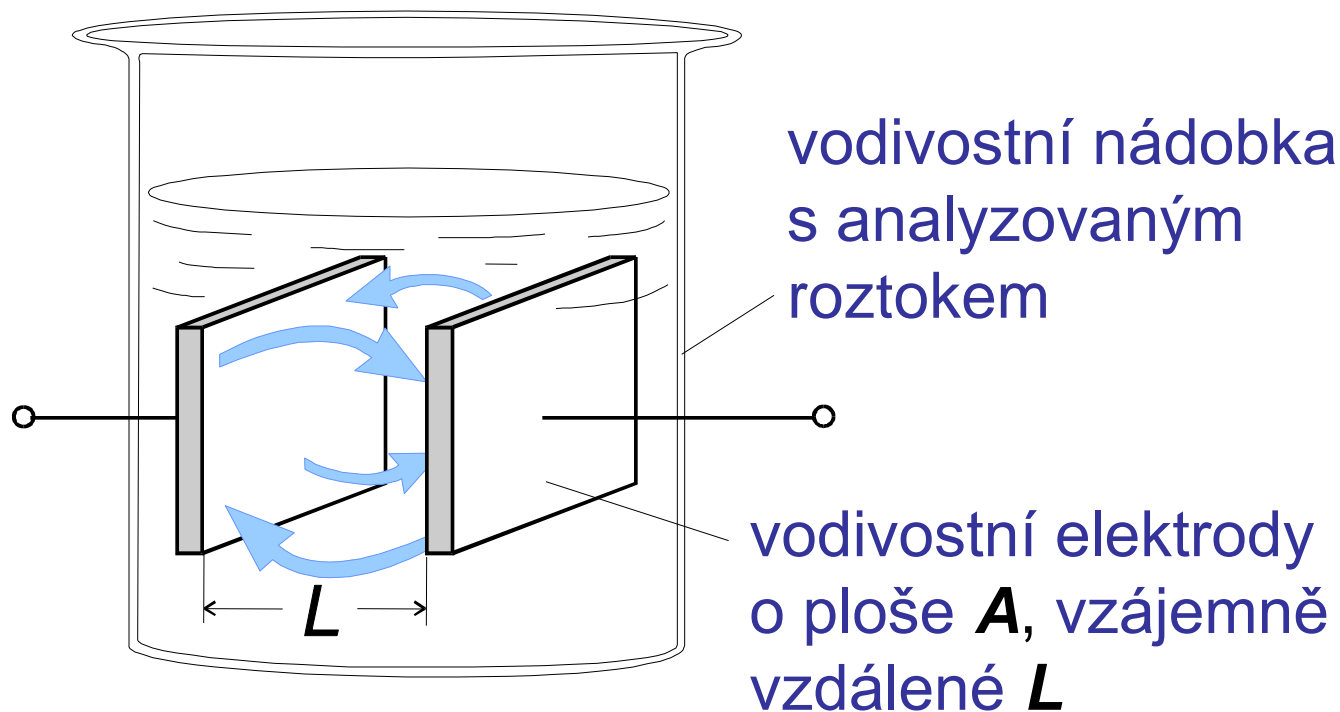
Princip:

Měří se elektrická **vodivost** roztoků elektrolytů mezi dvěma platinovými elektrodami za průchodu střídavého proudu.

Rozdíl proti ostatním elektroanalytickým metodám:

- ☀ není založena na redoxní reakci
- ☀ je **neselektivní**

Vodivost roztoku mezi elektrodami



$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{L}$$

G – vodivost [$S = \Omega^{-1}$]

R – odpor [Ω]

κ – měrná vodivost [$S \cdot cm^{-1}$]

A – plocha elektrod [cm^2]

L – vzdálenost mezi elektrodami [cm]

Vlastnost roztoku charakterizuje **měrná vodivost**:

$$\kappa = G \frac{L}{A} = GK_R$$

K_R – odporová konstanta vodivostní nádoby (určuje se experimentálně změřením vodivosti roztoku o přesně známé měrné vodivosti v dané nádobce, $K_R = \kappa/G$).

Příklady měrných vodivostí některých roztoků:

Roztok	Měrná vodivost S/cm
superčistá voda	$5,5 \cdot 10^{-8}$
destilovaná voda	10^{-6}
přírodní vody	$3 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$
0,1M KCl	0,0129
2% NaOH (0,5 mol/l)	0,1
20% HCl (6 mol/l)	1

Měrná vodivost je aditivní veličinou, závisí na iontové vodivosti λ_i , koncentraci c_i a náboji z_i všech iontů v roztoku:

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i$$

Ionty se v roztoku vzájemně ovlivňují $\Rightarrow \lambda_i$ (a tedy i κ) závisí na koncentraci iontů:

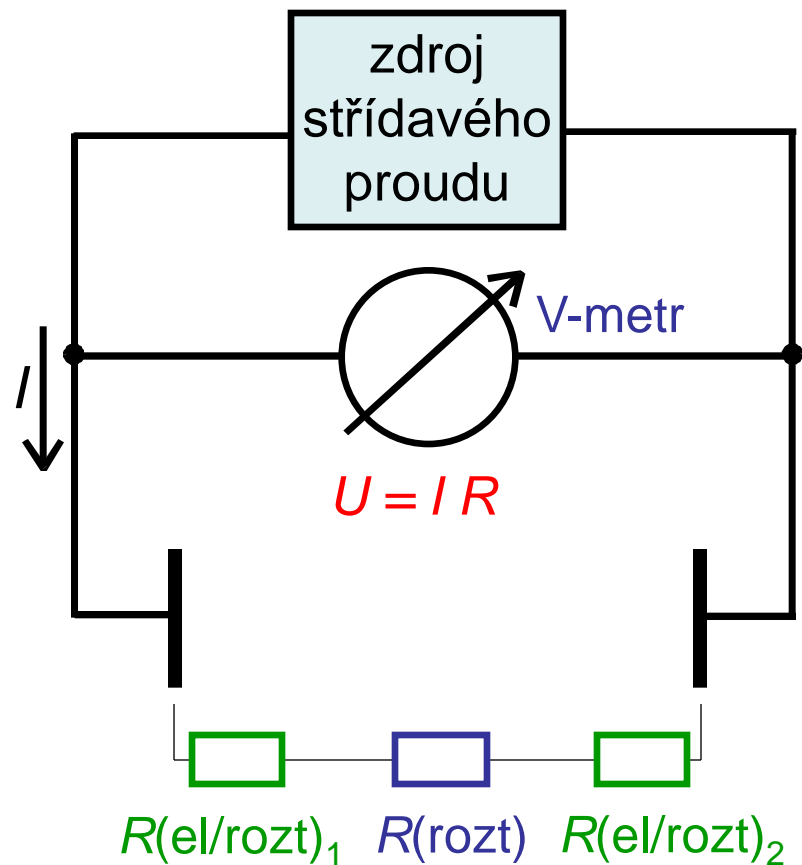
S klesající koncentrací λ_i rostou a při nekonečném zředění nabývají maximální (limitní) hodnoty λ_i^0 (tabelované).

Příklady iontových vodivostí některých iontů při nekonečném zředění ve vodných roztocích při 25°C:

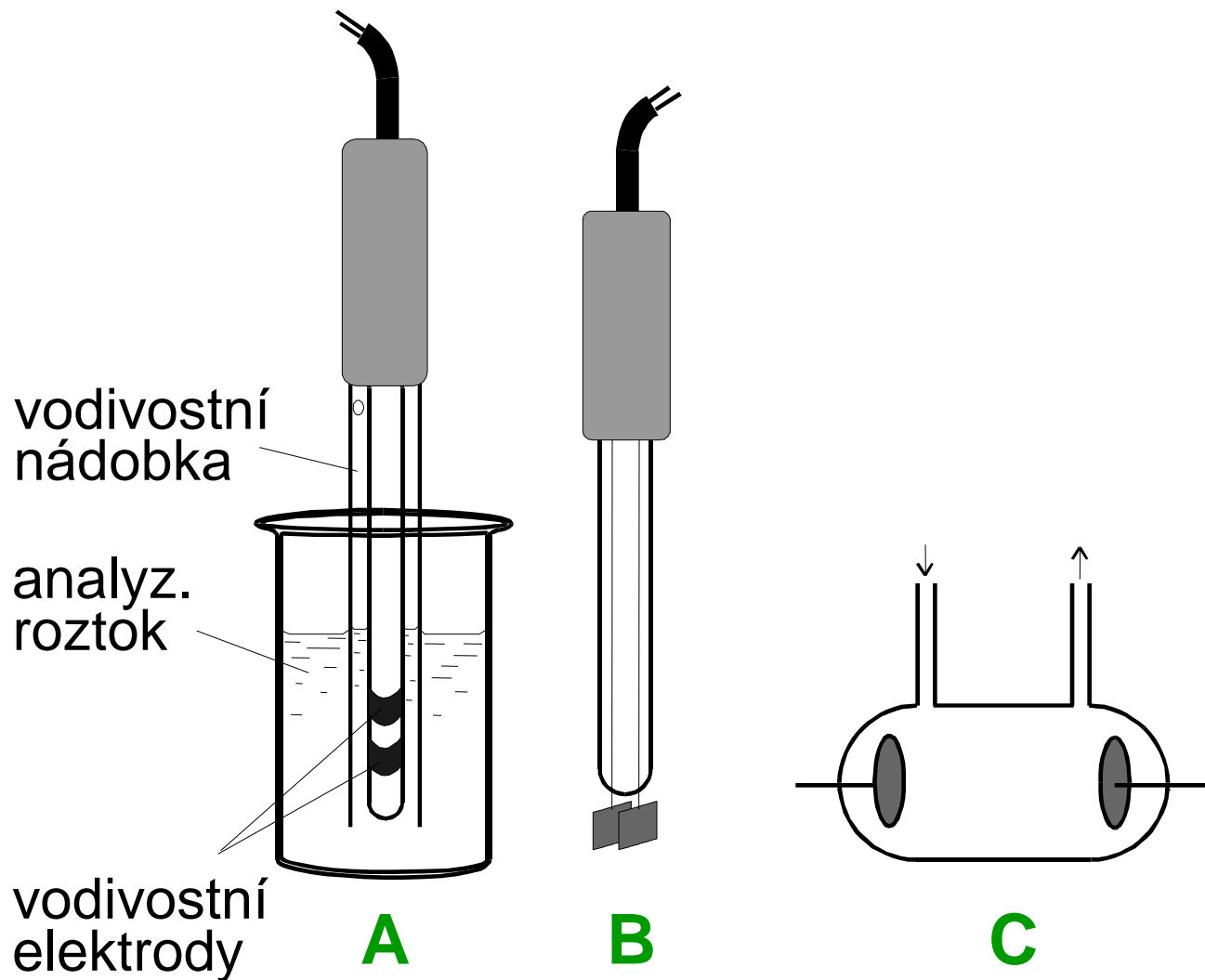
Kation	λ^0 [Scm ⁻² mol ⁻¹]	Anion	λ^0 [Scm ⁻² mol ⁻¹]
H ₃ O ⁺	350	OH ⁻	198
Na ⁺	50	Cl ⁻	76
Ag ⁺	62	NO ₃ ⁻	71

Způsob měření vodivosti

K eliminaci vlivu redoxních reakcí a polarizačních jevů na rozhraní elektroda/roztok se používá **střídavého proudu** a **elektrod** pokrytých **Pt černí**.



Příklady realizace ponorných vodivostních nádobek (A, B) a nádoby průtokové (C)



Analytické využití konduktometrie



Přímá konduktometrie

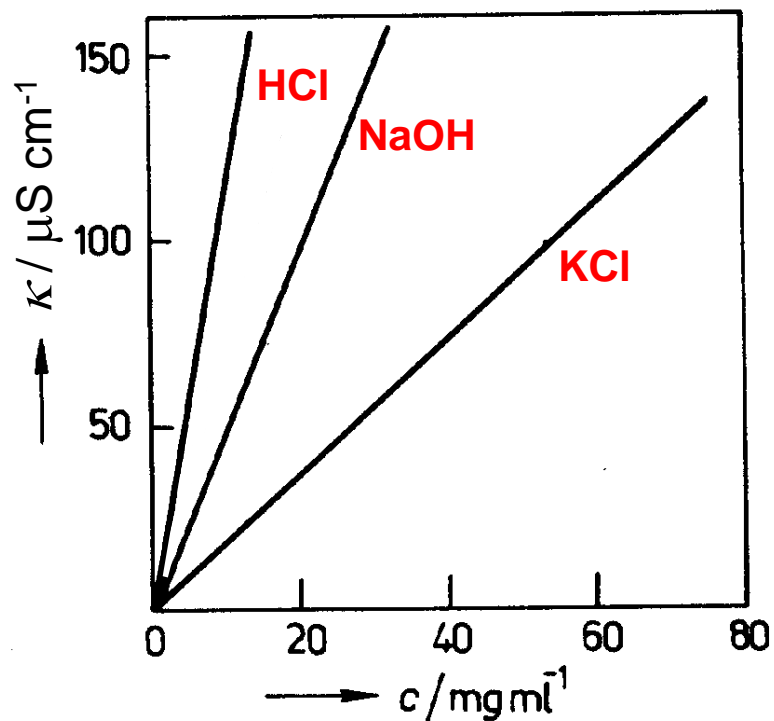
Konduktometrické titrace

Přímá konduktometrie

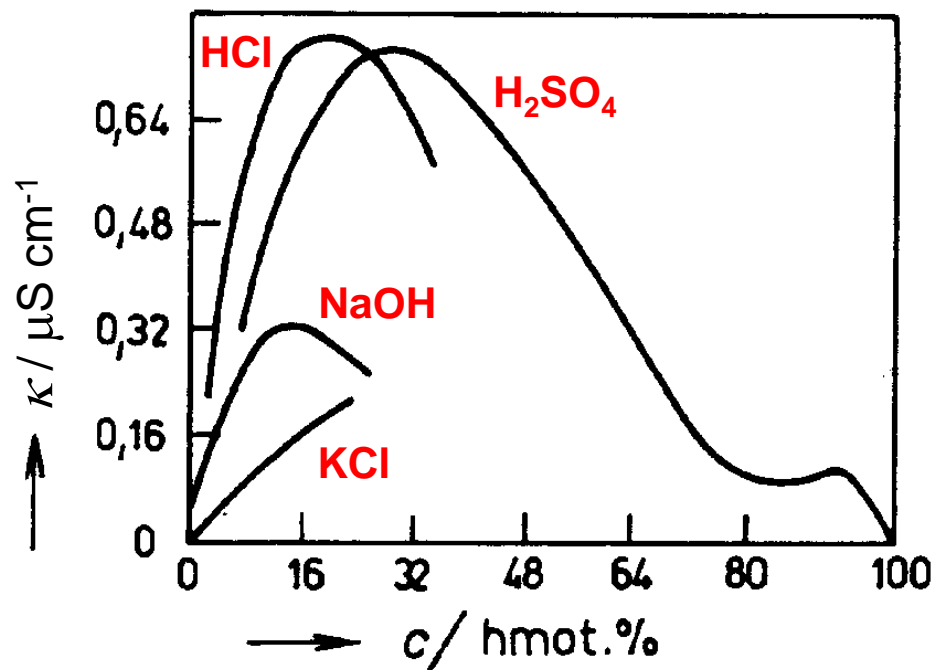
$$K \propto C$$

- kontrola čistoty vod (destilované, elektrárenské)
- stanovení celkového obsahu iontů v roztocích
- stanovení obsahu solí, kyselin či zásad v jednosložkových technologických roztocích (NO₂ v dýmavé kyselině dusičné)
- kontrola technologických postupů (rafinace cukru)
- detekce v separačních metodách (IC, CZE)

Závislost měrné vodivosti na koncentraci zředěných roztoků silných elektrolytů:



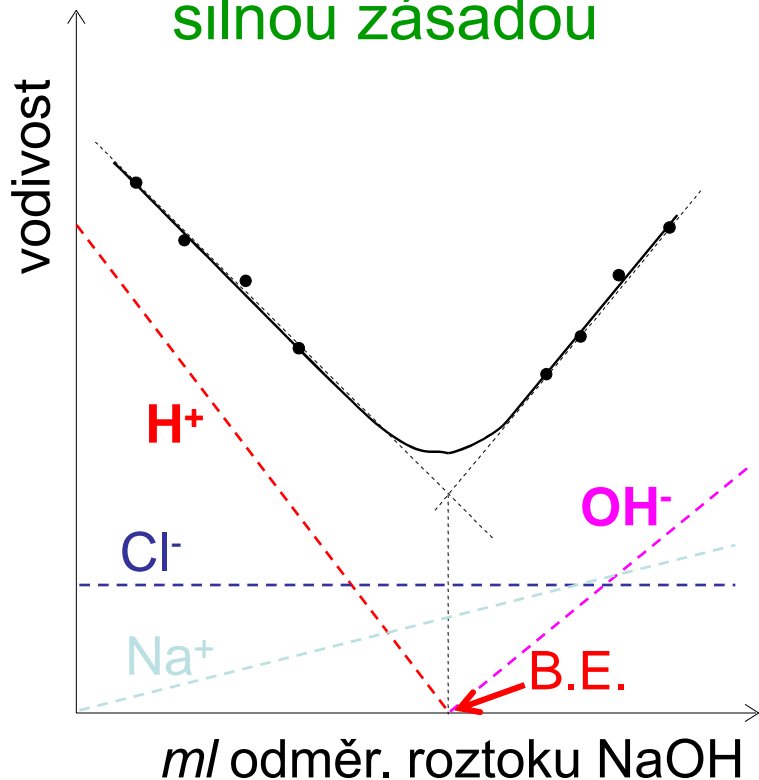
Závislost měrné vodivosti silných elektrolytů v širokém rozmezí koncentrací:



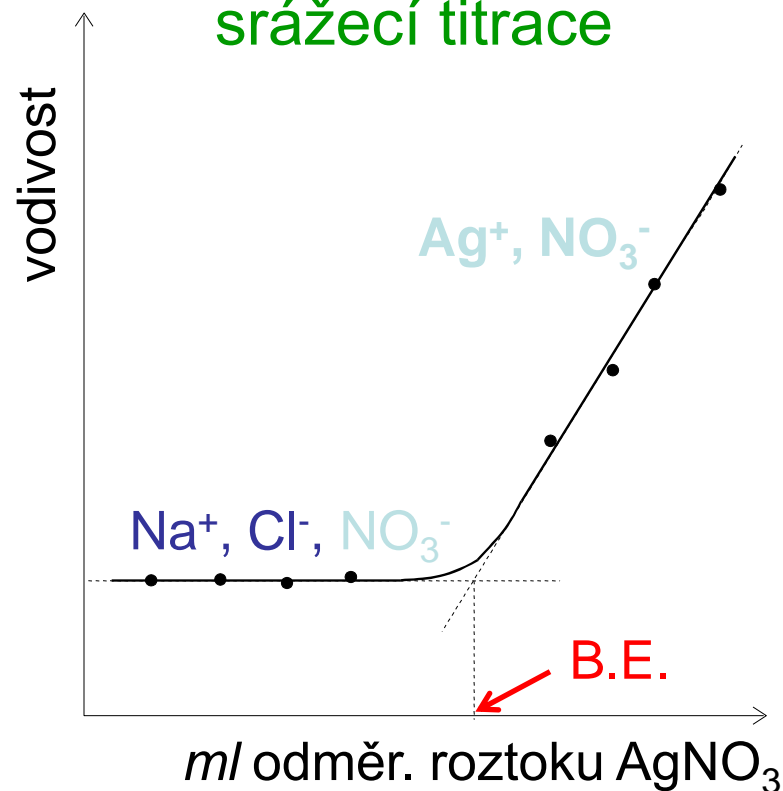
Konduktometrické titrace

indikace konce neutralizačních, srážecích a komplexotvorných titrací

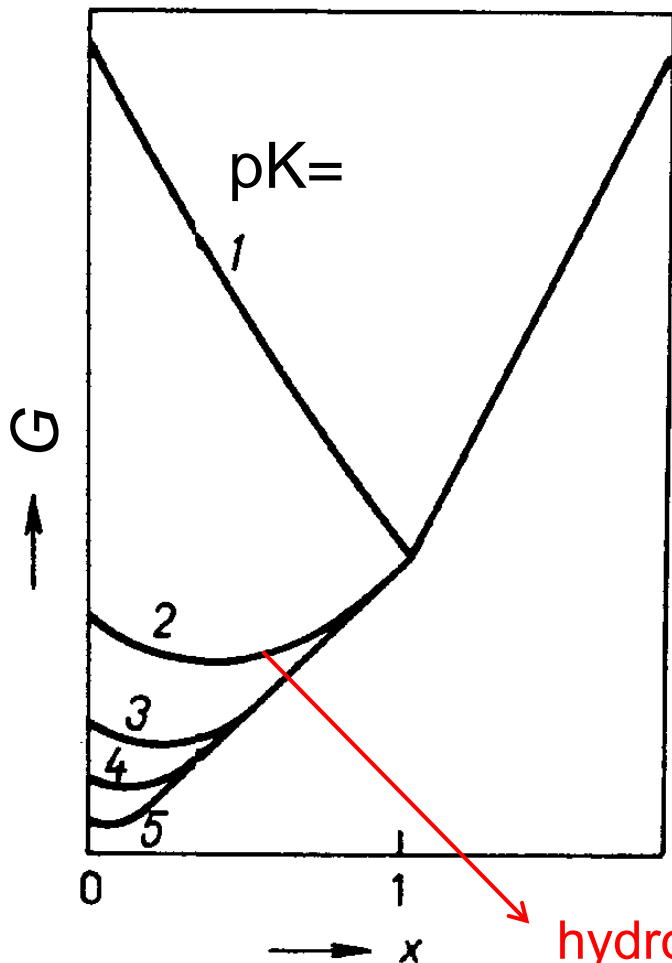
Titrace silné kyseliny silnou zásadou



Argentometrická srážecí titrace



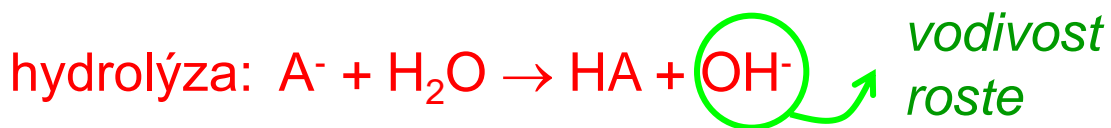
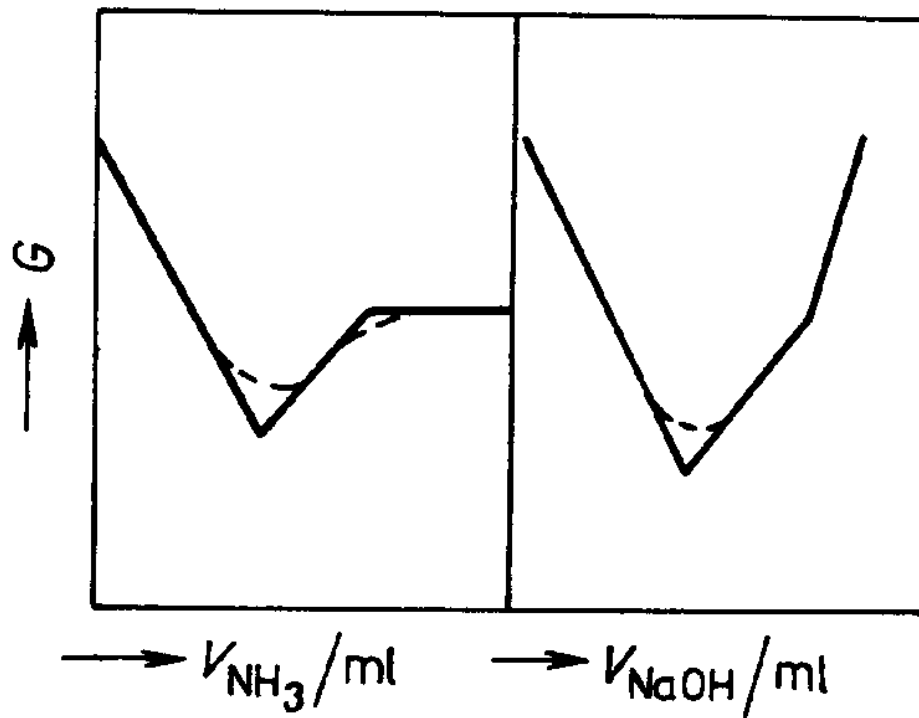
Titrace slabých kyselin silným hydroxidem



Titrace směsi silné a slabé kyseliny

slabým hydroxidem

silným hydroxidem



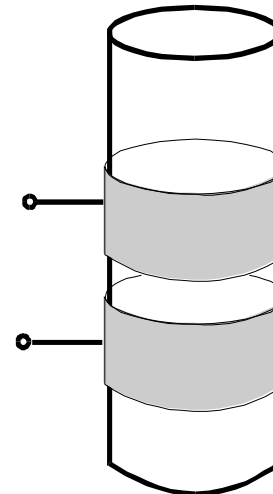
VYSOKOFREKVENČNÍ MĚŘENÍ

Princip:

Měří se vodivost (**vysokofrekvenční konduktometrie**) nebo kapacita (**dielektrimetrie**) vzorku při průchodu proudu o frekvenci 1 -100 MHz.

Vodivostní elektrody jsou **vně** nádoby (vř proud vstupuje do roztoku stěnami nádoby).

Příklad bezkontaktní nádoby kapacitního typu pro vř konduktometrii a dielektrimetrii.



Dielektrimetrie - měří se relativní permitivita:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C^0}$$

C – kapacita kondenzátoru, jehož dielektrikem je analyzovaná látka

C^0 – kapacita téhož kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum (vzduch)

Použití vf konduktometrie a dielektrimetrie:

- kontrola roztoků v uzavřených soustavách (zatavené ampule, potrubí...)
- sledování vodivosti tavenin (za vysokých teplot a tlaků)
- stanovení vody (vlhkosti) v sypkých materiálech (obilí, mouka, cement)
- kontrola čistoty rozpouštědel

Permitivita a děje v dielektrících

Permitivita I

dielektrikum = elektrický izolant

Chování dielektrika je charakterizováno permitivitou (ϵ) a dielektrickou konstantou (relativní permitivitou (ϵ_r)). Ta udává kolikrát se zmenší coulombovská síla v prostředí s permitivitou ϵ

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad C - \text{kapacita kondenzátoru}$$

$$\epsilon > 1 \quad \epsilon_0 = 8,854\,187\,818 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$$

- u plynů je ϵ nepatrně větší než 1, voda má $\epsilon = 75$.
- má velký význam v situacích, kdy hrají velkou roli elstat. interakce mezi nabitými částicemi.
- podstatný vliv rozpouštědla

Permitivita závisí na teplotě.

$$d \log \epsilon_T = -L dT$$

L – konstanta Abbeгова



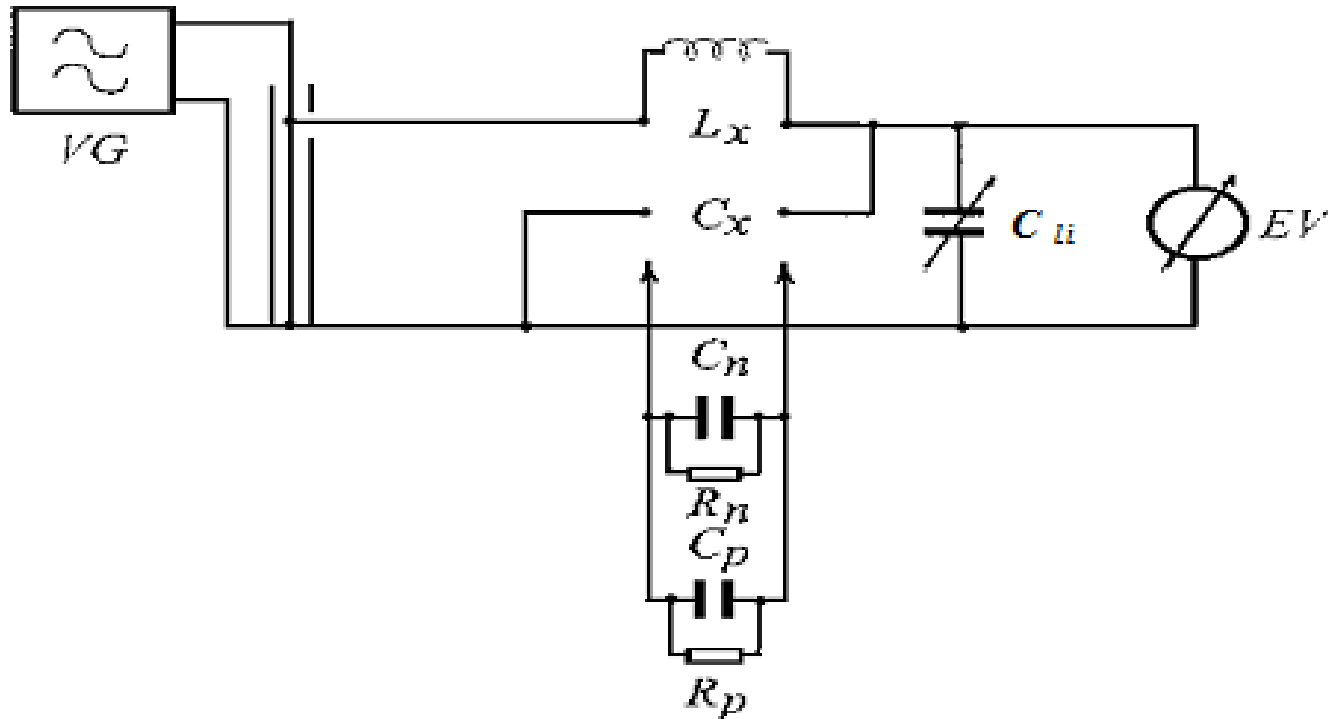
M. Faraday



Peter Debye

Dielektrikum	ϵ_r	Poznámka
Balza	1,4	
Dřevo	2,04 - 7,3	Podle druhu dřeva
Germanium	16 - 16,4	Ge
Jantar	2,6 - 2,8	
Kondenzátorový papír	2,5 - 2,55	
Křemen tavený	3,8	
Křemík	11,7	
Led	4,8	
LiF (monokrystal)	9	
Mramor	7 - 8	
NaCl (monokrystal)	5,9	Sůl kuchyňská
Plexisklo	3,4	
Polystyrén pěnový	1,03	
Porcelán	5,5 - 6,5	
Síra krystalická	3,75 - 4,45	Podle orientace
Sklo	3,8 - 19	Podle druhu skla
Slída	6,9 - 11,5	
Teflon	2,1	
Vakuum	1	
Voda	81	20 °C
Vzduch	1,000 59	

Schema měřícího přístroje (Q-metru)

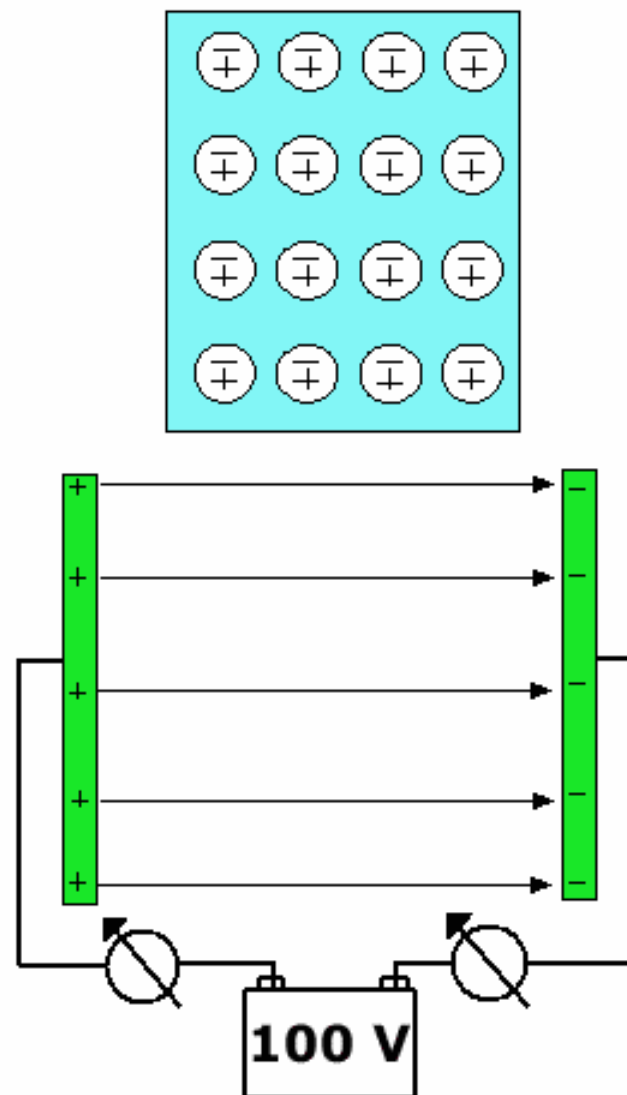


VG- zdroj napětí, L^x -indukce nádoby a přívodu, C^x -kapacita nádoby a přívodu, C^n - kapacita nádoby s dielektrikem, R^n -odpor nádoby s dielektrikem, C^p -kapacita přívodu, R^p - odpor přívodu, C^{ii} - ladící kondenzátor, *EV* –potenciometr

[podrobně viz C7050-5_2013_sm](#)

Polarizace dielektrika

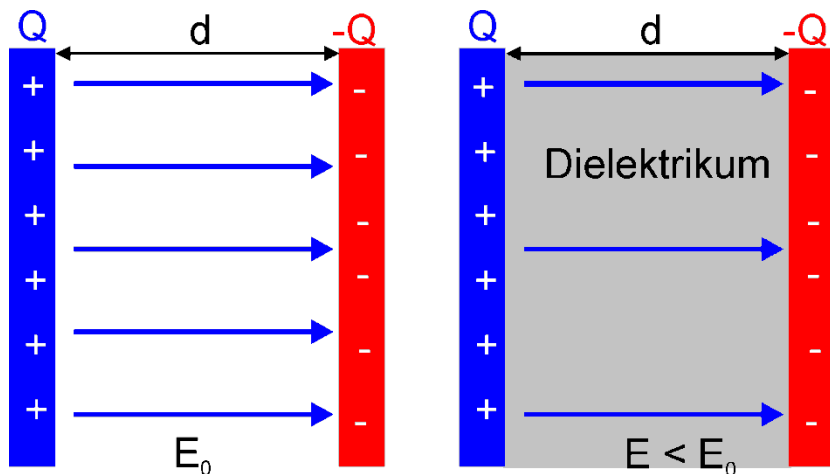
Je-li vloženo mezi desky kondenzátoru /elektrody/ dielektrikum a zavede-li se el. pole orientují se vázané náboje tohoto izolantu ve směru pole.



Polarizace dielektrika

1. Zavedením el. pole se nezmění celkový počet nábojů v prostředí mezi deskami kondenzátoru.
2. Izolant je soustavou elementárních. el. nábojů.
3. El pole v prostředí způsobuje změny a ty zpětně ovlivňují el. pole.
4. Vlivem el. pole se části atomů posunou a vytvoří se dipól.
5. El pole koná při tvorbě dipólu práci a tím se zeslabí.

Náboje v dielektriku jsou vázané, tz. nelze je odvézt



Elektronová polarizace

Vodič - Ve vodiči je po ustavení rovnováhy je intenzita el. pole uvnitř látky nulová.

Dielektrikum - Naproti tomu u dielektrika je rovnovážná stav realizován posunem kladného a záporného náboje směrem k opačně nabitým deskám kondenzátoru – indukovaná polarizace s indukovaným **dipólovým momentem**.

Jestliže se těžiště nábojů oddálí na vzdálenost r , pak dipólmoment je:

$$\vec{p}_i = Q\vec{r} \quad [p] = Cm$$

Je-li N počet posunutých nábojů v jednotce objemu a S_k vzdálenost, o kterou se tyto náboje posunou v el. poli při polarizaci dielektrika, platí:

$$\vec{p}_i = \sum_k NQ_k \vec{S}_k \Delta V$$

$$\vec{P} = \sum_k NQ_k \vec{S}_k \quad [P] = Cm^{-2}$$

Polarizace má význam dipólmomentu indukovaného v objemové jednotce dielektrika

Vztah mezi E, P a D

E – intenzita el. pole

P – polarizace dielektrika

D – elektrická indukce

$$C = \frac{Q}{\varphi} \quad C = \varepsilon_r C_0 \quad \Rightarrow \varphi = \frac{Q}{\varepsilon_r C_0}$$

Napětí mezi deskami kondenzátoru se v důsledku polarizace sníží. Čím je ε větší, tím se napětí sníží. Platí:

$$E = -\text{grad}\varphi$$

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

tedy

$$P = D - \varepsilon_0 E$$

Elektrická indukce je vektorová fyzikální veličina charakterizující elektrického pole bez započtení vlivu el. nábojů vázaných v prostředí – dielektriku, ale pouze na základě "vnějších" zdrojů pole, tedy volných elektrických nábojů.

Polarizovatelnost (α)

- velikost indukovaného dipólu je přímo úměrná intenzitě el. pole, působením kterého se oddaluje těžiště kladného a záporného náboje.
- udává stlačitelnost elektronového obalu molekuly vlivem el. pole
- dříve nazývána **koeficient deformability**
- závisí na směru, ze kterého působí el. pole, je to *tenzor*

$$P_i = \alpha E$$

$$[\alpha] = C^2 m N^{-1}$$

$$[\alpha] = \frac{[P_i]}{E} = \frac{Cm}{\frac{N}{C}} = C^2 m N^{-1}$$

$$P_{iy} = \alpha_{21} \cdot E_x + \alpha_{22} \cdot E_y + \alpha_{23} \cdot E_z$$

$$P_{iz} = \alpha_{31} \cdot E_x + \alpha_{32} \cdot E_y + \alpha_{33} \cdot E_z$$

U symetrických látek je hodnota α ve všech směrech stejná a elipsoid polarizovatelnosti se převádí na kouli

Dielektrika v el. poli

Působením el. pole na dielektrikum dochází k:

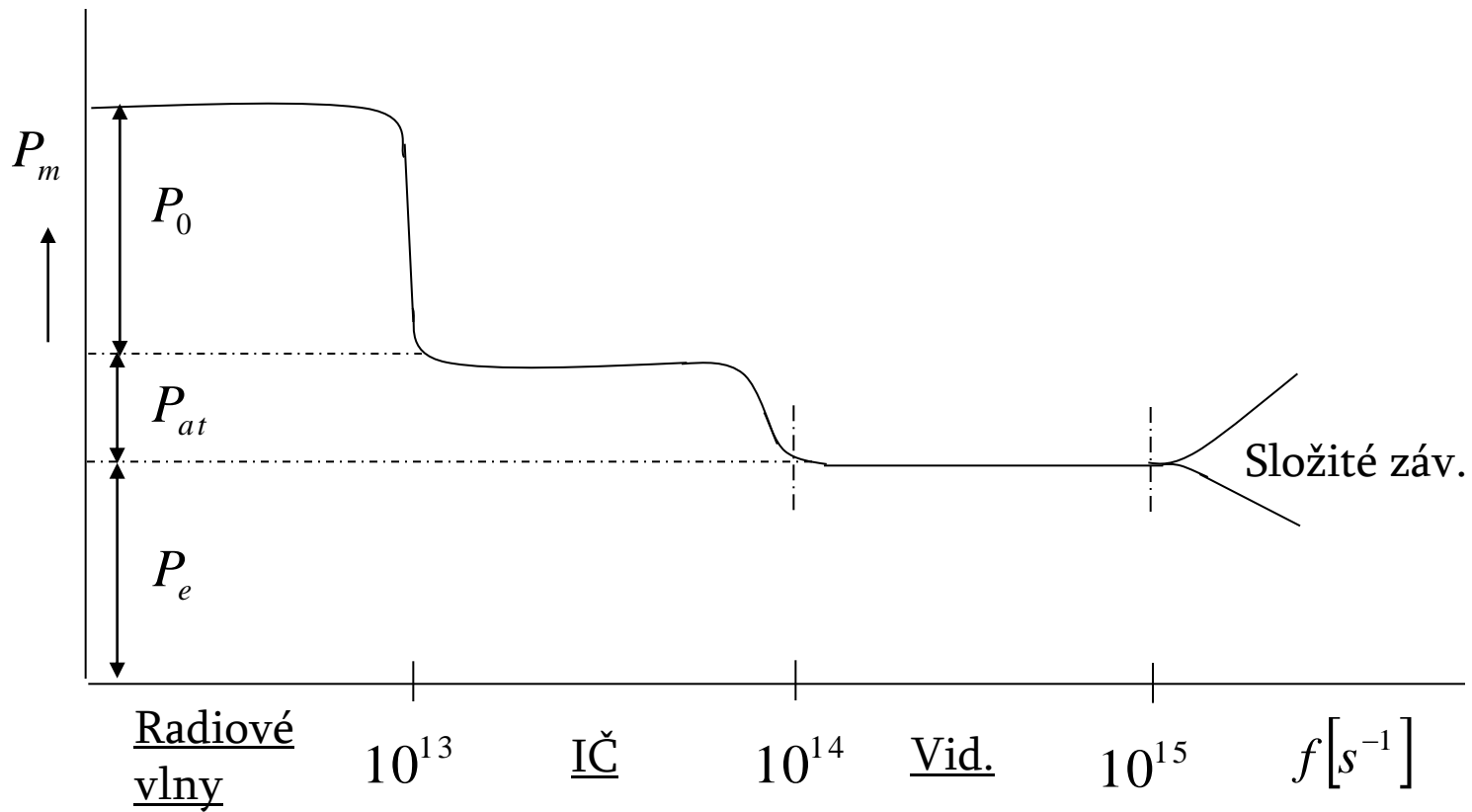
- elektronové polarizaci P_e . V molekule se oddálí těžiště kladného a záporného náboje
- atomové polarizaci P_a . Posunují se jádra případně celé skupiny atomů
- orientační polarizaci P_o . Látky s permanentním dipólem se natácejí ve směru vnějšího el. pole.

$$P = (P_a + P_e) + P_o = P_i + P_o$$

$$P' = NQd$$

$$[p] = 1D \text{ Debay} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Podíl polarizací



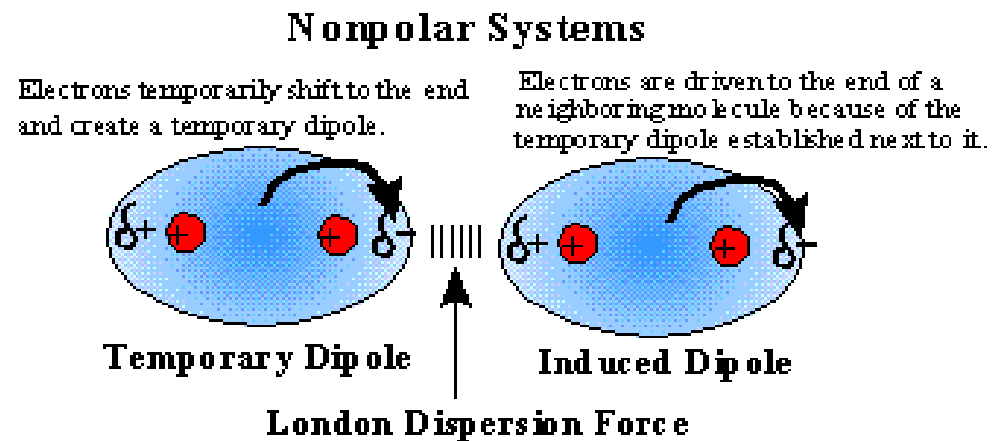
$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \varepsilon = n^2$$

Nepolární dielektrika v el. poli

- molekuly bez permanentních dipólů
- Vlivem vnějšího el. pole vznikají indukované dipóly a dochází k oddalování záporného a kladného parciálního náboje v molekule – molekula se deformuje.



Hendrik Antoon Lorentz



Clausius-Mossottiho rovnice

$$P = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0}$$

Pro chemické účely se Clausius-Mossottiho rovnice používá v úpravě, při které počet částic v jednotce objemu nahrazujeme počtem částic na mol. Pak platí:

$$P = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}$$

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E} = N_i \alpha \frac{2 + \epsilon_r}{3} \vec{E}$$

Rovnice vyjadřuje vztah mezi polarizací a permitivitou.

Protože α je molekulární konstanta, neměla by P skutečně záviset na termálním pohybu molekul a na tlaku. Opačná situace je u molekul s vysokou ϵ (HCl, H₂O, HCN, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl)



Rudolph Clausius



Ottaviano Fabrizio Mossotti

ϵ_r – relativní permitivita

ρ - hustota

M – molekulová hmotnost

N_A – Avogadrova konstanta

α - polarizovatelnost

$$\varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \bar{E} = N_1 \alpha \frac{2\varepsilon_r}{3} \bar{E}$$

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_1 \alpha}{3\varepsilon_0}$$

Clausius-Mosotti

(platnost ?)

Úprava:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_A}{V_m} \cdot \frac{\alpha}{3\varepsilon_0} \quad \left(V_m = \frac{M}{\rho} \right)$$

Mol. polarizace

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\sigma} = \frac{\alpha N_A}{3\varepsilon_0} \quad \frac{N_1 M}{\rho} = N_A$$

Výpočet ϵ_r

$$\epsilon_r - 1 = \frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0} (\epsilon_r + 2)$$

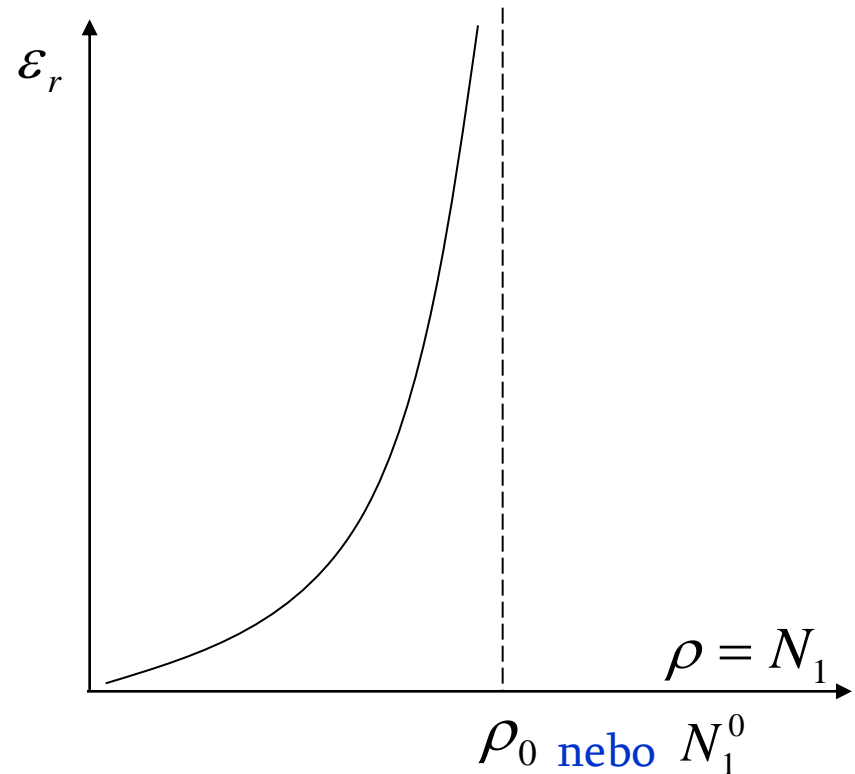
$$\epsilon_r - 1 = \frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0} \epsilon_r + \frac{2N_1 \alpha}{3\epsilon_0}$$

$$\epsilon_r \left(1 - \frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0} \right) = 1 + \frac{2N_1 \alpha}{3\epsilon_0}$$

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2N_1 \alpha}{3\epsilon_0}}{1 - \frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0}}$$
$$\frac{N_1 \alpha}{3\epsilon_0} = 1$$
$$N_1 = \frac{3\epsilon_0}{\alpha}$$

Mossotiho katastrofa

$\epsilon = n^2$ polemika!



Polarizace a struktura

Při hledání souvislosti mezi polární polarizací a strukturou molekul se vychází z modelu molekuly jako vodivé koule s poloměrem r .

Podle klasické elstat. teorie platí, že dipólový moment se rovná:

$$\overline{p} = r^3 \overline{E}$$

$$p = \alpha E$$

Před zapojením el. pole byla síla coulombovského přitahování elektronu k jádru kompenzována odstředivou silou.

Po zapojení pole působí na pole ještě vnější síla kolmá k rovině orbitu.

Výslednice sil prochází jádrem.

Stanovení dipólového momentu – P. Debye

$$\epsilon_0 (e_r - 1)E = \sum_k N_k \left[\alpha (E_i) + \frac{P_i^2}{3kT} (E_{or})_k \right]$$

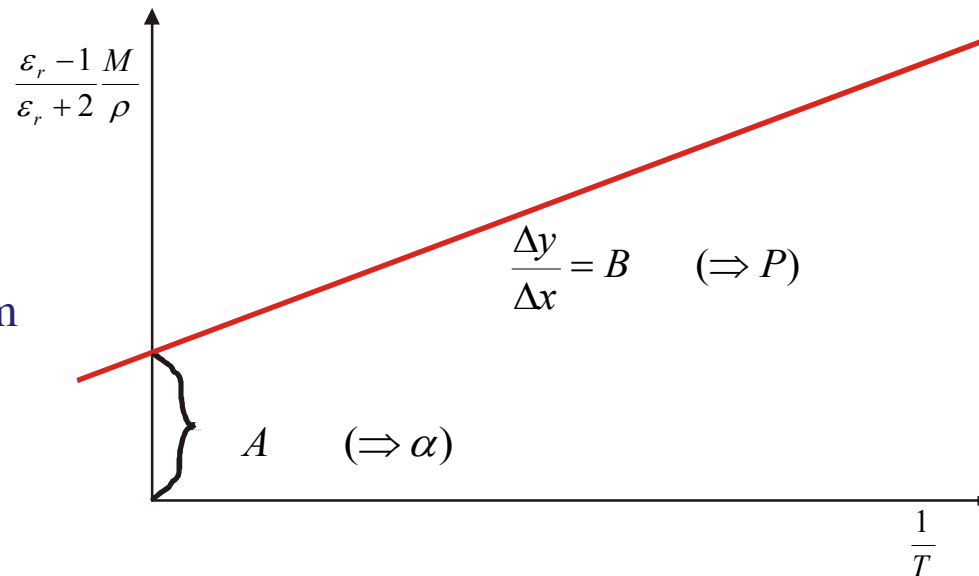
$$\epsilon_0 (e_r - 1)E = E_i \sum_k N_k \left[\alpha_k + \frac{P_i^2}{3kT} \right]$$

$$\epsilon_0 (e_r - 1)E = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \sum_k N_k \left[\alpha_k + \frac{P_i^2}{3kT} \right]$$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_k N_k \left[\alpha_k + \frac{P_i^2}{3kT} \right]$$



Peter Debye



Hedestrandova metoda:
podrobně viz C7050-5_2013_sm