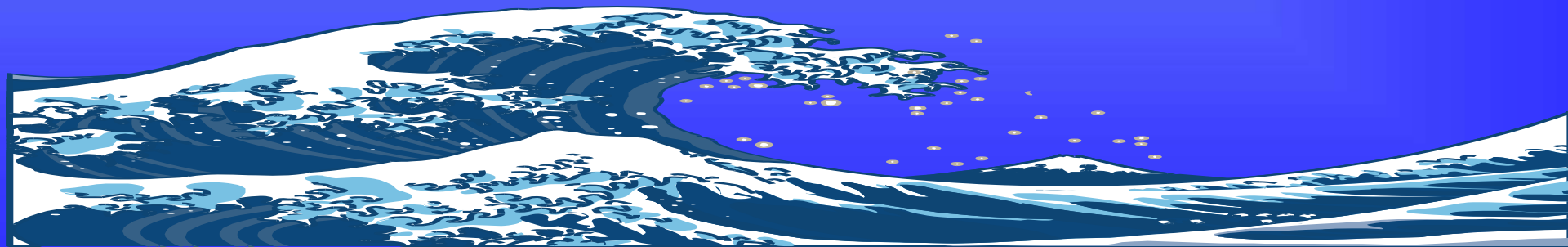


Elektrochemia

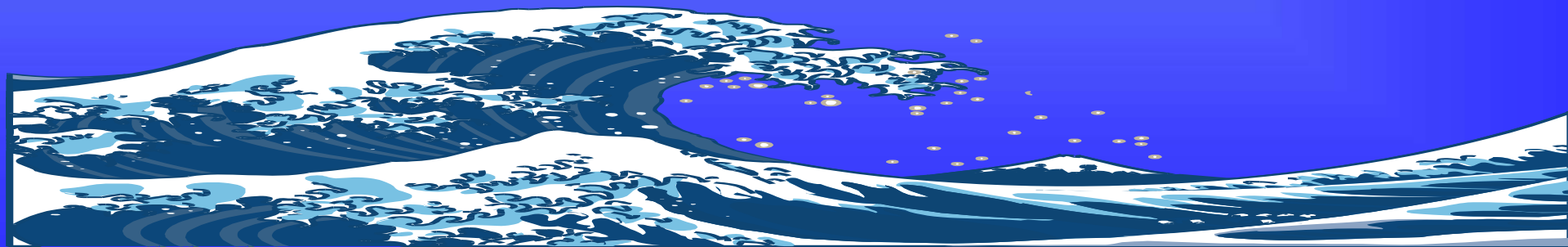
Elektrochemia jest to dział chemii fizycznej, obejmuje (wg. klasycznego podziału):

- **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
- Wzrostami również elektrochemie przemysłowa – zajmuje się pozyskiwaniem czystych metali, wodorotlenków.



Elektrochemia

- 5.1. Zjawiska i prawa rządzące przewodnictwem elektrolitów
- 5.2. Fizykochemię spontanicznych procesów elektrodowych
- 5.3. Fizykochemię wymuszonych procesów elektrodowych



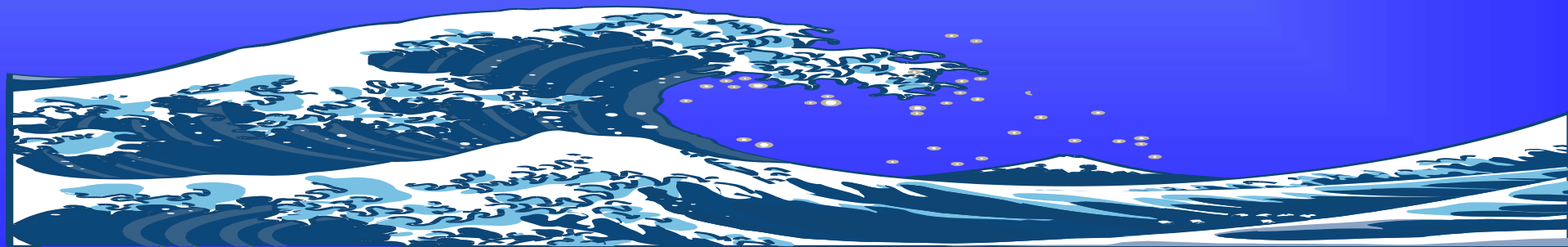
Elektrochemia

5.1 Przewodnictwo elektrolitów

5.1.1. Przewodnictwo elektrolitów - wprowadzenie

5.1.2. Prawo Kohlrauscha

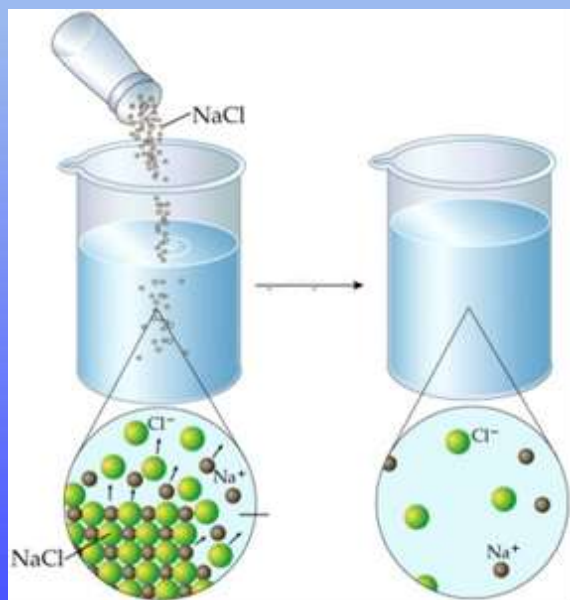
5.1.3. Przykłady zastosowań pomiarów przewodnictwa roztworów



PRZEWODNICTWO

PRZEWODNICTWO ELEKTRONOWE

PRZEWODNICTWO JONOWE



Prawo Ohma

$$R = \frac{U}{I} \quad R = \frac{1 \text{ l}}{\sigma \text{ s}}$$

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

Przewodnictwo właściwe

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

Ilościowy opis przewodnictwa jonowego

Przewodnictwo równoważnikowe

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

V_r - objętość roztworu zawierająca jeden gramorównoważnik elektrolitu

κ - przewodnictwo właściwe

Λ - przewodnictwo równoważnikowe

c - stężenie normalne

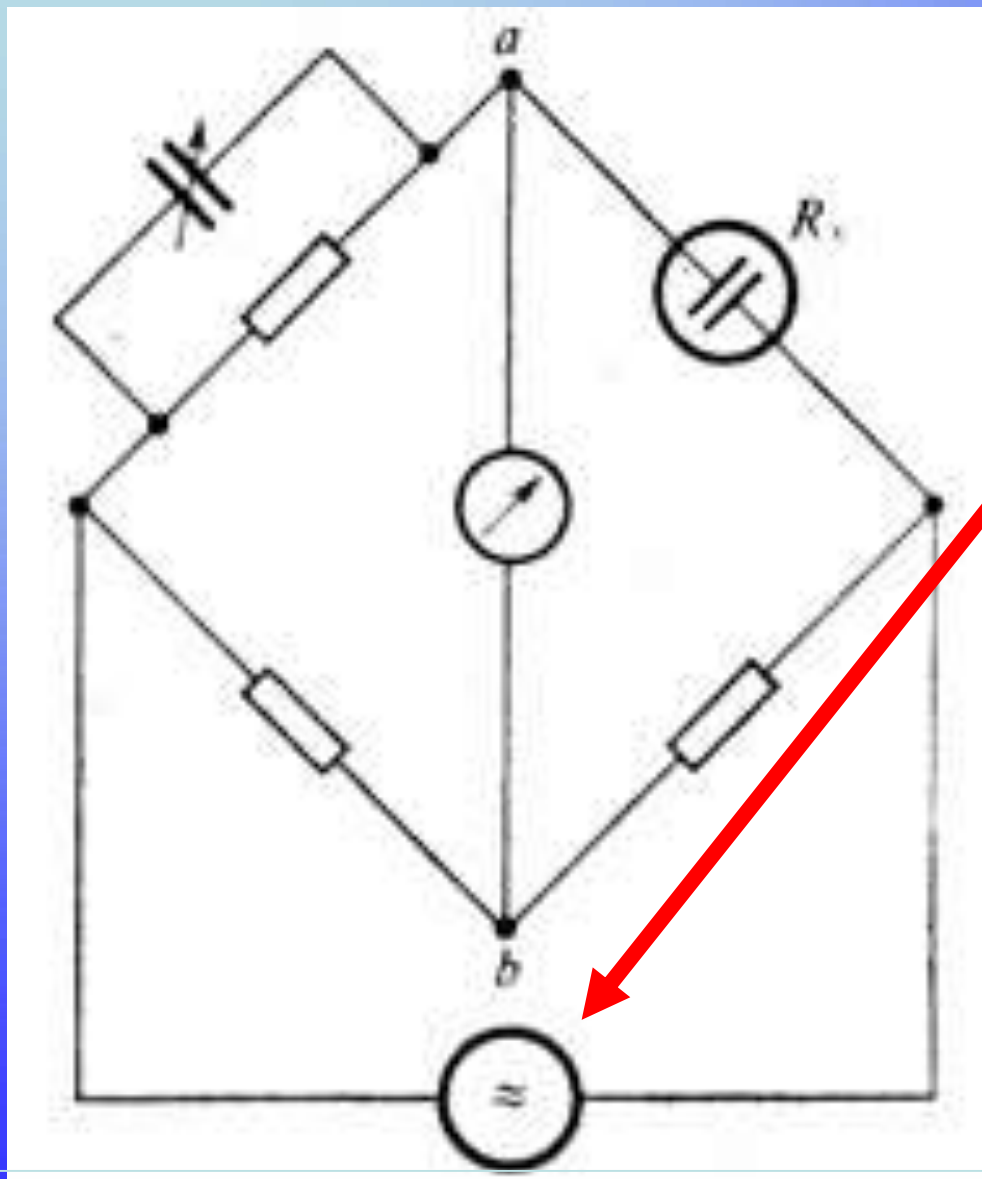
Przewodnictwo molowe

$$\Lambda \stackrel{\text{def}}{=} \kappa \cdot V = \frac{\kappa}{1000 \cdot C} [\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}]$$

C - stężenie molowe

Pomiar przewodnictwa

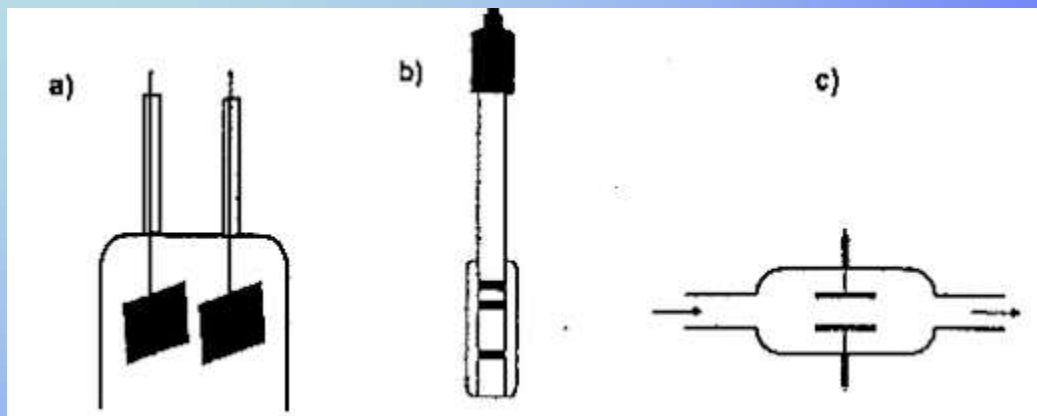
Schemat mostka Wheatstone'a do pomiaru oporu roztworów elektrolitów



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;

Naczyńka konduktometryczne / czujnik konduktometryczny



$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{s}$$

$$R = \kappa \cdot k$$

$$\frac{R_1}{\kappa_1} = \frac{R_2}{\kappa_2}$$

- Wartość liczbowa przewodnictwa dane samego roztworu mierzonego w różnych naczynkach konduktometrycznych w tych samych warunkach zależy od objętości roztworu zawartego pomiędzy elektrodami.
- Ta wielkość definiująca objętość zazwyczaj nie może być wyznaczona bezpośrednio. Dlatego też wielkość $k=l/s$ jest parametrem naczynia pomiarowego i nosi nazwę stałej naczynka.
- Kalibracja pomiarów sprowadza się do wyznaczenia oporu dla naczynia wypełnionego roztworem o znanym przewodnictwie. Do tego celu najczęściej wykorzystuje się roztwór KCl.

Naczyńka kondukometryczne

PRZYKŁAD

Opór elektryczny naczynka do pomiaru przewodnictwa napełnionego 0,01 M KCl wyniósł 312,6 Ω . Gdy to samo naczynko napełniono 0,1 M roztworem NaOH, zmierzony opór wyniósł 19,04 Ω . Obliczyć przewodność molową roztworu NaOH o tym stężeniu, jeżeli przewodność elektrolityczna 0,01 M roztworu KCl w temperaturze pomiaru wynosi 0,1413 S \cdot m⁻¹.

Rozwiązanie

Znając przewodnictwo można obliczyć stałą naczynka:

$$k = \kappa R$$

$$k = \kappa R = 0,1413 \cdot 312,6 = 44,17 \text{ m}^{-1}$$

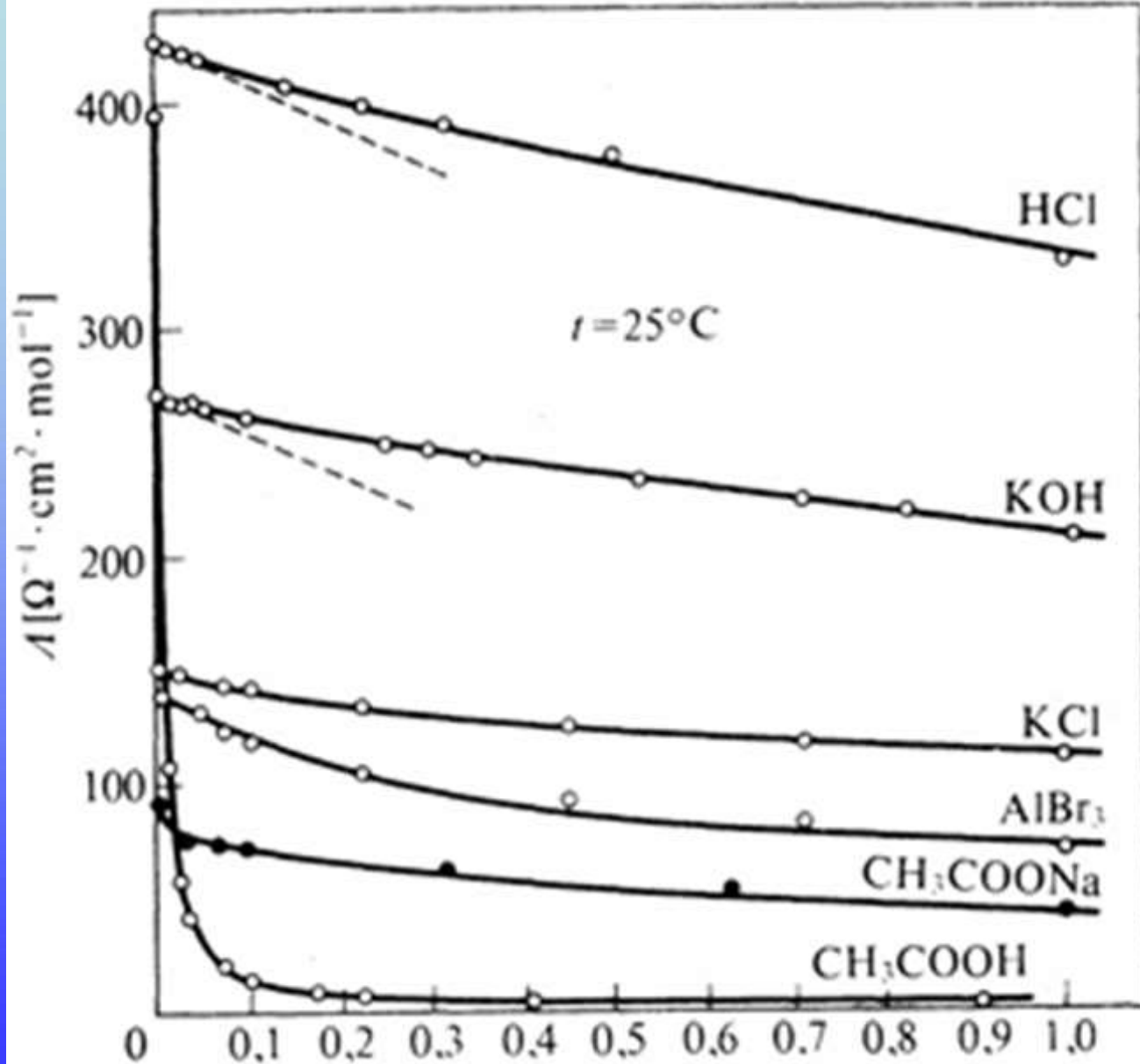
Przewodność elektrolityczna 0,1 M roztworu NaOH wyniesie zatem

$$\kappa = \frac{k}{R_{\text{NaOH}}} = \frac{(\kappa R)_{\text{KCl}}}{R_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1413 \cdot 312,6}{19,04} = 2,3199 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1},$$

a z równania (6.11) przewodność molowa roztworu NaOH wyniesie

$$\begin{aligned} \Lambda &= \left(\frac{\kappa}{1000 \cdot c} \right)_{\text{NaOH}} = \frac{(\kappa R)_{\text{KCl}}}{(R \cdot 1000 \cdot c)_{\text{NaOH}}} = \\ &= \frac{0,1413 \cdot 312,6}{19,04 \cdot 1000 \cdot 0,1} = 232,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

Ilościowy opis przewodnictwa jonowego

Dla prostych i mocnych
($a = 1$) 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:

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

$$\Lambda_{\text{Zn}^{2+}} \text{ odpowiada stężeniu } c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{ZnCl}_2}$$

$$\Lambda_{\text{Na}^+} \text{ odpowiada } c_{\text{Na}^+} = c_{\text{NaCl}}$$

$$\Lambda_{\text{Cl}^-} \text{ odpowiada } c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{ZnCl}_2} + c_{\text{NaCl}}$$

Przykład:

dla roztworu kwasu octowego można obliczyć Λ_0 na podstawie (wyznaczonych przez ekstrapolację) wartości Λ_0 roztworów octanu sodowego, chlorku sodowego i kwasu solnego:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COOH})} &= \Lambda_{0(\text{CH}_3\text{COONa})} + \Lambda_{0(\text{HCl})} - \Lambda_{0(\text{NaCl})} = \\ &= \left(l_{0(\text{CH}_3\text{COO}^-)} + l_{0(\text{Na}^+)} \right) + \left(l_{0(\text{H}^+)} + l_{0(\text{Cl}^-)} \right) - \left(l_{0(\text{Na}^+)} + l_{0(\text{Cl}^-)} \right) = \\ &= l_{0(\text{CH}_3\text{COO}^-)} + l_{0(\text{H}^+)}\end{aligned}$$

Prawo Kohlrauscha o niezależnej wędrówce jonów

Przykłady obliczania graniczne przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu jako sumę stałych udziałów jonowych kationów i anionów.

KCl

$$l_{0(K^+)} + l_{0(Cl^-)}$$

BaCl₂

$$l_{0(Ba^{2+})} + l_{0(Cl^-)}$$

K₃[Fe(CN)₆]

$$l_{0(K^+)} + l_{0[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

CuSO₄

$$l_{0(Cu^{2+})} + l_{0(SO_4^{2-})}$$

KNaSO₄

$$\frac{1}{2} l_{0(K^+)} + \frac{1}{2} l_{0(Na^+)} + l_{0(SO_4^{2-})}$$

(NH₄)Fe(SO₄)₂

$$\frac{1}{4} l_{0(NH_4^+)} + \frac{3}{4} l_{0(Fe^{3+})} + l_{0(SO_4^{2-})}$$

ZADANIE:

Korzystając z tablicowych wartości granicznych przewodnictw równoważnikowych odpowiednich jonów, obliczyć graniczne przewodnictwo równoważnikowe i mowe: KCl, CuSO₄, K₃[Fe(CN)₆], Al₂(SO₄)₃, FeNH₄(SO₄)₂, H₂CO₃.

Kation	$\lambda_{o,+}$ [cm ² om ⁻¹ val ⁻¹]	Anion	$\lambda_{o,-}$ [cm ² om ⁻¹ val ⁻¹]
K ⁺	73,5	Cl ⁻	76,4
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	55,6	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	80,0
$\frac{1}{3}$ Al ³⁺	63,0	$\frac{1}{3}$ [Fe(CN) ₆] ³⁻	100,9
$\frac{1}{3}$ Fe ³⁺	68,0	HCO ₃ ⁻	44,5
NH ₄ ⁺	73,6		
H ₃ O ⁺	349,8		

KCl (elektrolit typu 1-1)

$$\Lambda_{o,KCl} = \lambda_{o,K^+} + \lambda_{o,Cl^-} = 73,5 + 76,4 = 149,9 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,o,KCl} = 149,9 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

CuSO₄ (elektrolit typu 2-2)

$$\Lambda_{o,CuSO_4} = \lambda_{o,Cu^{2+}} + \lambda_{o,SO_4^{2-}} = 55,6 + 80,0 = 135,6 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,o,CuSO_4} = 2 \Lambda_{o,CuSO_4} = 2 \cdot 135,6 = 271,2 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

K₃[Fe(CN)₆] (elektrolit typu 1-3)

$$\Lambda_o = \lambda_{o,K^+} + \lambda_{o,[Fe(CN)_6]^{3-}} = 73,5 + 100,9 = 174,4 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$$

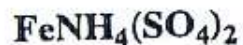
$$\Lambda_{m,o} = 3\Lambda_o = 3 \cdot 174,4 = 523,2 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

Al₂(SO₄)₃ (elektrolit typu 3-2)

$$\Lambda_o = \lambda_{o,Al^{3+}} + \lambda_{o,SO_4^{2-}} = 63,0 + 80,0 = 143,0 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{val}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,o} = 6\Lambda_o = 6 \cdot 143 = 858,0 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

Przykład:



1 mol soli odpowiada 4 równoważnikom i zawiera:

1 mol jonów $\text{Fe}^{3+} = 3$ równoważniki

1 mol jonów $\text{NH}_4^+ = 1$ równoważnik

2 mole jonów $\text{SO}_4^{2-} = 4$ równoważniki

czyli 1 gramorównoważnik soli zawiera:

$\frac{3}{4}$ równoważników Fe^{3+}

$\frac{1}{4}$ równoważnika NH_4^+

1 równoważnik SO_4^{2-}

$$\begin{aligned}\Lambda_0 &= \frac{3}{4} \lambda_{\text{o,Fe}^{3+}} + \frac{1}{4} \lambda_{\text{o,NH}_4^+} + \lambda_{\text{o,SO}_4^{2-}} = \\ &= \frac{3}{4} \cdot 68 + \frac{1}{4} \cdot 73,6 + 80,0 = 149 \text{ om}^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1} \\ \Lambda_{\text{m,0}} &= 4\Lambda_0 = 4 \cdot 149 = 596 \text{ om}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

H_2CO_3 dysocjuje na H^+ i HCO_3^-

$$\Lambda_0 = \lambda_{\text{o,H}^+} + \lambda_{\text{o,HCO}_3^-} = 349,8 + 44,5 = 394,3 \text{ om}^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m,0}} = \Lambda_0 = 394,3 \text{ om}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

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.

Przykład: iloczyn rozpuszczalności AgCl

Dla nasyconego roztworu AgCl można, z uwagi na jego małe stężenie, przyjąć:

$$\Lambda \cong \Lambda_0 = l_{0(Ag^+)} + l_{0(Cl^-)}$$
$$\Lambda = \frac{\sigma_{AgCl} \cdot 1000}{c_r} \quad c_r \cong \frac{\sigma_{AgCl} \cdot 1000}{l_{0(Ag^+)} + l_{0(Cl^-)}}$$

Iloczyn rozpuszczalności AgCl związany jest ze stężeniem jonów:

$$L_{AgCl} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = c_{Ag^+} c_{Cl^-} \gamma_{\pm}^2 = c_r^2 \gamma_{\pm}^2$$

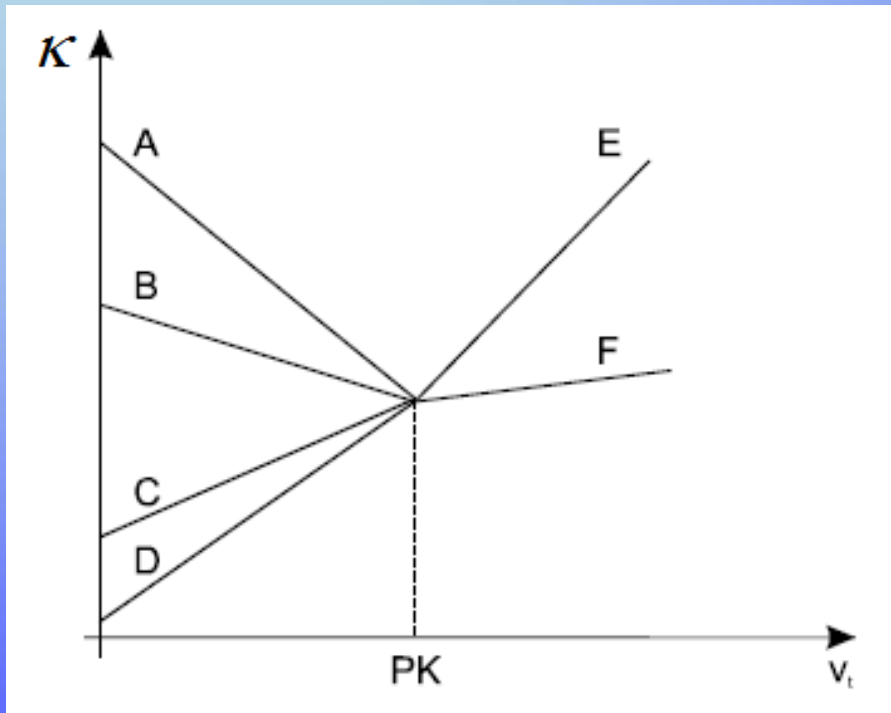
gdzie γ_{\pm} jest średnim współczynnikiem aktywności jonów.

Dla roztworu AgCl w czystej wodzie można przyjąć:

$$L_{AgCl} \cong c_r^2 \cong \left(\frac{\sigma_{AgCl} \cdot 1000}{l_{0(Ag^+)} + l_{0(Cl^-)}} \right)^2$$

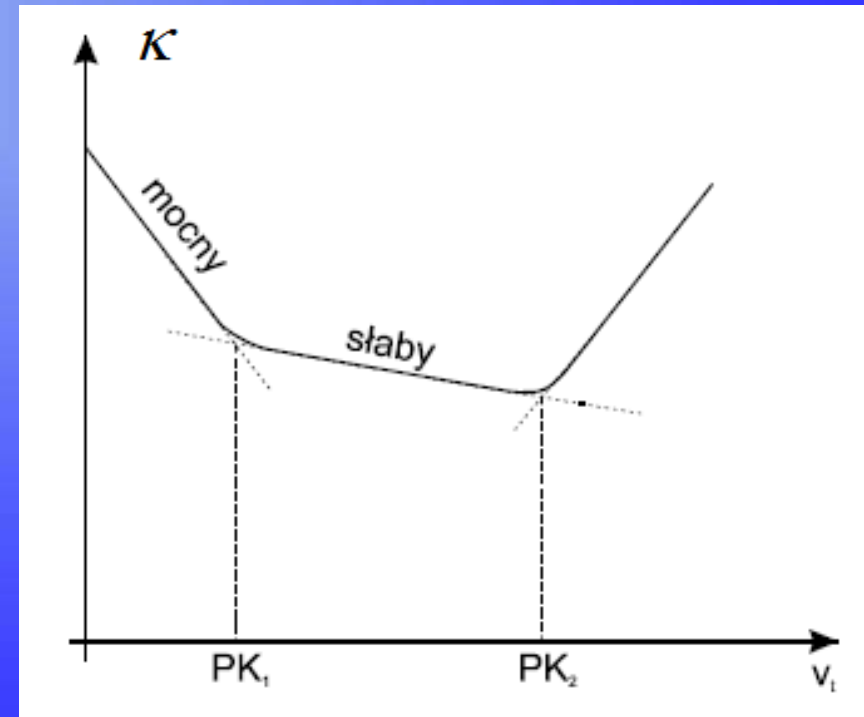
Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne: wykresy zależności przewodnictwa właściwego od objętości titranta.

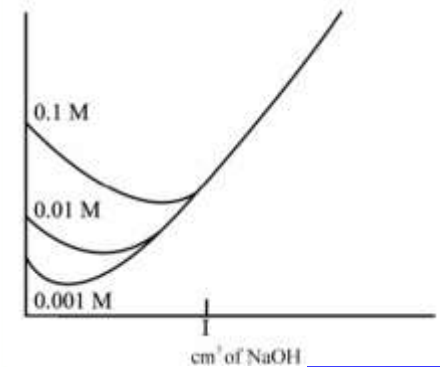
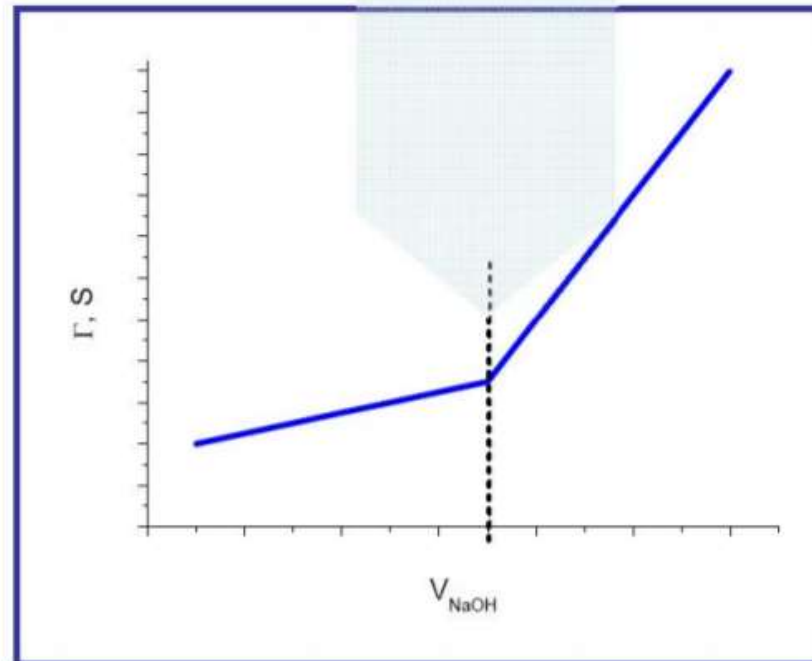
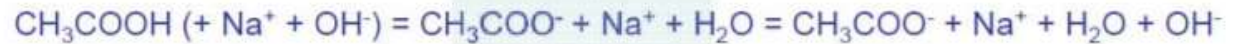
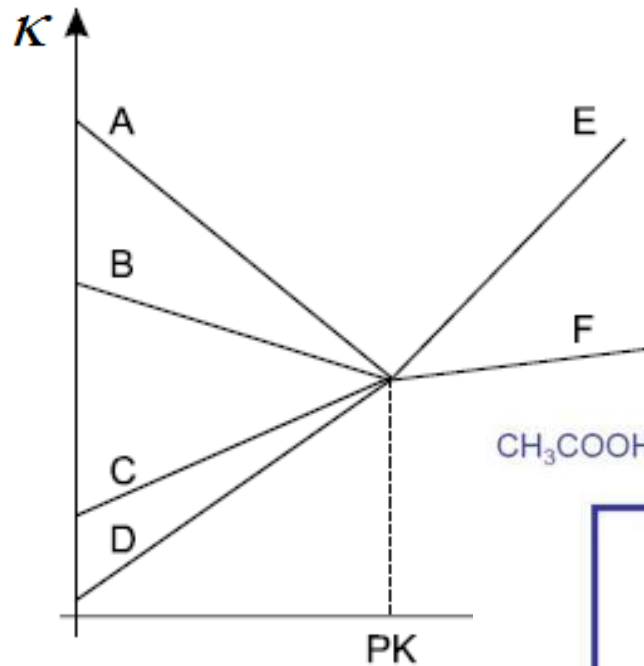


Krzywa miareczkowania dwóch kwasów o różnej mocy za pomocą mocnej zasady.

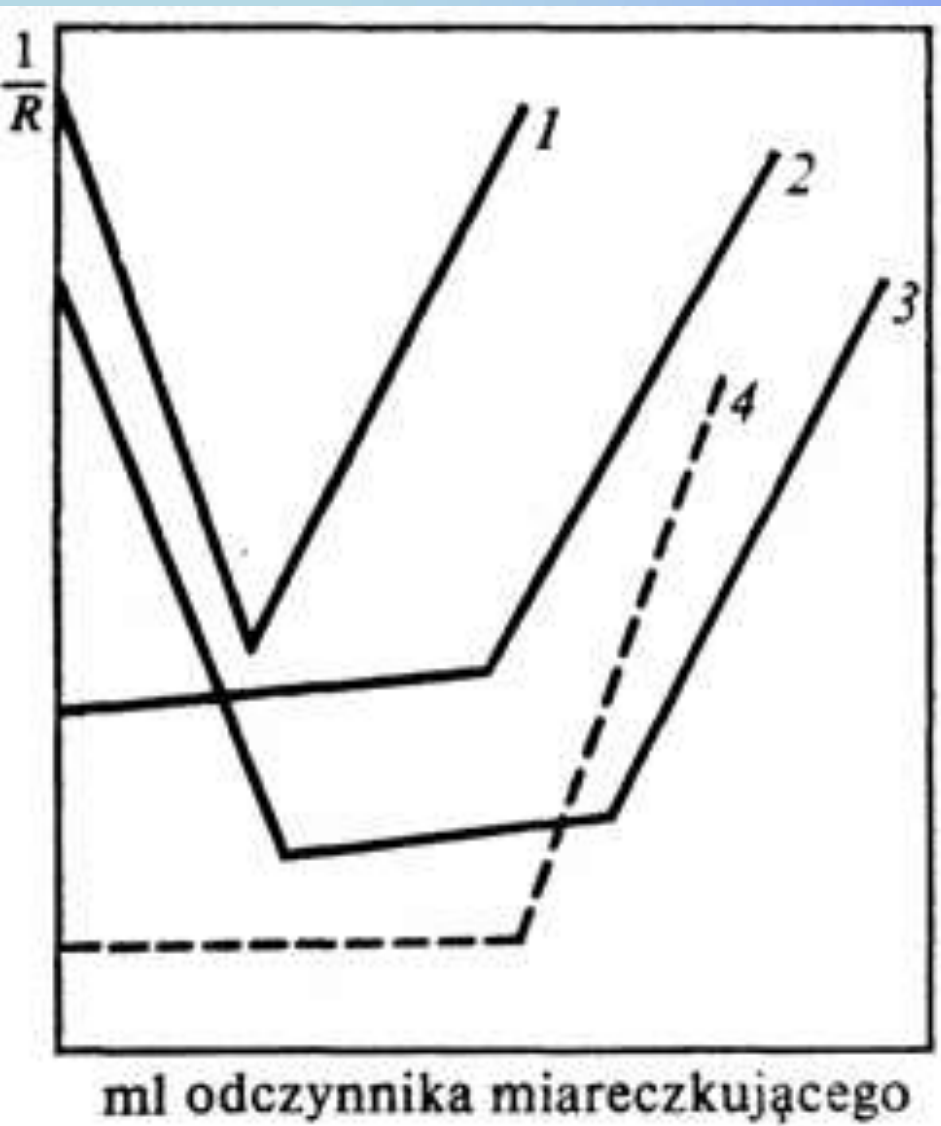
Typowe wykresy miareczkowań konduktometrycznych kwasów o malejącej mocy (A,B,C,D) za pomocą mocnej zasady (E) oraz słabego wodorotlenku (F)



Miareczkowanie konduktometryczne: przykład



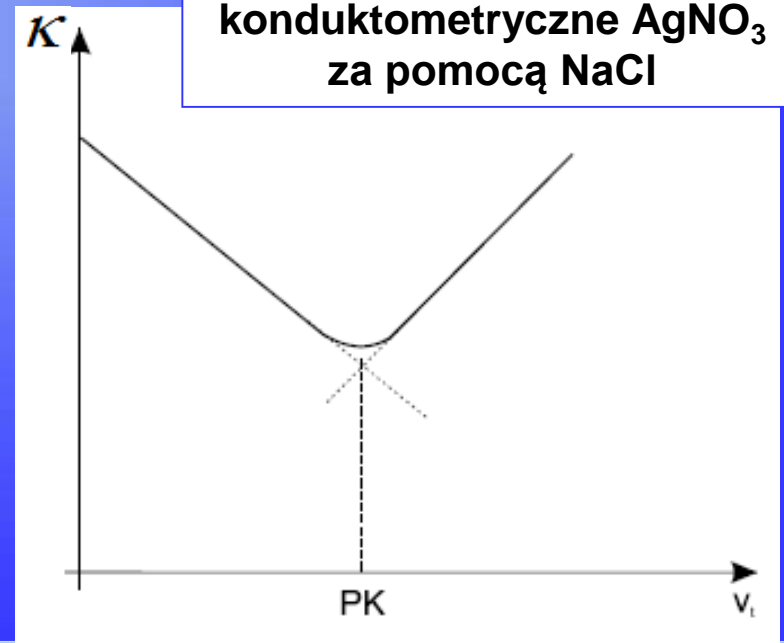
Miareczkowanie konduktometryczne



Typowe wykresy miareczkowań konduktometrycznych:

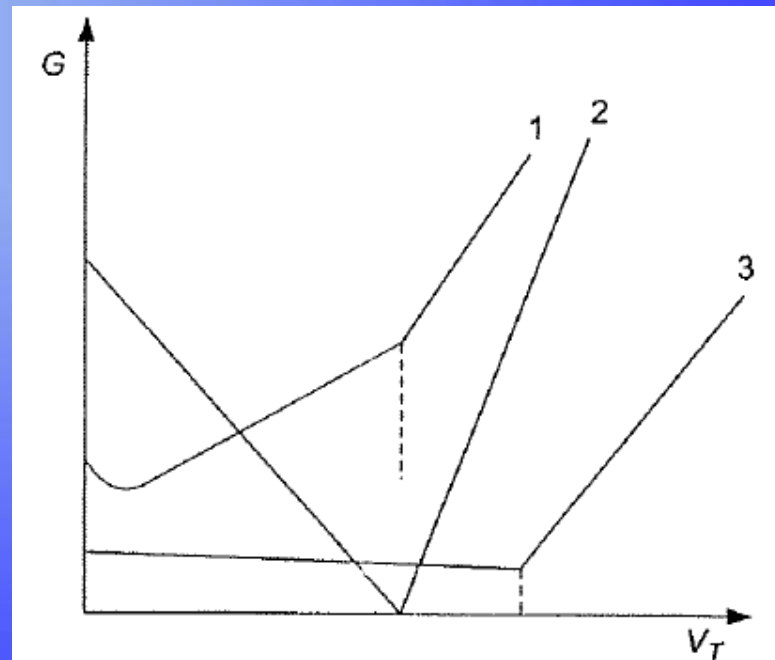
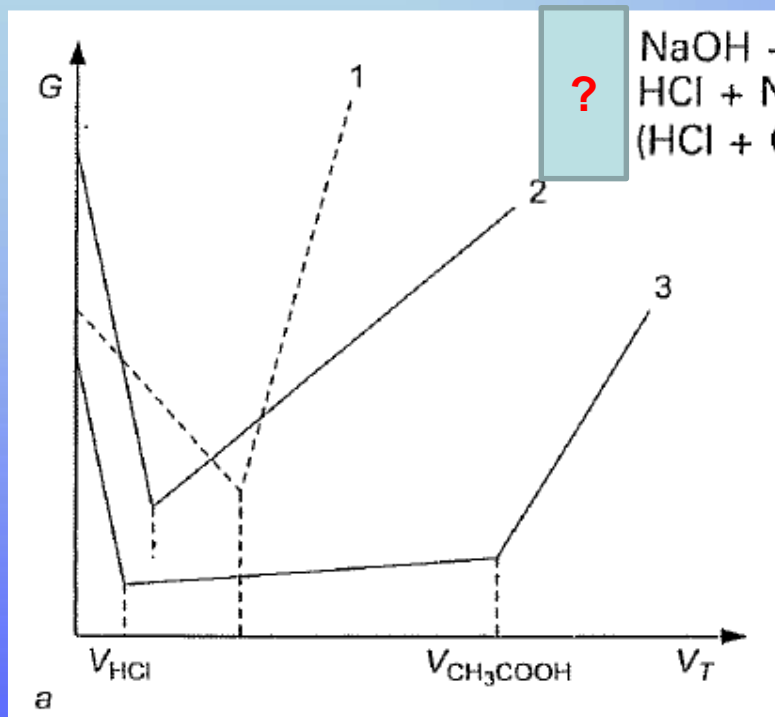
- 1 - miareczkowanie HCl roztworem NaOH
- 2 - miareczkowanie CH_3COOH roztworem NaOH
- 3 - miareczkowanie mieszaniny HCl i CH_3COOH roztworem NaOH
- 4 - miareczkowanie roztworu AgNO_3 za pomocą KI

Miareczkowanie konduktometryczne AgNO_3 za pomocą NaCl



Zastosowania pomiarów przewodnictwa roztworów elektrolitów

Przypisać opisy do krzywych miareczkowania konduktometrycznego



?

słabego kwasu mocną zasadą lub słabej zasady mocnym kwasem
Ba(OH)₂ + H₂SO₄
NH₄Cl + NaOH.

Miareczkowanie konduktometryczne: przykład

