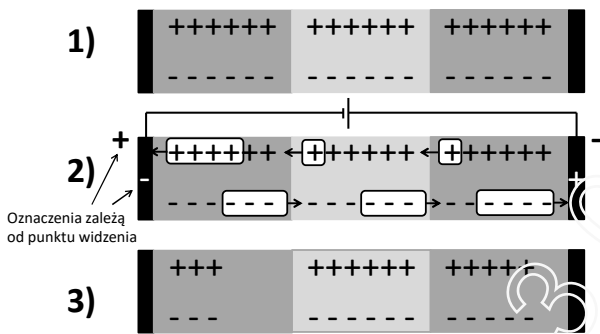


Dyfuzja w roztworach

Liczby przenoszenia

- Jeśli mamy tylko + i - i np. $t_+ = 0,25$ i $t_- = 0,75$



Liczby przenoszenia

Metoda Bruce'a-Vincenta bazuje na definicji liczby przenoszenia: $t_i = Q_i/Q$, przy czym $Q = I \cdot T$ (prąd-czas), więc w danym momencie $t_i = I_i/I$ (zakładając, że możemy zmierzyć prąd tylko od jednego jonu na raz).

Taka sytuacja ma miejsce, gdy odpowiednio długo będziemy polaryzować próbkę. Jeśli elektrody nie przyjmują ani nie produkują jednego jonu (są blokujące wobec anionu), natomiast przyjmują/produkują drugi jon (odwracalne wobec kationu litu), wówczas po utworzeniu stabilnego gradientu stężenia płynąłby jedynie prąd wynikający z ruchu kationów litu. Liczbę przenoszenia można wtedy wyliczyć ze stosunku prądu w stanie ustabilizowanym do prądu początkowego: $t_+ = I_s/I_0$

Liczby przenoszenia

- W rzeczywistych pomiarach przewodności (nie tak jak w rozważaniach przy okazji rozcieńczeń nieskończenie dużych) nie da się wyznaczyć udziału jonów w przewodnictwie (różne jony mają różną zależność zmian przewodnictwa od stężenia). By uzyskać przewodność (molową) jonu i, trzeba zmierzyć liczbę przenoszenia (t_i) tego jonu.
- Jeśli przez elektrolit przeniesiono ładunek Q , to liczba przenoszenia jonu i jest równa: $t_i = Q_i/Q$, czyli udział ładunku przeniesionego przez dany jon w całym przeniesionym ładunku: $t_+ = \lambda_+/ \Lambda$

Liczby przenoszenia

Powyższy schemat jest wykorzystywany w metodzie Hittorfa do pomiaru liczb przenoszenia. W metodzie tej używa się celi złożonej z trzech baniek z możliwością odcięcia ich od siebie przy zachowanej szczelności. Po przepuszczeniu znanego ładunku przez elektrolit rozdziela się banieki i waży je – różnica w masie pozwala na oszacowanie liczb przenoszenia.

Niestety metoda Hittorfa i jej modyfikacje nie pozwalają na badanie elektrolitów do ogniw Li-ion, gdyż wymagana jest do nich elektroda litowa podatna na wilgoć i powietrze.

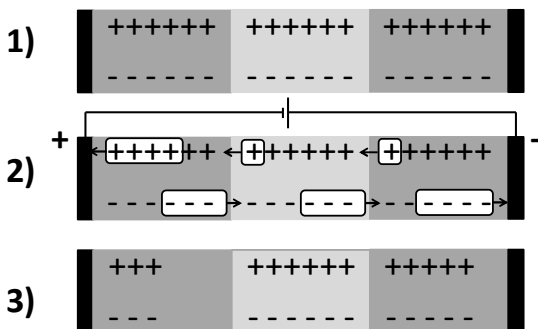
Liczby przenoszenia

Szybko jednak się okazało, że w trakcie pracy elektrody (zwłaszcza tak reaktywne jak metaliczny lit) zmieniają swoje właściwości (opór na powierzchni). Stąd, aby obliczyć rzeczywistą liczbę przenoszenia, trzeba uwzględnić zmianę prądu wynikającą ze zmiany oporu elektrod a nie jedynie z zanikania ruchu anionów. Wówczas wzór to:

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_s I_s)}$$

gdzie: I – prąd; R – opór warstwy międzyfazowej; ΔV – napięcie polaryzacji; s – w stanie stacjonarym; 0 – na początku/przed polaryzacją.

Liczby przenoszenia



7

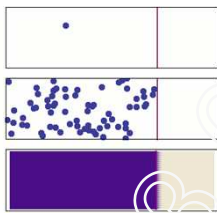
Dyfuzja

- Jak widać, w pewnym momencie może zabraknąć jonów po jednej stronie. Nawet jeśli jony pojawiają się po jednej stronie (elektroda „produkuje” nowe), to i tak może do tego dojść. Co wtedy?
- Dojdzie do spadku natężenia prądu.
- Zabraknie obu rodzajów jonów przy elektrodzie. Po drugiej stronie ogniwa produkowane są wciąż nowe jony. Stężenie będzie więc wciąż próbowało się wyrównać. Utworzy się gradient stężenia.
- Gdy zwiększanie napięcia między elektrodami nie powoduje dalszego wzrostu prądu, to znaczy, że został osiągnięty graniczny prąd dyfuzyjny. Ma to zarówno wiele konsekwencji ale i zastosowań.

8

Dyfuzja

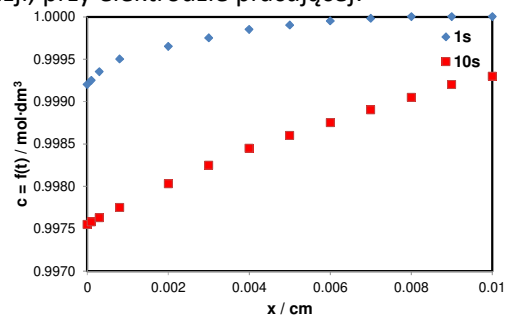
- Dyfuzja jest to zjawisko, w którym drobiny rozchodzą się w danej fazie aż do osiągnięcia równomiernego stężenia w całej dostępnej objętości fazy.
- Dyfuzja „napędzana” jest różnicą w stężeniu danej drobinie – im większa różnica, tym szybsza dyfuzja (wynika to z praw rządzących entropią).



9

Dyfuzja

Profil stężenia zmieniający się w czasie w wyniku dyfuzji, przy elektrodzie pracującej:



10

Dyfuzja

- Przepływ (J [mol/(cm²·s)]) jonów i jest równy iloczynowi ich prędkości i stężenia: $J_i = v_i \cdot c_i$
- Prędkość jonu jest proporcjonalna do gradientu potencjału chemicznego (μ_i), a więc jego pochodnej po odległości (x):

$$v_i = -K_i \cdot (d\mu_i/dx)$$
- Ponieważ potencjał chemiczny to

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (a_i \approx c_i)$$
 więc

$$v_i = -K_i \cdot R \cdot T \cdot (1/c_i \cdot dc_i/dx)$$
- Tak więc: $J_i = -K_i \cdot R \cdot T \cdot (dc_i/dx)$
 gdzie $D_i = K_i \cdot R \cdot T$ [cm²/s]
 więc $J_i = -D_i \cdot (dc_i/dx)$ (I prawo Ficka)

11

Dyfuzja

Siłą napędową dyfuzji jest gradient potencjału chemicznego a więc np. gradient stężenia:

$$-f_{dyf} = -RT/c_i \cdot (dc_i/dx)$$

więc: $(dc_i/dx) = -f_{dyf} \cdot c_i / (R \cdot T)$, co podstawiając do równania Ficka:

$$v_i \cdot c_i = -D_i \cdot (dc_i/dx) \rightarrow v_i = -f_{dyf} \cdot D_i / (R \cdot T)$$

Siła elektryczna to $f_{el} = z \cdot F \cdot E$,

więc prędkość w polu elektrycznym to

$$v_i = u_i \cdot E = f_{el} \cdot u_i / (z \cdot F)$$

12

Dyfuzja

Szybkość jonów w polu elektrycznym ($u_i/(z \cdot F)$) wynika z ruchliwości jonów, tak samo szybkość dyfuzji wynika ze współczynnika dyfuzji ($D_i/(R \cdot T)$).

W przypadku wyczerpania się jonów i utworzenia stabilnego gradientu stężenia, szybkości te będą sobie równe tak jak i siły dyfuzyjna i elektryczna:

$$u_i/(z \cdot F) = D_i/(R \cdot T), \text{ z czego można wyliczyć } D_i:$$

$$D_i = u_i \cdot k \cdot T / (z_i \cdot e) \quad (\text{stała Boltzmanna: } k = R/N_A, e = F/N_A) \\ (\text{równanie Einsteina})$$

ponieważ k i e są stałe, w związku z czym dyfuzja zależy od ruchliwości drobin (danego typu drobin) i temperatury.

13

Dyfuzja

Dyfuzję można również powiązać z przewodnictwem molowym. Przewodność molowa wynika z ruchliwości jonów (v – stechiometria soli – ile jonów danego typu jest w jednej cząsteczce):

$$\Lambda = \lambda_- + \lambda_+ = F \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + v_- \cdot |z_-| \cdot u_-)$$

Po powiązaniu z równaniem Einsteina:

$$D_i = u_i \cdot k \cdot T / (z_i \cdot e) = u_i \cdot R \cdot T / (z_i \cdot F)$$

$$u_i = D_i \cdot z_i \cdot F / (R \cdot T)$$

$$\Lambda = (v_+ \cdot z_+^2 \cdot D_+ + v_- \cdot |z_-|^2 \cdot D_-) \cdot F^2 / (R \cdot T)$$

(równanie Nernsta-Einsteina)

14

Lepkość

Ze wzoru na siłę tarcia lepkiego (wobec kulki w cieczy) można uzyskać informację, jak mocno „hamuje” drobinę lepkość: $f_{lep} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot v_i$ (równanie Stokesa). Jest to równoważone przez siłę elektryczną (maksymalna prędkość jest wynikiem działania tarcia): $f_{el} = v_i \cdot z \cdot F / u_i$

Stąd można wyliczyć wzór na ruchliwość, a także i wzór wiążący dyfuzję z lepkością (η):

$$u_i = e \cdot z_i / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i) \quad (r_i - \text{promień drobin})$$

$$D_i = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i) \quad (\text{równanie Stokesa-Einsteina}) \\ (\text{po powiązaniu z równaniem Einsteina})$$

15

Lepkość

Ponieważ $u_i = e \cdot z_i / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i)$

$$\text{i} \quad \lambda_i = z_i \cdot F \cdot u_i \rightarrow u_i = \lambda_i / (z_i \cdot F)$$

więc $\Lambda_0 \cdot \eta = e \cdot F \cdot (z_+ + |z_-|) / (6 \cdot \pi \cdot (r_+ + r_-)) = const$

dla danej soli. Iloczyn $\Lambda_0 \cdot \eta = const$ nazywany jest **iloczynem Waldena**. Jest on całkowicie spełniony (jak widać ze wzoru) tylko dla niskich stężeń i słabo solwataowanych jonów. Wyznacza jednak ogólną zasadę, że wraz ze wzrostem lepkości spada przewodnictwo i odwrotnie. Ta ogólna tendencja (choć niekoniecznie liniowo spełniana jak w iloczynie Waldena) spełniana jest przez większość roztworów elektrolitów (poza najbardziej stężonymi).

16

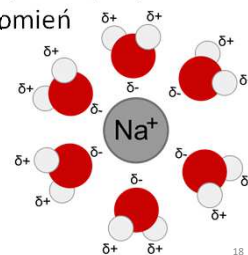
Lepkość

- Ponieważ ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości, więc i przewodność (także molowa) jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości.
- Lepkość jest odwrotnie zależna od temperatury (gdy temperatura rośnie, lepkość spada). Przewodność jest wprost proporcjonalna do temperatury (gdy temperatura rośnie, przewodność rośnie).

17

Solvatacja jonów

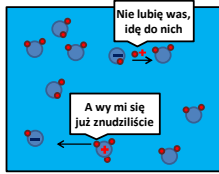
Obecność promienia drobin we wzorze np. na dyfuzję (przy znanej lepkości) można użyć do zmierzenia stopnia hydratacji (solvatacji). Ponieważ promienie jonów są znane, to jeśli z obliczeń wynika większy promień jonu to jest on większy o cząsteczki rozpuszczalnika. Ponieważ ich wielkość również jest znana, można więc ocenić ilość cząsteczek otaczających jon.



18

Autodysocjacja wody

- Woda jako związek o budowie jonowej również dysocjuje – nazywamy to autodysocjacja wody.



- Ze względu na to, że wszystkie cząsteczki wody mają takie same właściwości, w związku z tym przyciągają się z taką samą siłą. Jednak ponieważ budowa jest jonowa, to statystycznie jedna na ok. 10 milionów cząsteczek ($1/10000000 = 10^{-7}$) jest rozrywana przez sąsiadki na proton i grupę OH^- , przy czym proton momentalnie przyciągnięty jest przez inną cząsteczkę wody (solvatacja) by utworzyć jon H_3O^+ .

19

Autodysocjacja wody

- Cząsteczki OH^- i H_3O^+ w przypadku braku obecności innych jonów szybko jednak wiążą się z powrotem (lub zabierają przeciwny jon z innej cząsteczki by samemu stać się obojętną), tak że równowaga ta jest dynamiczna. W każdym jednak momencie, w czystej wodzie jakaś jedna cząsteczka na 10 milionów jest rozerwana na jony.
- Zatem czysta woda również posiada jony. Ta ilość jest zbyt mała, żeby były zauważalne efekty w postaci przewodnictwa lub zmian temperatur topnienia (to już jest uwzględnione w standardowych parametrach wody), natomiast może mieć wpływ na niektóre reakcje jonowe.

20

Autodysocjacja wody

- Równowaga ustalająca stałą ilość jonów OH^- i H_3O^+ (1:10 000 000) jest przesuwana w przypadku pojawienia się tych jonów z innych źródeł. Zawsze jednak tak, aby iloczyn ich stężeń był równy 10^{-14} (większa ilość jonów H_3O^+ szybciej odnajduje i zubożnia jony OH^- , ale nigdy nie znajdzie ich absolutnie wszystkich, gdyż woda na bieżąco autodysocjuje i pojawiają się kolejne jony H_3O^+).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

- Jeśli dodamy chlorowódz (HCl) do wody, to ilość OH^- w wodzie spada, np. 0,1M HCl przesunie równowagę na $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (10^{-1}) i $[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$

21

Autodysocjacja wody

- H_2O dysocjuje na H_3O^+ i OH^-
- H_3O^+ a nie H^+ , ponieważ w rzeczywistości H^+ jest solwatowany przez wodę tak szybko, że nie występuje samodzielnie (poniżej 10^{-9} s).
- OH^- nie dysocjuje na O^{2-} i H^+ , ponieważ już oderwanie protonu (samoczynne) jest rzadkie i trudne. Gdy oderwie się pierwszy proton, tlen jeszcze silniej „trzyma” ten wodór, który przy nim pozostał.

22

pH

- Równowaga autodysocjacji wody została wykorzystana do stworzenia skali **pH** – odczytny roztworu (czy jest kwaśny czy zasadowy).
- pH to inaczej $-\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+])$ [a konkretnie nawet $-\log_{10}(\text{a}_{\text{H}_3\text{O}^+})$], czyli 0,1 mol/dm³ to pH = 1, natomiast 0,001 mol/dm³ to pH = 3
- Na tej samej zasadzie można stworzyć skalę pOH ($-\log_{10}([\text{OH}^-])$), gdzie stężenie OH^- równe 1 mol/dm³ to pOH = 0 a 0,01 mol/dm³ to pOH = 2.
- pH+pOH = 14, więc dla pH = 12 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ natomiast $[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$
- Jakie pH da rozcieńczenie w nieskończoność kwasu? A zasady?

23

pH

0	Stężony kwas fluorowodorowy (HF_{aq}), kwas akumulatorowy
1	Rozcieńczony kwas chlorowodorowy (HCl_{aq}), ten sam kwas w stężeniu wytwarzanym w żołądku
2	Sok z cytryny, ocet, soki żołądkowe
3	Sok z grejpfruta, sok pomarańczowy, cola
4	Sok pomidorowy, kwaśny deszcz
5	Woda mineralna niegazowana, czarna kawa (bez dodatków), pot
6	Mocz, ślina, pot
7	Woda destylowana
8	Woda morska
9	Roztwór proszku do pieczenia
10	Solanka, woda ze słonych jezior/woda z Morza Martwego, środki na nadkwasotę żołądka
11	Rozcieńczony roztwór amoniaku
12	Woda z szarym mydłem
13	Wybielacz, środki czyszczące do kuchenek/piekarników
14	Środek do przetykania rur kanalizacyjnych

Lepiej mieć pecha, czy mieć pH 5,5?

24

Jakie jest pH czystej wody?

- Formalnie czysta woda ma $\text{pH} = 7$.
W rzeczywistości zmierzone precyzyjnie pH czystej wody mającej kontakt z powietrzem wykaże pH poniżej 6,5. W powietrzu znajduje się dwutlenek węgla (CO_2), którego nieco się rozpuszcza w wodzie, gdzie ulega reakcji
 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
Kwas węglowy natychmiast ulega dysocjacji
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
której produkt powoduje lekkie obniżenie pH.

25

Bufory

Jak wynika z powyższego, wartość pH jest bardzo wrażliwa na jakiegokolwiek zmiany warunków (stężenie CO_2 w powietrzu na przykład). Wiele procesów chemicznych (zachodzenie reakcji lub nie), biochemicznych i biotechnologicznych (rozwój lub metabolizm grzybów, glonów, bakterii) wymaga stabilnego pH. Aby utrzymać stabilne pH, używa się tzw. **buforów**.

Bufory są to roztwory o składzie tak dobranym, aby nie zmieniały swego pH nawet po umyślnym dodaniu kwasu, zasady (do pewnej granicy dodanego związku przynajmniej), w wyniku rozcieńczenia, itd.

26

Bufory

Aby stworzyć roztwór buforowy zwykle miesza się słaby kwas (HA) i jego sól z mocną zasadą (np. NaA). Wtedy tworzy się równowaga:

- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- $\text{NaA} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{A}^- \quad K_b = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{[\text{NaA}]}$

Przy czym K_a jest bardzo małe, a K_b bardzo duże.

- $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$
- Po zlogarytmowaniu:
 $\log[\text{H}^+] = \log(K_a) + \log[\text{HA}] - \log[\text{A}^-]$
 $-\log[\text{H}^+] = -\log(K_a) - \log[\text{HA}] + \log[\text{A}^-]$
 $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$

27

Bufory

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

Przy czym $[\text{A}^-]$ będzie wynikało ze stężenia soli (cząstkowo zdysocjowanej) a $[\text{HA}]$ będzie niemal równe stężeniu rozpuszczonego kwasu (gdyż jest on niemal niezdysojowany):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{c_{\text{sól}}}{c_{\text{kwas}}}\right)$$

pH utrzymywane przez bufor zależy więc od stałej kwasowości kwasu oraz stężeń soli i kwasu. Można więc tworzyć bufor o określonym pH.

Dodatkowo kwas będzie słabo dysocjował nawet w stosunku do swojego roztworu „samodzielnego”, gdyż $[\text{A}^-]$ z soli zmniejsza maksymalne $[\text{H}^+]$ pochodzących z dysocjacji kwasu: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

28

Bufory

- Bufory mogą mieć dowolne pH od ok. 2 do ok. 12:
Np.: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (3,6-5,6),
 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (4,8-8,0), $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (8,0-10,0)
- Mechanizm działania buforu jest następujący:
 - Dodanie kwasu powoduje reakcję z A^- a wysokie stężenie A^- powoduje, że całkowite pH prawie się nie zmienia.
 - Dodanie zasady powoduje reakcję zobojętnienia z $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ale ilość H^+ jest natychmiast odtwarzana przez dysocjację słabego kwasu, który pozostaje w dużym zapasie niezdysojowany.

29

Bufory

- Jak długo można dodawać kwas lub zasadę, aby pH buforu nie zmieniło się znacząco? Określa to **pojemność buforowa**:
$$\beta = \left| \frac{\Delta n_{\text{kwas/zas}}}{\Delta \text{pH}} \right|$$
- Pojemność buforowa jest największa gdy stężenie soli i kwasu są takie same oraz gdy $\text{pH} = \text{p}K_a$. Liczy się to ze wzoru:

$$\beta = 2,303 \cdot (c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}) \cdot K_a \cdot \frac{[\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

Np. bufor 0,5M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,5\text{M}$ CH_3COONa ($\text{pH} \approx 5$)
 $\beta \approx 0,57$, więc dodanie 0,06 mola kwasu lub zasady zmieni pH o ok. 0,1.

30