TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

$$\kappa = (u_K \cdot z_K \cdot \nu_K + u_A \cdot z_A \nu_A) \cdot c \cdot \alpha \cdot F = \kappa_K + \kappa_A$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \nu_A \cdot \lambda_A + \nu_K \cdot \lambda_K \quad , \quad \lambda_i = u_i \cdot z_i \cdot F$$

$$\lambda_e = \frac{\kappa}{z_K \cdot \nu_K \cdot c} = \frac{\kappa}{z_A \cdot \nu_A \cdot c} = (u_K + u_A) \cdot F$$

$$u_i = \frac{v_i}{E} \quad , \quad E = \frac{U}{\ell}$$

$$\lambda^\infty = \nu_K \cdot \lambda_K^\infty + \nu_A \cdot \lambda_A^\infty$$

$$t_K^\infty = \frac{u_K^\infty}{u_K^\infty + u_A^\infty} \quad , \quad t_i^\infty = \nu_i \cdot \frac{\lambda_i^\infty}{\lambda^\infty} \quad , \quad t_i = \nu_i \cdot \frac{\lambda_i}{\lambda} \quad , \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$$

$I < 0{,}001$ mol dm^{-3}: $\ln \gamma_\pm = -|z_K \cdot z_A| \cdot A \cdot \sqrt{I}$, $I = \frac{1}{2}\sum_i (c_i \cdot z_i^2)$

$I < 0{,}1$ mol mol^{-3} $\ln \gamma_\pm = -\frac{|z_K \cdot z_A| \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}$, $a \cong 1$

1 Konduktivita a molární vodivost z měrného odporu

Určete molární vodivosti roztoků pěti anorganických sloučenin o koncentraci 0,02 mol dm^{-3}, jejichž konduktivita byla zjišťována měřením odporu vodivostní nádobky, naplněné měřeným roztokem s těmito výsledky:

KCl	470 Ω	HCl	160 Ω	$K_4[Fe(CN)_6]$	120 Ω
$CuSO_4$	346 Ω	$CaCl_2$	304 Ω	$La_2(SO_4)_3$	83 Ω

Nádobka byla kalibrována pomocí 0,02 molárního roztoku KCl, ($\kappa = 0{,}2765$ S m^{-1}).

[$\lambda(CuSO_4) = 0{,}01878$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(CaCl_2) = 0{,}02137$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(HCl) = 0{,}04061$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(K_4Fe(CN)_6) = 0{,}05415$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda(La_2(SO_4)_3) = 0{,}07829$ S m^2 mol^{-1}]

2 Limitní molární vodivosti, převodová čísla

Limitní molární vodivost kyseliny máselné má při teplotě 25°C hodnotu $3{,}823 \cdot 10^{-2}$ S m^2 mol^{-1}, limitní molární vodivost vodíkového kationtu je 0,03497 S m^2 mol^{-1}. Za předpokladu, že střední aktivitní koeficient je roven jedné, vypočítejte limitní molární vodivost aniontu $CH_3(CH_2)_2COO^-$ a převodová čísla iontů při nekonečném zředění.

[$\lambda^\infty(C_3H_7COO^-) = 0{,}00326$ S m^2 mol^{-1}, $t_K = 0{,}9147$, $t_A = 0{,}0853$]

3 Absolutní rychlosti iontů, molární vodivosti, převodová čísla

Molární vodivost roztoku NH_4Cl o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} má při teplotě 25°C hodnotu 0,0129 S m^2 mol^{-1}. Převodové číslo kationtu v tomto roztoku je 0,4907. Vypočítejte absolutní rychlost chloridového iontu pro případ, že vzdálenost elektrod ve vodivostní nádobce je 5,5 cm a napětí mezi elektrodami činí 7 V. Je možno předpokládat platnost zákona o nezávislém putování iontů.

[$u_A = 8{,}67 \cdot 10^{-6}$ m s^{-1}]

4 Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí, aktivitní koeficient

U nasyceného roztoku málo rozpustného uhličitanu trojmocného kovu byla teplotě při 25°C naměřena konduktivita $2{,}588 \cdot 10^{-3}$ S m^{-1}. Konduktivita použité vody byla $1{,}94 \cdot 10^{-4}$ S m^{-1}. Vypočítejte součin rozpustnosti $Me_2(CO_3)_3$ pro standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci c^{st} = 1 mol dm^{-3}. Limitní molární vodivost kationtu má hodnotu $\lambda^\infty(Me^{3+}) = 0{,}02089$ S m^2 mol^{-1}. Ostatní potřebná data vyhledejte v tabulkách I a II.

[$K_S = 6{,}78 \cdot 10^{-22}$ ($\gamma_\pm = 0{,}8642$ – limitní D-H vztah)]

5 Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí, aktivitní koeficient

Odpor vodivostní nádobky, naplněné při teplotě 25°C roztokem chloridu draselného o molalitě 0,02 mol kg^{-1} je 230 Ω. Konduktivita tohoto roztoku je 0,2765 S m^{-1}.

(a) Jaký odpor naměříte, naplníte-li tuto nádobku nasyceným roztokem síranu strontnatého? Konduktivita použité vody má zanedbatelnou hodnotu. Součin rozpustnosti síranu strontnatého je $2{,}8\cdot10^{-7}$ (c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Hodnoty limitních molárních vodivostí a konstanty Debyeova-Hückelova vztahu vyhledejte v tabulkách I a II.

(b) Jakou chybu uděláte, když budete předpokládat, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové?

[(a) R_{SrSO4} = 3654,9 Ω ($\gamma_\pm$= 0,8473 – 4.aproximace, limitní D-H);
(b) R_{SrSO4} = 4313,8 Ω ($\gamma_\pm$ = 1); Δ = 18 %]

6 Konduktivita, molární vodivost málo rozpustných solí, aktivitní koeficient

Nasycený roztoku jodidu olovnatého má při teplotě 18°C konduktivitu $4{,}32\cdot10^{-2}$ S m^{-1}, konduktivita použité vody je $1{,}8\cdot10^{-4}$ S m^{-1}. Vypočítejte součin rozpustnosti PbI_2 pro standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci c^{st} = 1 mol dm^{-3}. Hodnoty limitních molárních vodivostí a konstanty Debyeova-Hückelova vztahu vyhledejte v tabulkách I a II.

[K_S (PbI_2) = $8{,}232\cdot10^{-9}$ ($\gamma_\pm$ = 0,8657 – rozšířený D-H vztah)]

7 Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta, neideální roztok

Vodný roztok kyseliny benzoové o analytické koncentraci 0,01 mol dm^{-3} měl při teplotě 21°C konduktivitu $3{,}301\cdot10^{-2}$ S m^{-1}. Konduktivita použité vody byla $1{,}6\cdot10^{-4}$ S m^{-1}. Předpokládejte, že aktivitní koeficient nedisociované kyseliny je možno pokládat za jednotkový a že pro střední aktivitní koeficient iontů lze použít rozšířený Debyeův-Hückelův vztah. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové pro standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3}. Potřebná data vyhledejte v tabulkách I a II.

[$K = 6{,}64\cdot10^{-5}$ (α = 0,086 ; $\gamma_\pm$ = 0,90594– rozšířený D-H vztah)]

8 Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta, ideální roztok

Vypočítejte konduktivitu $2\cdot10^{-5}$ molárního roztoku kyseliny propionové, jejíž disociační konstanta má hodnotu $1{,}32\cdot10^{-5}$ (standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3}). Konduktivita vody má hodnotu $6{,}6\cdot10^{-5}$ S m^{-1}. Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné. Data potřebná k výpočtu vyhledejte v tabulce I.

[κ_{roztok} = $4{,}8764\cdot10^{-4}$ S m^{-1}]

9 Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta, ideální roztok

Roztok kyseliny octové má konduktivitu $7{,}13\cdot10^{-3}$ S m^{-1}, konduktivita použité vody je $1{,}6\cdot10^{-4}$ S m^{-1}. Disociační konstanta kyseliny octové pro standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3} má hodnotu $1{,}75\cdot10^{-5}$. Kolik molů kyseliny bylo rozpuštěno v 1,5 dm^3 roztoku? Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné. Další data potřebná k výpočtu hledejte v tabulce I.

[n = 0,003 mol (c_0 = 0,002 mol dm^{-3})]

10 Konduktivita, molární vodivost, disociační konstanta, neideální roztok

Ve 2 dm^3 vody o konduktivitě $5{,}31\cdot10^{-4}$ S m^{-1} bylo za teploty 25°C a tlaku 100,7 kPa rozpuštěno 420 cm^3 amoniaku. Za uvedených podmínek je možno předpokládat ideální chování plynného amoniaku. Vzniklý roztok měl konduktivitu $1{,}127\cdot10^{-2}$ S m^{-1}. Vypočítejte disociační konstantu amoniaku pro standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3} (aktivitní koeficient nedisociovaného amoniaku v roztoku považujte za jednotkový, pro střední aktivitní koeficient iontů předpokládejte platnost limitního Debyeova-Hückelova zákona). Další potřebná data vyhledejte v tabulkách I a II.

[$K = 1{,}838\cdot10^{-5}$ ($c_0 = 8{,}531\cdot10^{-3}$ mol dm^{-3}, α = 0,0464)]