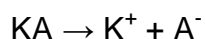


Zastosowanie formalizmu Fuossa-Krausa do szacowania asocjacji jonowej

dr inż. Leszek Niedzicki

Wstęp teoretyczny

Dysocjacja to proces, w którym substancja o właściwościach jonowych (sól kompleks, itd.) rozpada się na mniejsze części, takie jak jony (aniony, kationy) i/lub cząsteczki. Dla zwykłych elektrolitów binarnych (złożonych z jednego anionu i jednego kationu) oznacza to, że cząsteczka rozpada się na jeden anion (A^-) i jeden kation (K^+):



Część soli, która ulega dysocjacji (dysocjuje), można obliczyć na podstawie stałej dysocjacji (K_{dys}), która jest charakterystyczna dla każdego związku. Wiele soli, zwłaszcza tych zawierających anion mocnego kwasu lub kation mocnej zasady, dysocjuje prawie całkowicie – stopień dysocjacji (α) określa tę część soli, która zdysocjowała. W tym przypadku będziemy rozpatrywać tylko sole o $\alpha = 1$ (albo o α bardzo bliskim jedności).

Elektrolit to substancja, która się składa z jonów (anionów i kationów), w której rozpuszczalnik jedynie otacza i rozdziela jony.

Są dwa podstawowe rodzaje zachowania jonów, zależnie od rodzaju elektrolitu. Jeśli rozpuszczalnik jest polarny (posiada wysoką stałą dielektryczną – ϵ), tak jak woda ($\epsilon \approx 80$), albo niektóre rozpuszczalniki organiczne, wówczas jony są otoczone na tyle grubą warstwą cząsteczek elektrolitu, że oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy jonami są słabe i jony są dość trwałe w swoim stanie (odosobnieniu). W rozpuszczalniku o niskiej stałej dielektrycznej, jony oddziałują elektrostatycznie na siebie bardzo mocno i mogą zasocjować powtórnie (ale jest to zupełnie niezależne od stałej dysocjacji). Im łatwiej mogą zasocjować, tym większe asocjaty mogą powstać. Asocjaty mogą mieć ładunek obojętny, tak jak pary jonowe (KA^0) lub być naładowane. Ze względu na potrzebę stabilności, asocjaty nie mogą posiadać zbyt dużego ładunku. Zakłada się więc, że ładunek pojedynczy jest maksymalny (zarówno dodatni jak i ujemny). W przypadku zwykłych rozpuszczalników organicznych (o $\epsilon > 10$) zakłada się z całkiem dużą dokładnością, że asocjaty większe niż triplety (czyli złożone z trzech jonów - KA_2^- lub K_2A^+) nie występują. Zatem typowymi składnikami zwykłego elektrolitu będą jony, pary jonowe i triplety.

W przypadku chemicznych źródeł prądu, takich jak ogniwa do baterii (akumulatorów), gdzie elektrolity są częścią ogniwa, ważną właściwością elektrolitu jest niskie stężenie składników innych niż pojedyncze jony. Pary jonowe nie przewodzą, a zajmują miejsce wolnych jonów w elektrolicie. Pary jonowe są nieruchome w polu elektrycznym ze względu na ładunek obojętny, więc ich obecność zmniejsza maksymalny prąd (gęstość prądu) jaki można uzyskać w elektrolicie. Natomiast triplety nie tylko obniżają przewodnictwo (trzy jony niosą tylko jeden ładunek), ale także zmieniają kierunek transportu jonów. Na przykład w tripletach o ładunku ujemnym (KA_2^-) kationy poruszają się do anody, ciągnięte przez ładunek ujemny, chociaż normalnie powinny kierować się do katody.

Triplety o ładunku dodatnim nie stanowiłyby problemu z punktu widzenia czystego procesu elektrochemicznego, jednakże zarówno one, jak i triplety naładowane ujemnie, zanieczyszczają elektrody jonami, przeciw którym te elektrody zwykle byłyby blokujące (np. wbudowanie kationu w anodę lub anionu w strukturę krystaliczną anody).

Aby prowadzić badania elektrolitów o niskich stężeniach asocjacji, potrzebna jest odpowiednia metoda pomiarowa do badania tego stężenia. Użycie formalizmu Fuossa-Krausa do szacowania udziału jonów, par jonowych i multipletów (tripletów) w elektrolicie jest jedną z najpopularniejszych metod używanych przez elektrochemików. Głównymi zaletami tej metody są jej prostota i powtarzalność pomiarów niezależnie od używanego sprzętu. Dużą przewagą tej metody nad innymi jest to, że jest używana od wielu lat, w związku z tym łatwo jest za jej pomocą porównywać nowe elektrolity ze starymi.

Podstawą teoretyczną metody jest formalizm Fuossa-Krausa, wymyślony w 1933 roku przez Fuoss'a i jego współpracowników. Był to pierwszy zespół na świecie, który logicznie wyjaśnił nieprzewidywalną teorią spadki przewodnictwa w rozpuszczalnikach niepolarnych (o bardzo niskich stałych dielektrycznych) mierzone w bardzo rozcieńczonych elektrolitach. Wprowadzili wówczas koncepcję tripletów i metodę liczenia ich molowej przewodności granicznej. Formalizm powstał łącząc równania transportu masy, zjawisko oddziaływań międzyjonowych (przyciąganie elektrostatyczne, czyli oddziaływanie Kulombowskie) i nowy pomysł. Teoria ta została użyta przez Vincenta i jego współpracowników w 1986 roku do stworzenia metody szacowania asocjacji jonowych i liczenia udziału jonów w tworzących pary jonowe oraz triplety.

Szacowanie stopnia asocjacji jonowej w elektrolitach litowych

Ogniwa litowe są najpopularniejszym nośnikiem energii w dzisiejszych czasach. Jako element najbardziej obiecującego chemicznego źródła energii, elektrolity litowe będą służyć za przykład użycia metody szacowania asocjacji jonowej.

Koncepcja metody zaczyna się od następującego równania:



gdzie wprowadza się ideę hipotetycznego elektrolitu $Li_2X^+LiX_2^-$, który oczywiście poza formalnościowym zapisem, niczym nie różni się od zapisu LiX , jest jednak potrzebny do zrozumienia dalszych kroków. Najpierw, definiujemy stałe K_I i K_T (indeksy I , P i T oznaczają kolejno Jony, Pary i Triplety):



i definiujemy α_I i α_T jako udziały elektrolitu występujące jako odpowiednio pojedyncze jony i triplety. Wówczas:

$$K_I = \frac{1 - \alpha_I}{\alpha_I^2 c} \quad (5)$$

co po przekształceniu daje nam

$$\alpha_I = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_I c}}{2K_I c} \quad (6)$$

oraz

$$K_T = \frac{\alpha_T}{\alpha_I c (1 - \alpha_I - 3\alpha_T)} \quad (7)$$

co po przekształceniu daje nam:

$$\alpha_T = \frac{K_T \alpha_I (1 - \alpha_I) c}{1 + 3K_T \alpha_I c} \quad (8)$$

przy czym:

$$c_{Li^+} = c_{X^-} = \alpha_I c \quad (9a)$$

$$c_{Li_2X^+} = c_{LiX_2^-} = \alpha_T c \quad (9b)$$

$$c_{LiX} = \alpha_P c = (1 - \alpha_I - 3\alpha_T) c \quad (9c)$$

gdzie oczywiście:

$$\alpha_p = 1 - \alpha_I - 3\alpha_T \quad (9d)$$

Teraz określamy całkowite przewodnictwo molowe jako:

$$\Lambda = \alpha_I \Lambda_0^I + \alpha_T \Lambda_0^T \quad (10)$$

Gdzie definiujemy Λ_0 jako graniczne przewodnictwo molowe, które jest przewodnictwem molowym zmierzonym w rozcieńczeniu nieskończenie małym.

Kiedy α_I i α_T są odpowiednio małe, równanie (10) po podstawieniu z równań (6) i (8) można uprościć do:

$$\Lambda\sqrt{c} = \frac{\Lambda_0^I}{\sqrt{K_I}} + \frac{\Lambda_0^T K_T c}{\sqrt{K_I}} \quad (11)$$

Które dla wykresu zależności $\Lambda\sqrt{c} = f(c)$ powinno dać punkty ułożone na prostej (dla odpowiednio małych stężeń). Z tego wykresu liniowego (regresja typu $y = ax + b$) możemy wyznaczyć K_I i K_T (teraz wracamy do uzyskania α_I , α_p i α_T). Jeśli zdefiniujemy regresje następująco:

$$\Lambda\sqrt{c} = \frac{\Lambda_0^I}{\sqrt{K_I}} + \frac{\Lambda_0^T K_T c}{\sqrt{K_I}} \Rightarrow \Lambda\sqrt{c} = b + ac \quad (12)$$

$$b = \frac{\Lambda_0^I}{\sqrt{K_I}} \quad (12a)$$

$$a = \frac{\Lambda_0^T K_T}{\sqrt{K_I}} \quad (12b)$$

To otrzymamy:

$$K_I = \left(\frac{\Lambda_0^I}{b} \right)^2 \quad (13)$$

$$K_T = \frac{a\sqrt{K_I}}{\Lambda_0^T} \quad (14)$$

Które będzie możliwe do obliczenia, jeśli zdefiniujemy związek pomiędzy graniczną przewodnością molową Λ_0 i granicznymi przewodnościami molowymi wolnych jonów i tripletów – Λ_0^I i Λ_0^T . Zależność ta zwykle określana jest jako

$$\frac{\Lambda_0^T}{\Lambda_0^I} = \frac{2}{3} \quad (15)$$

W ten sposób, ponieważ mamy już wszystkie potrzebne dane posiadamy, można obliczyć α_I , α_p i α_T z równań (6), (8) i (9d).

Przeprowadzenie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z trzech części:

1. Wstęp teoretyczny i przygotowanie próbek;
2. Pomiary przewodnictwa;
3. Obliczenia.

Przygotowanie próbek

Sól używana w ćwiczeniu to LiClO_4 , typowy elektrolit litowy.

Rozpuszczalnik używany w ćwiczeniu to PC – węgiel propylenowy ($\epsilon = 64.9$ przy 20°C), który jest powszechnie stosowany jako rozpuszczalnik (zwykle w mieszaninie z innymi węglanami organicznymi) w ogniach komercyjnych.

Należy przygotować około 6-7 próbek (objętość rzędu kilku mililitrów) soli LiClO_4 w PC (np. 0,01 M, 0,005 M, 0,002 M, 0,001 M, 0,0005 M, 0,0002 M, 0,0001 M). Stężenia powinny być możliwie niskie, ponieważ próbki będą użyte w celu obliczenia granicznej przewodności molowej.

Każda kolejna próbka (poczynając od tej z najwyższym stężeniem) może być przygotowana poprzez rozcieńczenie odpowiedniej części poprzedniej próbki w celu otrzymania dokładnych stężeń.

Uzyskane roztwory będą użyte w celu nasączenia nimi separatora polipropylenowego (fragment o kształcie koła wycięty z tkaniny separacyjnej za pomocą korkobora). Następnie roztwór (na separatorze) będzie umieszczany jako elektrolit w ogniu dwuelektrodowym (z elektrodami blokującymi). Ogniwo jest typu Swagelok™ i posiada elektrody ze stali nierdzewnej.

Pomiary przewodnictwa:

Przewodnictwo zostanie zmierzone za pomocą spektroskopii impedancyjnej na urządzeniu typu FRA (Frequency Response Analyzer – Analizator odpowiedzi częstotliwościowej). Na potrzeby tego ćwiczenia nie będą analizowane żadne specjalne procesy, ponieważ elektrody blokujące (a więc nieoddziaływujące z elektrolitem) skutecznie uniemożliwiają przebieg takich procesów. Stąd przyjmujemy uzyskany fragment pętli impedancyjnej jako opór próbki (rzeczywistą składową impedancji) i powiązaną z nim pojemność geometryczną próbki (urojoną składową impedancji).

Do pomiaru przewodnictwa zostanie użyty sygnał zmiennoprądowy o amplitudzie 10 mV. Zakres mierzonych częstotliwości będzie pomiędzy 100 kHz i 10 Hz z dziesięcioma punktami na dekadę (skala logarytmiczna).

Obliczenia:

Po zebraniu danych o oporze kolejnych próbek, należy obliczyć z nich przewodnictwo molowe. W tym celu należy zmierzyć grubość (l) i powierzchnię (S) warstwy przewodzącej (separator świeżo wyjęty z ogniwa). Dane te pozwolą na obliczenie tak zwanej stałej naczynka (k). Ponieważ rezystancja jest odwrotnością przewodności (κ), to:

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{c} = \frac{1000k}{Rc} = \frac{l}{10SRc}$$

gdzie: $\Lambda / \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

S / cm^2 , $l / \mu\text{m}$, R / Ω , $c / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

k / cm^{-1} , $\kappa / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Te wartości zostaną użyte w celu stworzenia wykresu zależności $\Lambda\sqrt{c} = f(c)$, w którym będzie nas interesował odcinek liniowy. Z regresji obliczonej z odcinka prostego będzie można otrzymać składowe a i b z równania (12), do wykorzystania w równaniach (13) i (14).

Graniczna przewodność molowa (Λ_0) może zostać obliczona przez dopasowanie parametrów równania Onsagera do punktów na wykresie zależności $\Lambda = f(c)$:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E\cdot c\cdot\log(c) + J\cdot c$$

Obliczenia zostaną przeprowadzone w aplikacji GnuPlot.

W tym momencie obliczenie α_i , α_p i α_T będzie już możliwe. Zaleca się użycie uzyskanych parametrów elektrolitu (stałe tworzenia par jonowych i tripletów) do obliczenia udziałów składników jonowych dla szerokiego zakresu stężeń w celu zrozumienia tendencji zmian tych udziałów w zależności od stężenia.

PODSUMOWANIE:

Ze względu na przyjęty model, wyniki są jedynie reprezentacją pewnych zależności. Po pierwsze, obliczenia opierają się na przyjętym modelu (razem z jego ograniczeniami i założeniami dotyczącymi doskonałości niektórych parametrów), a nie na bezpośrednich obliczeniach na danych empirycznych. Po drugie, różnice lepkości pomiędzy stężeniami również wpływają na wyniki pomiarów (lepkość jest związana ściśle z przewodnością).

Wadą metody jest jej ograniczenie do składników jonowych w rozumieniu elektrochemicznym, a więc do jonów wpływających na siebie jedynie za pomocą oddziaływań elektrostatycznych (pomijając wiązania jonowe bądź kowalencyjne, oddziaływania van der Waalsa, itd.). Rozróżnienie rodzajów oddziaływań pomiędzy jonami wymaga współudziału kilku zaawansowanych technik badawczych. Dlatego też wyniki udziału asocjatów często są połączone z wynikami liczenia asocjatów metodami spektroskopowymi, takimi jak FT-IR albo spektroskopia ramanowska.