

Elektrochemia

Elektrochemia jest to dział chemii fizycznej, obejmuje (wg. klasycznego podziału):

- **Elektrodykę** – zajmuje się prawami chemicznymi, które powodują przepływ prądu elektrycznego, reakcje chemiczne powodujące przepływ prądu, odpowiedź reakcji chemicznych. Które zachodzą w elektrolizie
- **Jonikę** – bada zjawiska zachodzące w roztworach elektrolitów, np.. korozję metali
- **Wróżeniami również elektrochemie przemysłowa** – zajmuje się pozyskiwaniem czystych metali, wodorotlenków.

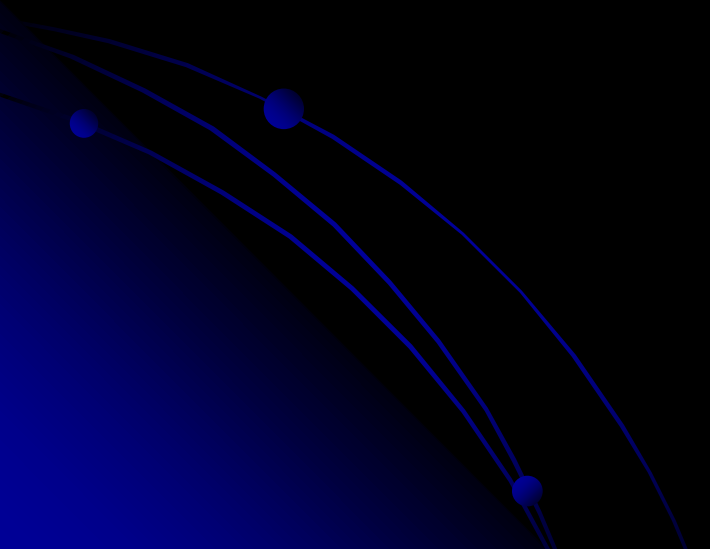
4.1. Zjawiska i prawa rządzące przewodnictwem elektrolitów

4.2. Fizykochemię spontanicznych procesów elektrodowych

4.3. Fizykochemię wymuszonych procesów elektrodowych

Elektrochemia

przewodnictwo roztworów



- Przewodnictwo wodnych roztworów elektrolitów
- Równowagi w roztworach elektrolitów (*omawiane w rozdz. 3*)
- Ogniwa galwaniczne
- Elektroliza
- Zjawisko korozji

PRZEWODNICTWO

PRZEWODNICTWO ELEKTRONOWE

PRZEWODNICTWO JONOWE

Prawo Ohma

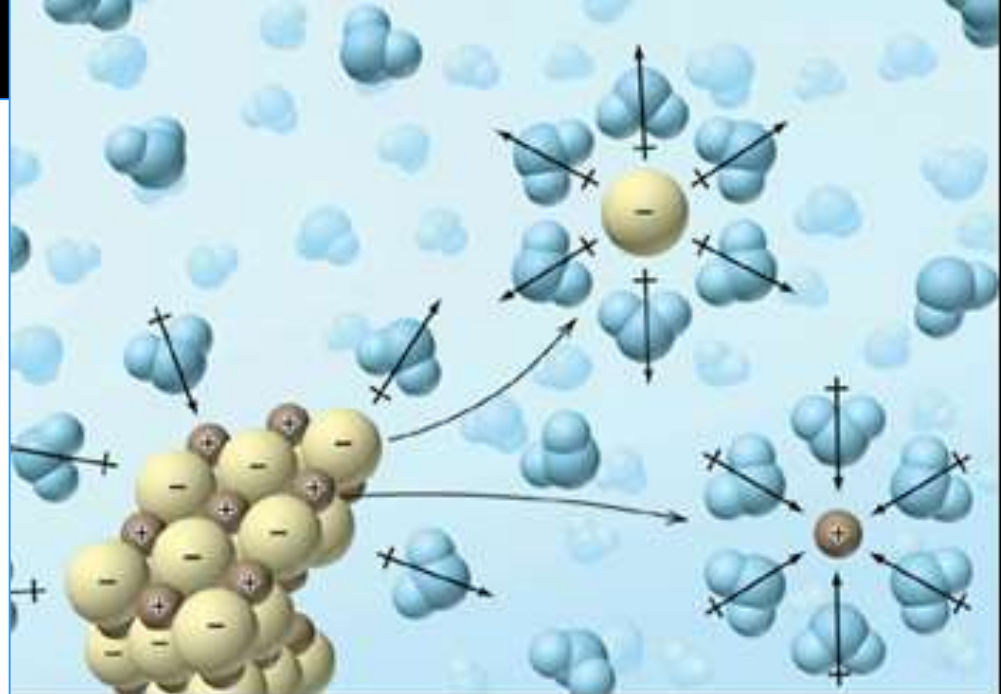
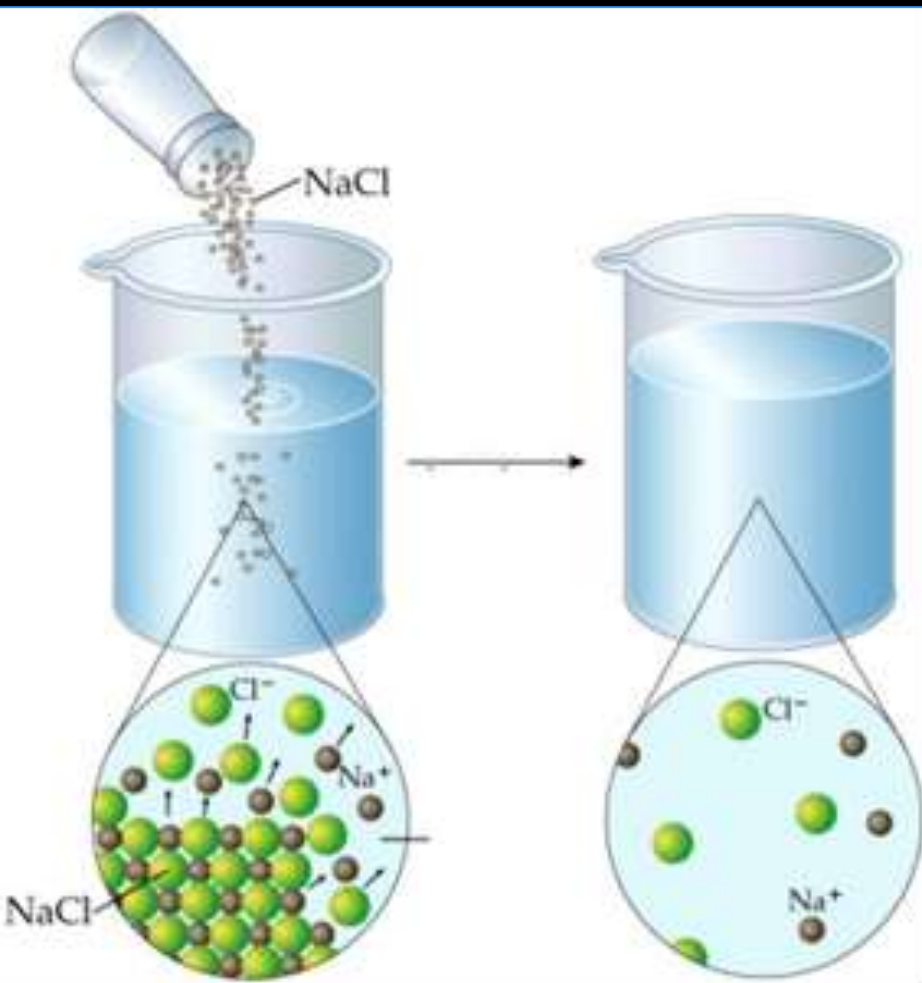
$$R = \frac{U}{I} \quad R = \frac{l}{\sigma s}$$

$$\Lambda \stackrel{def}{=} \frac{1}{R} \quad [S = \Omega^{-1}]$$

Przewodnictwo właściwe

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

PRZEWODNICTWO JONOWE



Ilościowy opis przewodnictwa jonowego

$$\Lambda \stackrel{def}{=} \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V_r$$

V_r - objętość roztworu zawierająca jeden gramorównoważnik elektrolitu

σ - przewodnictwo właściwe

Λ - przewodnictwo równoważnikowe

c - stężenie normalne

Ilościowy opis przewodnictwa jonowego

Dla prostych i mocnych
($\alpha = 1$) elektrolitów

$$\Lambda = l_+ + l_-$$

Dla prostych, słabych
elektrolitów ($\alpha < 1$):

$$\Lambda = \alpha(l_+ + l_-)$$

l_+ , l_- to przewodnictwo równoważnikowe jonów

Graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonu

Wartość przewodnictwo równoważnikowe jonów ekstrapolowaną do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego oznacza się l_0 i nazywa granicznym przewodnictwem równoważnikowym jonu. Jest to wielkość stała w stałej temperaturze, charakterystyczna dla jonu rozpuszczonego w danym rozpuszczalniku. Ponieważ w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim $\alpha = 1$, więc dla prostych elektrolitów, zarówno mocnych jak i słabych:

$$l_+ \xrightarrow{C \rightarrow 0} l_{+0}$$

$$l_- \xrightarrow{C \rightarrow 0} l_{-0}$$

Prawo Kohlrauscha o niezależnej wędrówce jonów

$$\Lambda_0 = l_{0+} + l_{0-}$$

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^\infty$$

Graniczne przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu można obliczyć przez zsumowanie stałych udziałów jonowych kationów i anionów.

$$\Lambda_{\text{LiCl}}^\infty - \Lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \Lambda_{\text{LiBr}}^\infty - \Lambda_{\text{NaBr}}^\infty = \Lambda_{\text{Li}^+}^\infty - \Lambda_{\text{Na}^+}^\infty$$

$$\Lambda_{\text{LiCl}}^\infty - \Lambda_{\text{LiBr}}^\infty = \Lambda_{\text{NaCl}}^\infty - \Lambda_{\text{NaBr}}^\infty = \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty - \Lambda_{\text{Br}^-}^\infty$$

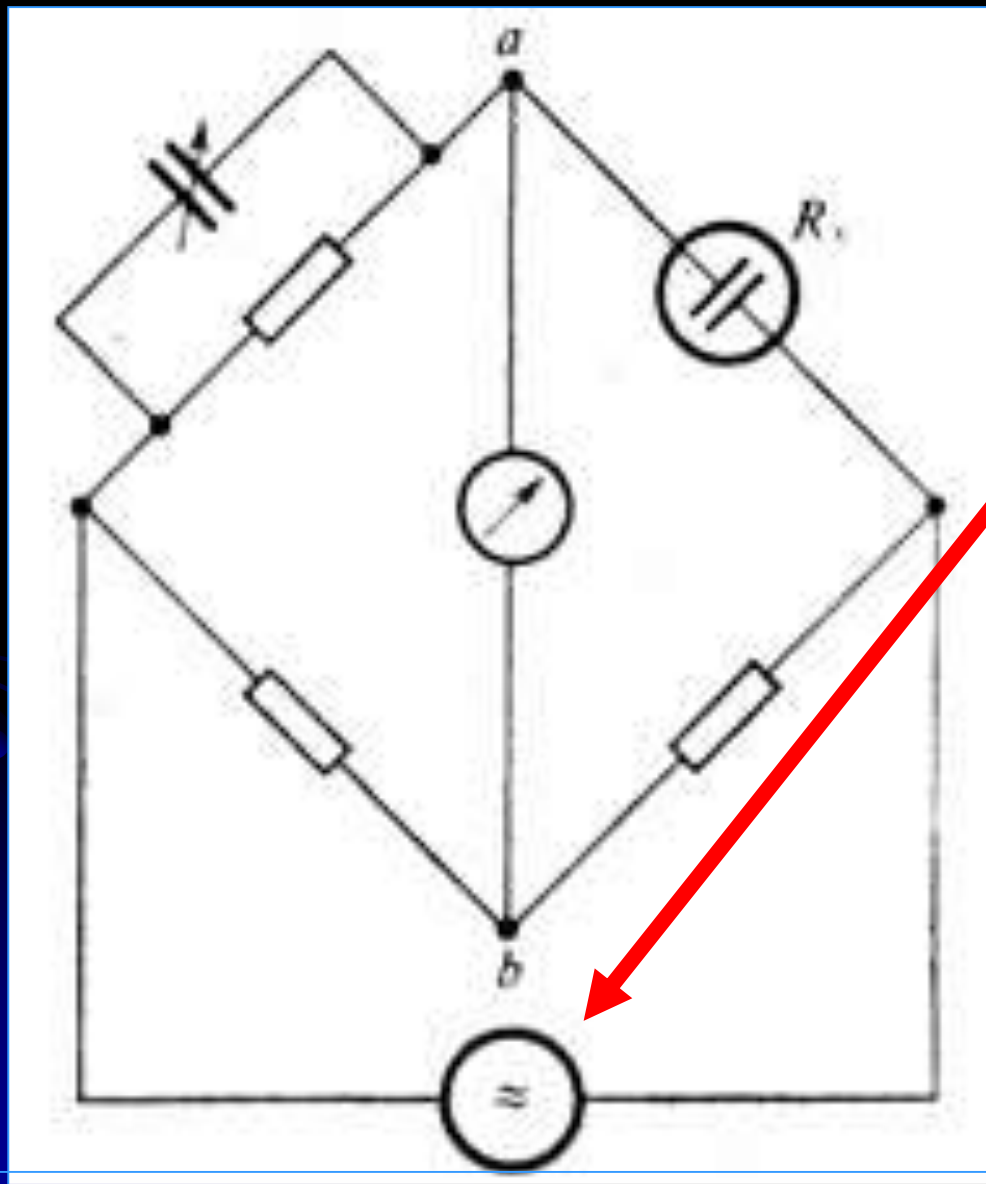
Przewodnictwo równoważnikowe roztworu zawierającego ZnCl_2 i NaCl w dostatecznie niskich stężeniach można oszacować w następujący sposób:

$$\Lambda = \Lambda_{\text{Zn}^{2+}} + \Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}$$

$\Lambda_{\text{Zn}^{2+}}$	odpowiada stężeniu	$c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{ZnCl}_2}$
Λ_{Na^+}	odpowiada	$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{NaCl}}$
Λ_{Cl^-}	odpowiada	$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{ZnCl}_2} + c_{\text{NaCl}}$

Pomiar przewodnictwa

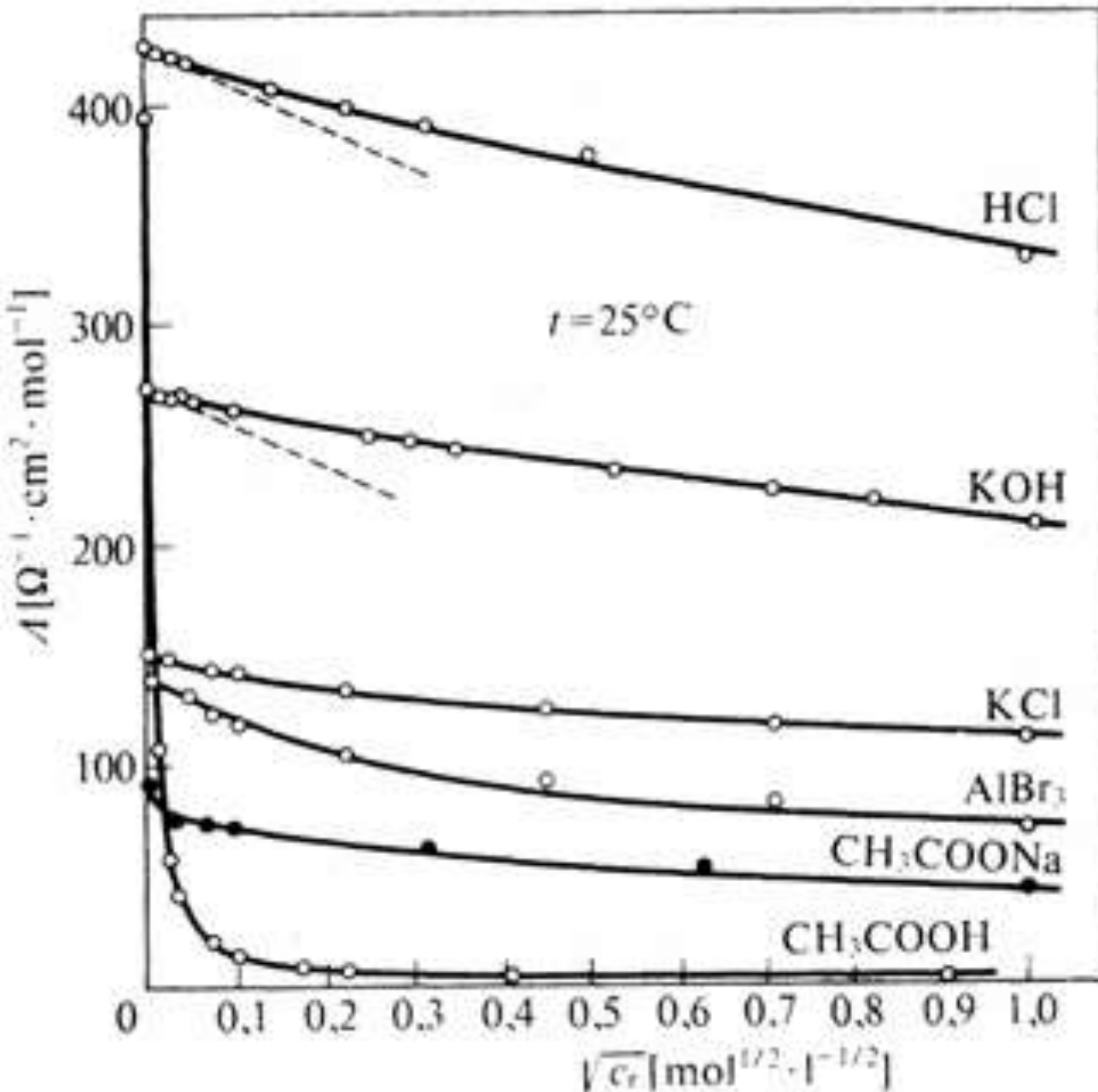
Schemat mostka Wheatstone'a do pomiaru oporu roztworów elektrolitów



Pomiary oporności można dokonać za pomocą zmodyfikowanego mostka Wheatstone'a zawierające źródło prądu przemiennego. Konieczne to jest z dwóch powodów:

- aby uniknąć procesu elektrolizy (stosowany zakres częstotliwości to 1000-10000Hz)
- w celu pomiaru oporności wyłącznie słupa elektrolitu znajdującego się pomiędzy elektrodami;

Zastosowania pomiarów przewodnictwa roztworów elektrolitów



Przewodnictwo równoważnikowe wodnych roztworów kilku elektrolitów w temp. 25°C jako funkcja stężenia. Liniami przerywanymi zaznaczono sposób wyznaczania wartości Λ_0 dla roztworów mocnych elektrolitów

Wyznaczenie wartości stałej dysocjacji słabego kwasu

Dla prostych elektrolitów:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{l_+ + l_-}{l_{0+} + l_{0-}} \alpha$$

Zależność przewodnictwa od stężenia jest związana ze zmianą stopnia dysocjacji

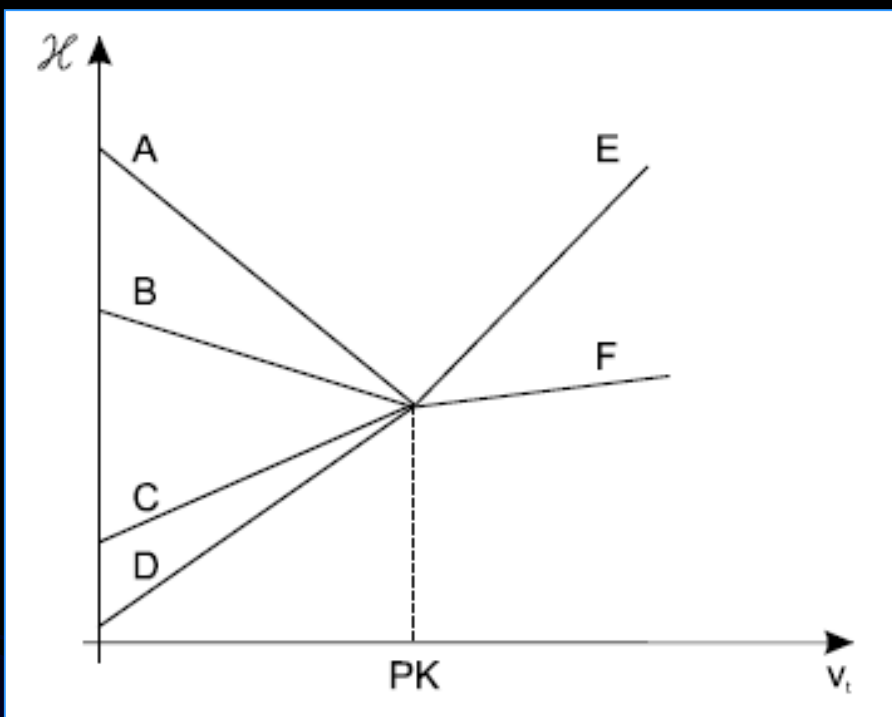
$$\frac{l_+ + l_-}{l_{0+} + l_{0-}} = 1 \quad \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha \quad K_c = \frac{c_{M^+}^2}{c_{MA}} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

Ostatecznie:

$$K_c = \frac{\Lambda^2 c_0}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

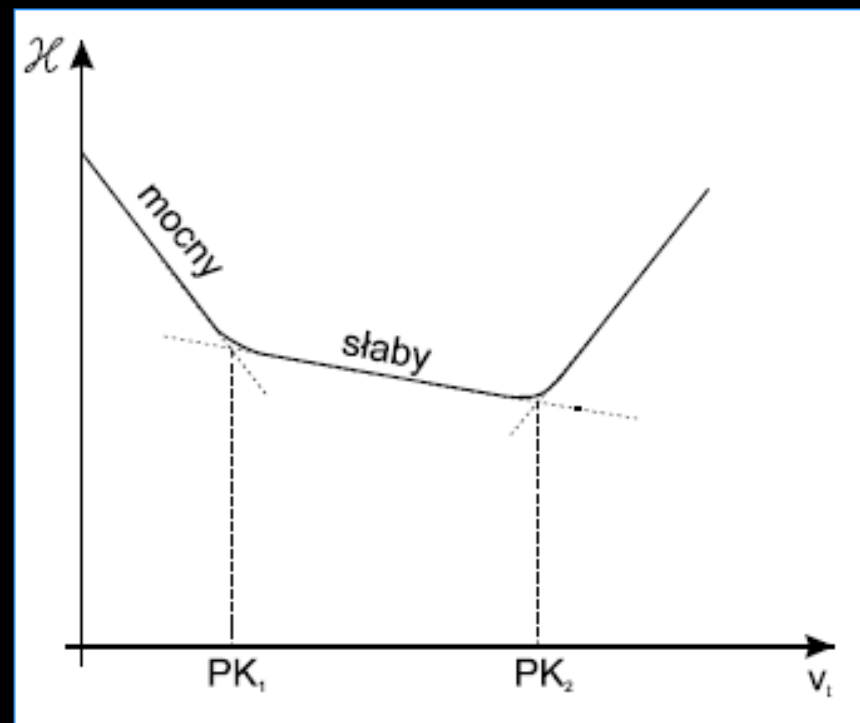
Dla elektrolitów słabych wyznacza się zatem wartość Λ_0 korzystając z prawa Kohlrauscha.

Miareczkowanie konduktometryczne

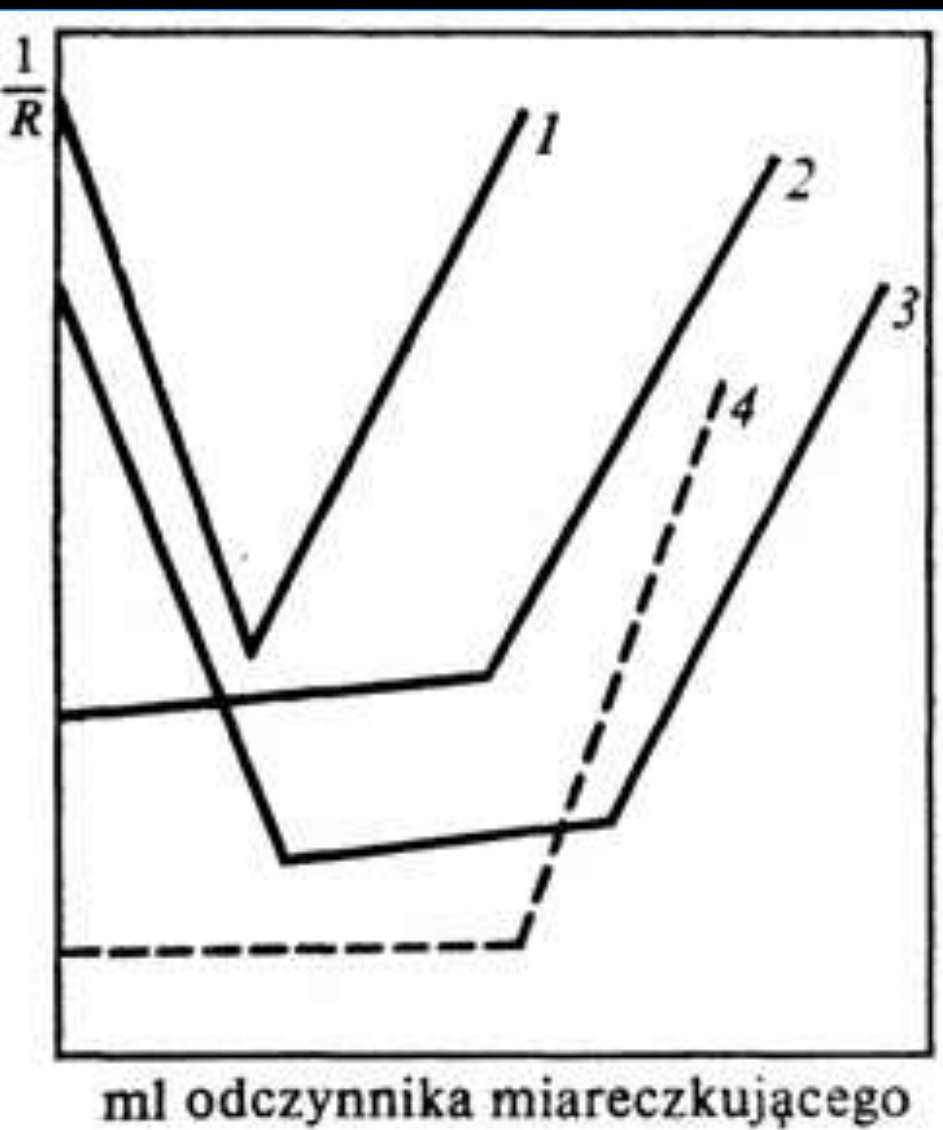


Typowe wykresy miareczkowań konduktometrycznych kwasów o malejącej mocy (A, B, C, D) za pomocą mocnej zasady (E) oraz słabego wodorotlenku (F)

Krzywa miareczkowania dwóch kwasów o różnej mocy za pomocą mocnej zasady.



Miareczkowanie konduktometryczne



Typowe wykresy miareczkowań konduktometrycznych:

- 1 - miareczkowanie HCl roztworem NaOH
- 2 - miareczkowanie CH_3COOH roztworem NaOH
- 3 - miareczkowanie mieszaniny HCl i CH_3COOH roztworem NaOH
- 4 - miareczkowanie roztworu AgNO_3 za pomocą KI

Miareczkowanie konduktometryczne AgNO_3 za pomocą NaCl

