

Przewodnictwo jonów

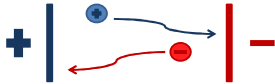
Elektrolit-elektroda

- Fazy, na brzegu których elektrolit wymienia elektrony (utleniając lub redukując jony/do jonów) nazywamy **elektrodami** (najczęściej są to ciała stałe).
- Przewodzenie prądu wynika z ruchu jonów - konkretnie z przeniesienia elektronu na granicy faz, elektroda-elektrolit, ruchu jonu w elektrolicie do drugiego „brzegu” (drugiej elektrody) i ponownego przeniesienia ładunku (elektronu) na granicy elektroda-elektrolit.



Pole elektryczne

- W elektrolicie jony mogą poruszać się (jeśli nie jest specjalnie mieszany i bez przepływu prądu) w wyniku dyfuzji własnej lub konwekcji.
- W polu elektrycznym ruch ten ma określony kierunek – kationy (+) ruszają się w kierunku elektrody ujemnej (-), aniony (-) w kierunku elektrody dodatniej (+). Nazywamy to **migracją**.



Migracja

Ruch w polu elektrycznym teoretycznie powinien być jednostajnie przyspieszony, jednak w pewnym momencie przyspieszenie jest ograniczone siłą tarcia (istnieje ona też na poziomie cząsteczkowym). To ona decyduje o maksymalnej prędkości jonu (w danym rozpuszczalniku, danym potencjale elektrycznym oraz w danej temperaturze), która nazywa się **ruchliwością jonów (u)**, mierzona w $m^2/(s \cdot V)$ [(m/s)/(V/m)].

Ruchliwość jonów

- Ruchliwość jonu przekłada się na maksymalną prędkość jonu, która dla równowagi decyduje o maksymalnym prądzie, który może przepłynąć przez dany elektrolit.
- Dla roztworu elektrolitu takiego jak NaCl (dysocjujący całkowicie, ilość anionów do kationów 1:1, oba jony mają ładunek pojedynczy) mamy:

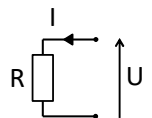
$$I = e \cdot A \cdot E \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$$

$$[A \cdot s \cdot m^2 \cdot V \cdot m^{-1} \cdot m^{-3} \cdot m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1} = A \cdot m^{2-1-3+2} = A]$$

natężenie = ładunek elementarny · powierzchnia przekroju pola ·
 natężenie pola elektrycznego · (ilość jonów · ruchliwość jonu)
 ładunek elementarny to $1,602 \cdot 10^{-19} C$ [C = A·s]

Natężenie prądu a przewodność

- I prawo Ohma: $I = U/R$ ($I = E \cdot L/R$)
- II prawo Ohma: $R = L/(\kappa \cdot A)$



Podstawiając II do I wychodzi: $I = \kappa \cdot E \cdot A$
 Gdzie κ oznacza **przewodność elektrolitu**.

Podstawiając powyższy wzór do:
 $I = e \cdot A \cdot E \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$ otrzymujemy:

$$\kappa = e \cdot (N_+ \cdot u_+ + N_- \cdot u_-)$$

(e – stała – ładunek elementarny)

Wniosek: przewodność jonowa zależy od ruchliwości i ilości jonów.

Przewodność

- **Przewodność właściwa** jest to parametr materiału (np. roztworu, metalu), liczona w Siemensach na centymetr (S/cm). Samo przewodnictwo to parametr konkretnej próbki o ustalonych wymiarach. Przewodność to odwrotność oporu.
- Aby przeliczyć zmierzone przewodnictwo (albo opór) próbki na przewodnictwo właściwe materiału, trzeba uwzględnić wymiary celi pomiarowej zawartych w tzw. **stałej naczynka**. Ze względu na często skomplikowany kształt celi pomiarowej stosuje się stałą naczynka kalibrowaną na roztworze o znanej przewodności, np. 0,01 M roztworze KCl.

7

Przewodność

Oblicz przewodność właściwą roztworu X gdzie opór to $R = 50 \text{ Ohm}$ a stała naczynka to $k = 0,5 \text{ cm}^{-1}$:

$$\kappa = k/R = 0,5 / 50 = 0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} = 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} \quad [\text{Ohm} = \text{S}^{-1}]$$

Oblicz przewodność właściwą roztworu Y gdzie opór to $R = 20 \text{ Ohm}$ a stała naczynka to $k = 0,1 \text{ cm}^{-1}$:

$$\kappa = k/R = 0,1 / 20 = 0,005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} = 5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

8

Teoria a praktyka - czystość

Jeden jon i wokół same cząsteczki rozpuszczalnika to przypadek teoretyczny. W praktyce nie da się uzyskać tak czystego roztworu – zawsze będą zanieczyszczenia jonowe lub inne na poziomie przynajmniej rzędu 1 ppm, co oznacza nadal miliardy milionów atomów/cząsteczek/jonów.

Bardzo czyste substancje do zastosowań medycznych lub ultra-czyste do badań specjalistycznych mają czystość 99,9999%, czyli właśnie zanieczyszczenia są rzędu 1 ppm. Większość substancji „czystych” w naszym otoczeniu nie ma nawet 99% czystości (woda, paliwa...), ale to zwykle i tak wystarcza do „normalnych” zastosowań.

9

Czystość/dokładność c.d.

Koszt wytworzenia jednostki związku o danej czystości, bez względu na koszt bazowy (surowiec), rośnie o mniej więcej rząd wielkości na każdy rząd wielkości wymaganej czystości.

Podobnie jest ze sprzętem do mierzenia lub sprzętem wytwórczym – za każdy rząd wielkości precyzji pomiaru lub czystości produkcji mniej więcej koszt rośnie o rząd wielkości. Przykładem może być waga.

Waga łazienkowa/kuchenna ($d=100\text{-}10\text{g}$) – kilkadziesiąt zł

Waga techniczna ($d=0,1\text{g}\text{-}0,01\text{g}$) – kilkaset zł

Waga analityczna ($d=1\text{mg}$) – kilka tysięcy zł

Waga analityczna ($d=0,1\text{mg}\text{-}0,01\text{mg}$) – kilkanaście-kilkadziesiąt tysięcy zł

Mikrowaga ($d=1\mu\text{g}\text{-}0,1\mu\text{g}$) – sto-kilkaset tysięcy zł

10

Przewodność molowa – przypomnienie

- Jeśli w objętości czystego rozpuszczalnika pojawi się jeden jon, to będzie on oddziaływał tylko z rozpuszczalnikiem i będzie miał dowolność ruchu w dowolnym kierunku;
- Gdy pojawi się przeciwjon, jest szansa utworzenia par jonowych i spowolnienia ruchu jonów (zatrzymania na czas trwania pary jonowej). Następnie rozejdą się a po ponownym spotkaniu znów stworzą parę. Para jonowa nie ma ładunku („0”) i nie porusza się w polu elektrycznym. Utworzenie jej choćby na chwilę statystycznie zmniejsza prędkość każdego z jonów.
- Im więcej jest jonów w roztworze, tym większa szansa, że spotkają inne i zostaną zwolnione.

11

Przewodność molowa

- Przewodnictwo (i ruchliwość) jonu w przeliczeniu na stężenie nosi nazwę **przewodności molowej**:

$$\Lambda = \kappa / c$$

$$\Lambda = 1000 \cdot \kappa / c \quad (1000 \text{ z przeliczenia } \text{dm}^3 \text{ na } \text{cm}^3)$$

- Jest ona największa dla nieskończonego małego stężenia (Λ_0 - **graniczna przewodność molowa**). Gdy jon nie ma żadnych „przeszkód”, porusza się najszybciej – wraz z dodawaniem kolejnych jonów ruchliwość (a więc i przewodność molowa, bo stężenie rośnie) względnie spada. Nie zmienia to faktu, że wraz ze wzrostem stężenia przewodność jonowa rośnie (przewodność molowa spada nieliniowo ze stężeniem).

12

Przewodność molowa

Oblicz przewodność molową roztworu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, który ma przewodnictwo właściwe 1 mS/cm :

$$\Lambda = 0,001 \cdot 1000 / 0,01 = 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$$
$$[\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3} / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} = \text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}]$$

Oblicz przewodność molową roztworu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, który ma przewodnictwo właściwe 5 mS/cm :

$$\Lambda = 0,005 \cdot 1000 / 0,1 = 50 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$$

13

Przewodność molowa jonów

- Jak dotychczas łatwo było zauważyć, przewodność jonowa składa się z przewodności poszczególnych rodzajów jonów (tak samo działa to przy większej ilości jonów):

$$\Lambda = F \cdot u_+ + F \cdot u_- \quad \lambda_i = z_i \cdot F \cdot u_i \quad (z - \text{ładunek jonu})$$
$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Dzięki temu równaniu można wyznaczać ruchliwość jonów, co inaczej byłoby niemożliwe, np. mierząc przewodność NaCl, KBr i KCl można wyznaczyć **przewodność molową jonów** Cl^- , Br^- , Na^+ i K^+ , ale również ustalić bez pomiaru przewodność NaBr (oczywiście dla danej temperatury, rozpuszczalnika i stężenia; niestety działa to dobrze tylko dla stężeń nieskończenie małych).

15

Przewodność molowa

W rzeczywistości przewodność molowa jest opisywana bardzo skomplikowanymi wieloparametrowymi równaniami, zwykle wyznaczanymi eksperymentalnie ze względu na złożoność efektów związanych z przewodnictwem. Oparte są one na teorii Debye'a-Hückla, która jako pierwsza uwzględniała istnienie warstwy solwatacyjnej wokół jonu. Przewodnictwo zaś wymaga uwzględnienia faktu, że w polu elektrycznym jon porusza się wbrew rozpuszczalnikowi. Cząsteczki rozpuszczalnika, które nie solwatuja jonu (te w głębi rozpuszczalnika) nie poruszają się w polu elektrycznym.

17

Przewodność molowa

- Jeśli aniony do kationów są 1:1 (zakładając, że ładunki są +1 i -1) to w danej objętości ilość jonów jest równa (inaczej tylko suma ich ładunków jest równa):

$$N_+ = N_- = c \cdot N_A \quad (\text{stężenie} \cdot \text{liczba Avogadra})$$

ilość jonów na dm^3 : $[\text{dm}^{-3} = \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}]$

- Stała Faradaya to ładunek w jednym molu jonów: $F = e \cdot N_A \approx 96500 \text{ C/mol}$ ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

- Ze wzoru $\kappa = e \cdot (N_+ u_+ + N_- u_-)$ wyprowadzamy:

$$\kappa = e \cdot (c \cdot N_A \cdot u_+ + c \cdot N_A \cdot u_-) = e \cdot c \cdot N_A \cdot (u_+ + u_-)$$
$$\kappa = F \cdot c \cdot (u_+ + u_-)$$

- Po podstawieniu do $\Lambda = \kappa / c$ otrzymujemy:

$$\Lambda = F \cdot (u_+ + u_-)$$

14

Przewodność molowa

Zależność przewodności molowej mocnego elektrolitu od stężenia jest liniowa (dla niskich stężeń) i jest opisywana (empirycznym) równaniem Kohlrauscha:

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \cdot c^{1/2}$$

gdzie a to stała eksperymentalnie wyznaczana dla danego elektrolitu w danej temperaturze;

c to stężenie;

Λ_0 to przewodnictwo molowe graniczne.

Zależność przewodności molowej słabego elektrolitu (czyli w praktyce elektrolitów do nowoczesnych ogniw) od stężenia nie jest liniowa.

16

Przewodność molowa

Dodatkowo w otoczeniu jonu migrującego w kierunku elektrody znajdują się inne jony, które zmierzają w tym samym lub przeciwnym kierunku. Zgodnie z teorią D-H wpływ innych jonów ma konkretny udział w „zwalnianiu” jonu. Wpływ ten natomiast można wyliczyć uwzględniając różne parametry, wliczając w to m.in. średni promień sfery wokół danego jonu, w którym znajdują się jony o sumarycznym ładunku odwrotnym do rozpatrywanego jonu (tzw. atmosfera jonowa).

18

Przewodność molowa

Pośrednim obliczeniowym skutkiem istnienia takiej sfery oddziaływań jest parametr siły jonowej i parametru A (w równaniu na współczynnik aktywności). Oczywiście sfera ta zależy od stężenia. Oprócz tego w skład równań wchodzi też lepkość i stała dielektryczna rozpuszczalnika.

Równaniem najlepiej oddającym zależność przewodnictwa od stężenia, opierającym się na teorii (nie empirycznym) a jednocześnie nie nadmiernie skomplikowanym jest równanie Fuossa-Onsagera.

19

Przewodność molowa

Równanie Fuossa-Onsagera:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \cdot c^{1/2} + E \cdot c \cdot \log(c) + J \cdot c$$

gdzie: Λ – przewodnictwo molowe;

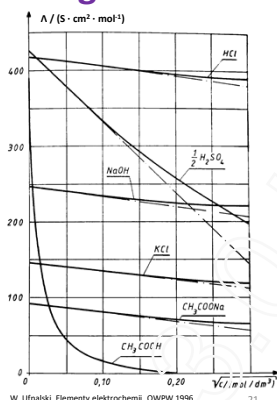
Λ_0 – przewodnictwo molowe graniczne;

S, E i J – stałe zależne od przenikalności elektrycznej, lepkości, temperatury, przewodności molowej granicznej, średnicy jonów i innych.

20

Przewodność molowa graniczna

Przewodność molową w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (przewodność molowa graniczna) można wyznaczyć poprzez ekstrapolację regresji wartości przewodności z bardzo rozcieńczonych roztworów do zera (dla słabych elektrolitów będzie to regresja nieliniowa, np. z równania Fuossa-Onsagera):



W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, OWPW 1996 21

Przewodność molowa jonów

Wyznaczyć przewodność molową HCl w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu (Λ_0), wiedząc, że:

$$\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 860 \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 260 \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{NaCl}) = 126 \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-) - \lambda_0(\text{Na}^+) - 0,5\lambda_0(\text{SO}_4^{2-}) + \lambda_0(\text{H}^+) + 0,5\lambda_0(\text{SO}_4^{2-})$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \Lambda_0(\text{NaCl}) - 0,5\Lambda_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 0,5\Lambda_0(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = 126 - 260/2 + 860/2 = 426 \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

22

Przewodność molowa jonów

Przewodność molową jonów można np. zastosować do potwierdzenia iloczynu stężeń jonów wody (pochodzących z autodysocjacji) ($[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$) (wszystkie dane w 25°C):

$$\Lambda_0(\text{H}^+\text{OH}^-) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{OH}^-) = 548 \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

Przewodność wody: $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$

Stężenie wody w wodzie (!): $55,3 \text{ mol/dm}^3$

$$\Lambda = \kappa/c = 1,048 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^2/\text{mol}$$

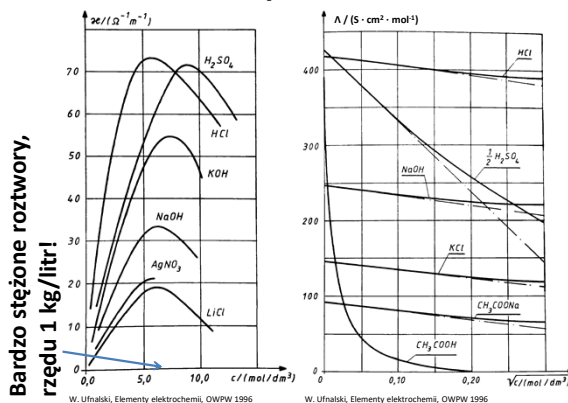
Stopień dysocjacji wody: $\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 1,91 \cdot 10^{-9}$

Stężenie jonu (H^+ jak i OH^-) to: $\alpha \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,056 \cdot 10^{-7}$

Zatem iloczyn stężeń: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,11 \cdot 10^{-14}$

23

Przewodność a przewodność molowa



W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, OWPW 1996

W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, OWPW 1996

24

Asocjacje jonowe

Aby wyjaśnić, skąd biorą się spadki w przewodnictwie a następnie (dla słabych elektrolitów) niewielkie wzrosty przy wzrastającym stężeniu, powstała teoria tworzenia asocjatów, tzw. formalizm Fuossa-Krausa. Współcześnie stworzono model, który korzysta z tej teorii i umożliwia obliczenie/oszacowanie udziałów (w % wszystkich jonów) jonów, par jonowych i tripletów w elektrolicie.

25

Formalizm Fuossa-Krausa

$$K_I = \frac{1-\alpha_I}{\alpha_I^2 c} \quad K_T = \frac{\alpha_T}{\alpha_I c (1-\alpha_I - 3\alpha_T)}$$

Co po przekształceniu daje nam

$$\alpha_I = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_I c}}{2K_I c} \quad \alpha_T = \frac{K_T \alpha_I (1 - \alpha_I) c}{1 + 3K_T \alpha_I c}$$

$$\alpha_P = 1 - \alpha_I - 3\alpha_T$$

gdzie α to udział danego składnika w sumie wszystkich jonów.

Całkowite przewodnictwo molowe to natomiast:

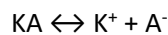
$$\Lambda = \alpha_I \Lambda_0^I + \alpha_T \Lambda_0^T$$

a dla odpowiednio małych wartości α_I i α_T (rozcieńczenie nieskończenie duże) to równanie można podstawić wzorami na α_I i α_T uzyskując:

27

Formalizm Fuossa-Krausa

Normalnie dysocjacja to (K – kation, A – anion):



Formalnie, aby powstały triplety, potrzebne jest więcej cząsteczek elektrolitu. Formalny zapis tego może wyglądać np. tak:



Stałymi tych równowag są odpowiednio K_I i K_T . (I – jony, P – pary jonowe, T – triplety)

26

Formalizm Fuossa-Krausa

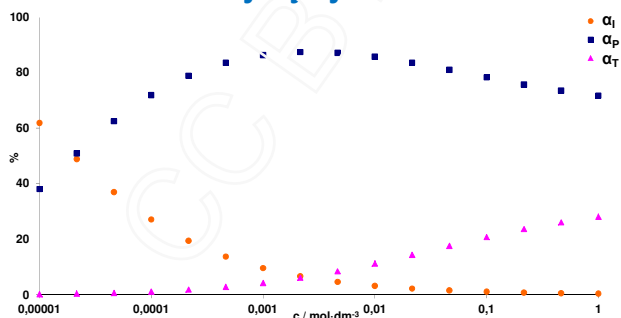
$$\Lambda \sqrt{c} = \frac{\Lambda_0^I}{\sqrt{K_I}} + \frac{\Lambda_0^T K_T c}{\sqrt{K_I}}$$

Równanie to dla bardzo małych stężeń w układzie $\Lambda c^{1/2} = f(c)$ powinno dawać linię prostą ($y = ax + b$, czyli $\Lambda \sqrt{c} = \frac{\Lambda_0^I}{\sqrt{K_I}} + \frac{\Lambda_0^T K_T c}{\sqrt{K_I}}$)

Z regresji liniowej można otrzymać współczynniki a i b . Przewodnictwo molowe graniczne można uzyskać np. z równania Fuossa-Onsagera. Λ_0^T to 2/3 wartości Λ_0^I . Można więc wyliczyć K_I i K_T , z których to można wyliczyć udziały jonów, par jonowych i tripletów (α_I , α_P i α_T).

28

Asocjacje jonowe



29