Elektrochemia - Wykład 3, slajd 19 - wyjaśnienia

Tu założenie obliczeń jest takie, że graniczna przewodność molowa (Λ_0) danego elektrolitu jest sumą granicznych przewodności molowych poszczególnych jonów (λ_0).

Komentarz:

> Λ_0 dotyczy przewodności molowej w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (praktycznie bliskie zeru), czyli wtedy gdy jony są tylko w formie pojedynczej i mają możliwość poruszania się ze swoją maksymalną ruchliwością. Szanse na „spotkanie" dwóch jonów w przestrzeni są znikome i utworzenie pary jonowej jest wówczas niemożliwe. Λ_0 jest wartością wyznaczaną eksperymentalnie na podstawie serii pomiarów przewodności (termostatowanych, bardzo dokładnie wykonanych) roztworów o niskich stężeniach badanego układu np. soli, kwasu lub zasady.
>
> UWAGA: stężenia muszą być dokładnie znane.
>
> Z wykresu na slajdzie 21. (po prawej stronie) widać, że dla niskich stężeń, zależność Λ_0 od $\sqrt{c}$ (pierwiastek ze stężenia) wykazuje przebieg liniowy. Dzięki temu z uzyskanych pomiarów można metodą ekstrapolacji znaleźć punkt przecięcia tej prostej z osią y. W tym punkcie możemy odczytać wartość Λ_0.

Czyli jeśli mamy kwas H_2SO_4, którego Λ_0 wynosi 860 $S \cdot cm^2/mol$, to znaczy że w tej wartości zawarta jest suma granicznych przewodności molowych poszczególnych jonów:

Piszemy równanie dysocjacji tego kwasu:
$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ stąd wiemy, że powinniśmy policzyć trzy jony
$\Lambda_0(H_2SO_4) = 2 \cdot \lambda_0(H^+) + \lambda_0(SO_4^{2-})$
I podobnie postępujemy dla poszczególnych substancji jonowych, pamiętając że wartości λ_0 są charakterystyczne i różne dla różnych jonów. Dla takich samych jonów te wartości będą takie same.

Zadanie na slajdzie 19. dotyczy sytuacji, w której chcemy dowiedzieć się jaka może być graniczna przewodność molowa pewnego układu, którego danych nie mamy (albo np. nie możemy go zmierzyć, bo go nie mamy w laboratorium, więc nie możemy zrobić roztworów).
Gdy dane są układy:
$\Lambda_0 (H_2SO_4) = 860\ S \cdot cm^2/mol$
$\Lambda_0 (Na_2SO_4) = 260\ S \cdot cm^2/mol$
$\Lambda_0 (NaCl) = 126\ S \cdot cm^2/mol$
To z tego możemy policzyć jaka będzie graniczna przewodność molowa HCl. W tym celu musimy rozłożyć graniczne przewodności molowe wszystkich składników, które mamy i wykonać odpowiednie działania arytmetyczne:
$\Lambda_0(H_2SO_4) = 2 \cdot \lambda_0(H^+) + \lambda_0(SO_4^{2-})$
$\Lambda_0(Na_2SO_4) = 2 \cdot \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(SO_4^{2-})$
$\Lambda_0(NaCl) = \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(Cl^-)$
Coś, czego nie znamy ma następującą postać:
$\Lambda_0(HCl) = \lambda_0(H^+) + \lambda_0(Cl^-)$
I. Z H_2SO_4 musimy odjąć jon SO_4^{2-}. Jak to zrobić? Odejmujemy jony pochodzące z Na_2SO_4:
$2 \cdot \lambda_0(H^+) + \lambda_0(SO_4^{2-}) - (2 \cdot \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(SO_4^{2-})) = 2 \cdot \lambda_0(H^+) - 2 \cdot \lambda_0(Na^+)$

II. Zostały „na minusie” dwa jony Na^+, których w HCl nie ma, więc je musimy dodać. Możemy to zrobić z soli NaCl (uwaga, potrzebujemy dwóch NaCl, żeby mieć dwa jony Na^+):
$2\cdot\lambda_0(H^+) - 2\cdot\lambda_0(Na^+) + 2\cdot\lambda_0(Na^+) + 2\cdot\lambda_0(Cl^-) = 2\cdot\lambda_0(H^+) + 2\cdot\lambda_0(Cl^-)$
III. Wystarczy zatem ostateczną wartość podzielić na 2:
$(2\cdot\lambda_0(H^+) + 2\cdot\lambda_0(Cl^-))/2 = \lambda_0(H^+) + \lambda_0(Cl^-)$

Zobaczmy jak obliczenia wyglądały na liczbach:
860 – 260 = 600 (z pierwszego etapu)
600 + 2*126 = 852 (z drugiego etapu)
852/2 = 426 (z trzeciego etapu)

Można to zadanie zrobić tak, jak na slajdzie, czyli zacząć od etapu III. w przypadku H_2SO_4 i podzielić tą wartość na 2 (bo wiemy, że potrzebujemy jednego jonu H^+):
$(2\cdot\lambda_0(H^+) + \lambda_0(SO_4^{2-}))/2 = \lambda_0(H^+) + 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-})$
I to samo zrobić z Na_2SO_4:
$(2\cdot\lambda_0(Na^+) + \lambda_0(SO_4^{2-})/2 = \lambda_0(Na^+) + 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-})$
NaCl pozostawić bez zmian.
Wtedy:
$\lambda_0(H^+) + 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-}) - (\lambda_0(Na^+) + 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-})) + \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(Cl^-)$ da ostateczny wynik:
$\lambda_0(H^+) + 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-}) - \lambda_0(Na^+) - 0{,}5\ \lambda_0(SO_4^{2-}) + \lambda_0(Na^+) + \lambda_0(Cl^-)$ a po uproszczeniu:
$\lambda_0(H^+) + \lambda_0(Cl^-)$
Obliczenia wyglądają wtedy następująco:
860/2 = 430
260/2 = 130
430 – 130 + 126 = 426
Czyli graniczna przewodność molowa HCl będzie wynosiła 426 $S\cdot cm^2/mol$

Jedna i druga metoda dochodzą do tego samego rozwiązania i obie należy uznać za prawidłowe.

Proszę spróbować rozwiązać następujący przypadek, postępując analogicznie:
$\Lambda_0(H_2SO_4) = 860\ S\cdot cm^2/mol$
$\Lambda_0(CaSO_4) = 279\ S\cdot cm^2/mol$
$\Lambda_0(HCl) = 426\ S\cdot cm^2/mol$
Oblicz graniczną przewodność molową $CaCl_2$. **Odp. 271 $S\cdot cm^2/mol$**