

WYKŁAD 13

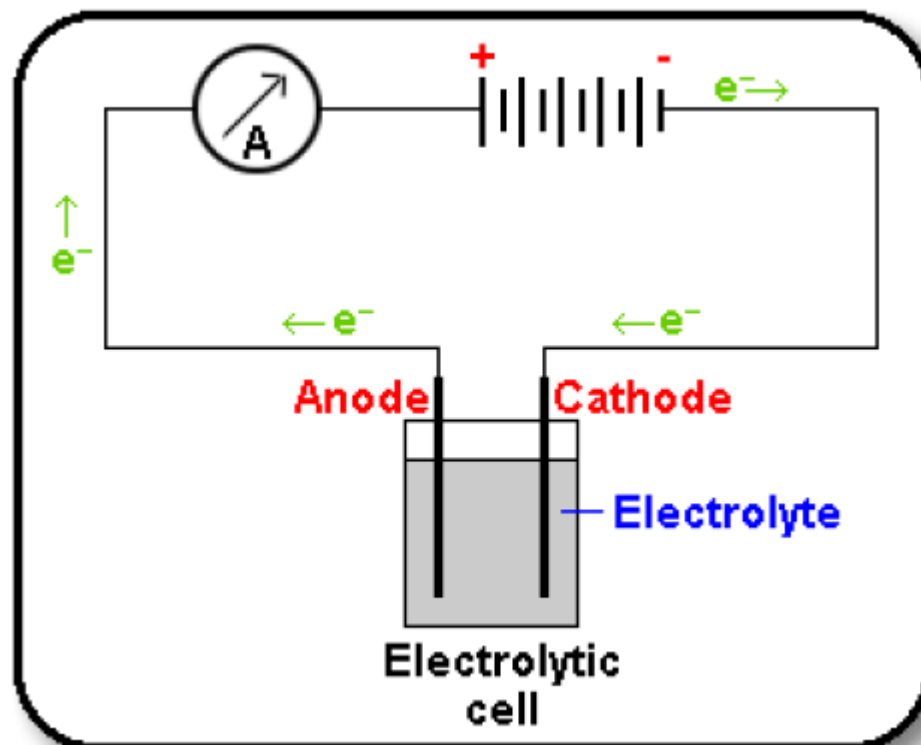
Przewodnictwo roztworów elektrolitów. Konduktometria

Przewodnictwo elektrolitów

Skąd wiadomo, że w roztworach wodnych elektrolitów istnieją jony? Eksperymenty konduktometryczne wykazują przepływ prądu przez roztwory elektrolitów, a przepływ prądu wymaga nośników ładunku.

Indywidualia chemiczne obdarzone nośnikami ładunku:

- kryształy jonowe
- roztwory elektrolitów
- ciecze jonowe
- zjonizowane gazy



Roztwory elektrolitów wykazują przewodnictwo elektryczne

Oporność jest wielkością charakteryzującą reakcję ośrodka na przepływ prądu elektrycznego. Wynika z rozpraszania elektronów przewodnictwa na deformacjach i defektach sieci krystalicznej.

Jednostką oporności elektrycznej jest Ω ([om](#)).

$U = R \cdot i$ gdzie R - oporność [Ω]; U – różnica potencjałów [V];
 i – natężenie prądu (prąd) [A]

$R = \rho \frac{l}{A}$ gdzie ρ - oporność właściwa [$\Omega \cdot m$]; l – długość
przewodnika [m]; A – pole przekroju
przewodnika [m^2]

$\Gamma = \frac{1}{R}$ przewodność
przewodnictwo

jednostką jest
Siemens, S $[S] = \left[\frac{1}{\Omega} \right]$

2013-06-03

$\kappa = \frac{1}{\rho}$ przewodność właściwa
przewodnictwo właściwe

jednostką jest: $\left[\frac{S}{m} \right]$

nanotechnologia II rok

Przewodnictwo właściwe, κ

Przewodnictwo właściwe, κ , danej substancji zależy od:

- ilości nośników ładunku elektrycznego (n_i)
- ładunku jednostkowego nośnika (np. wartościowości jonu) (z_i)
- ruchliwości nośników ładunku w danym ośrodku (u_i)

$$\kappa = \sum_i (n_i \cdot |z_i| \cdot u_i)$$

- **Przewodniki I rodzaju (metale)**: nośnikami ładunku są elektrony
- **Przewodniki II rodzaju**: nośnikami są jony

UWAGA: z ruchem jonów związany jest ruch masy

Przewodnictwo właściwe

II prawo Ohma dla roztworów elektrolitów

$$\Gamma = \frac{1}{R} \quad \text{przewodność}$$

przewodnictwo

jednostką jest Siemens, S

$$[S] = \left[\frac{1}{\Omega} \right]$$

$$\Gamma [S] = \kappa \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{k}$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

gdzie $k \left[\frac{1}{m} \right] = \frac{l}{A}$ - stała naczynka

Przewodnictwem właściwym elektrolitu κ nazywamy zdolność przewodzenia prądu przez jednostkową objętość roztworu umieszczonego pomiędzy elektrodami o jednostkowej powierzchni efektywnej

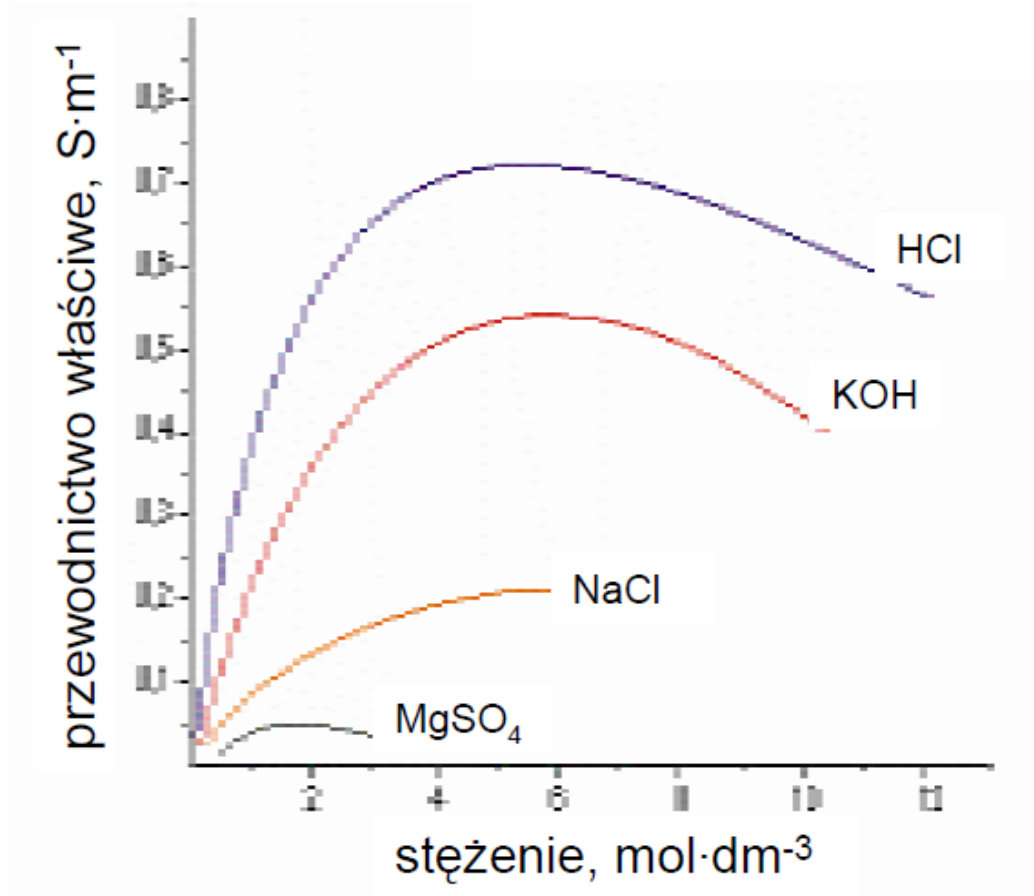
$$\Gamma = \frac{\kappa}{k} \quad \text{lub} \quad \kappa = \Gamma \cdot k \quad \text{lub} \quad k = \frac{\kappa}{\Gamma} \quad \kappa \left[\frac{S}{m} \right]$$

Przewodnictwo molowe

Przewodnictwo molowe: $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ Przewodnictwo właściwe
jednostką przewodności molowej jest: **S · m² · mol⁻¹**

Przykład : Przewodnictwo właściwe 0.1 M roztworu wodnego KCl wynosi 0,012852 Sm⁻¹. Oblicz przewodnictwo molowe KCl w tym roztworze.

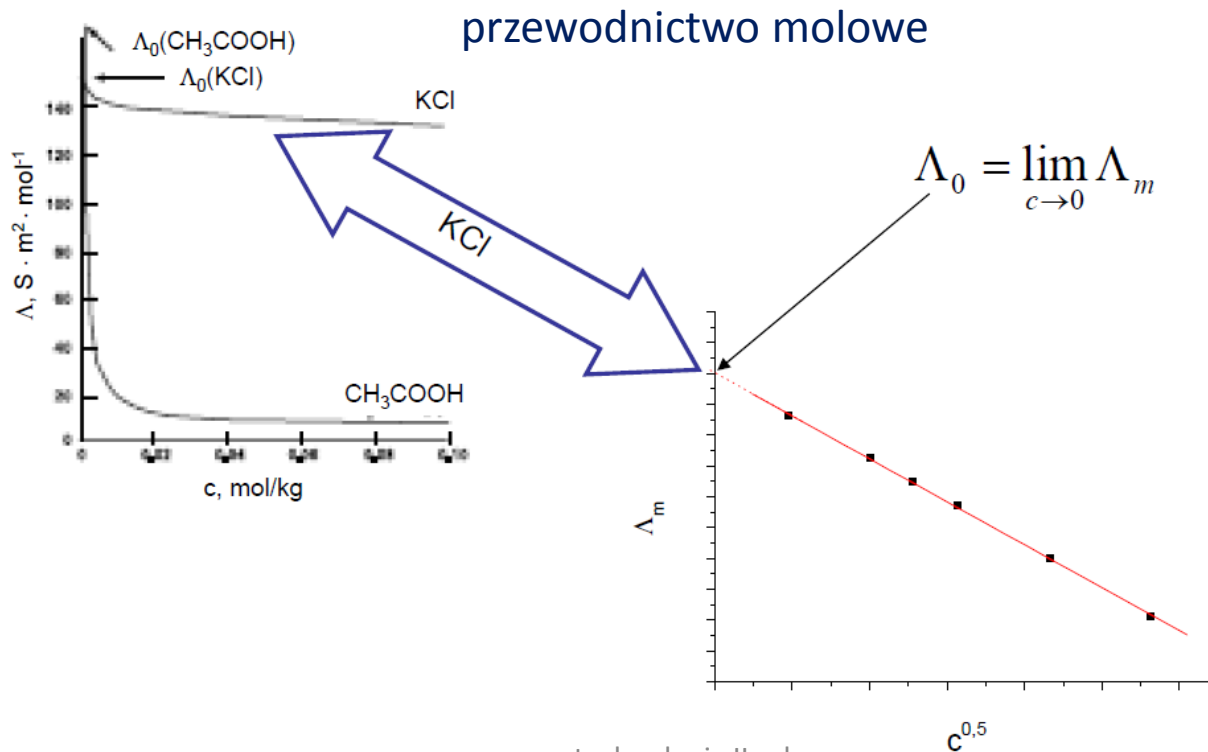
Przewodnictwo elektrolitów . wpływ stężenia



Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia

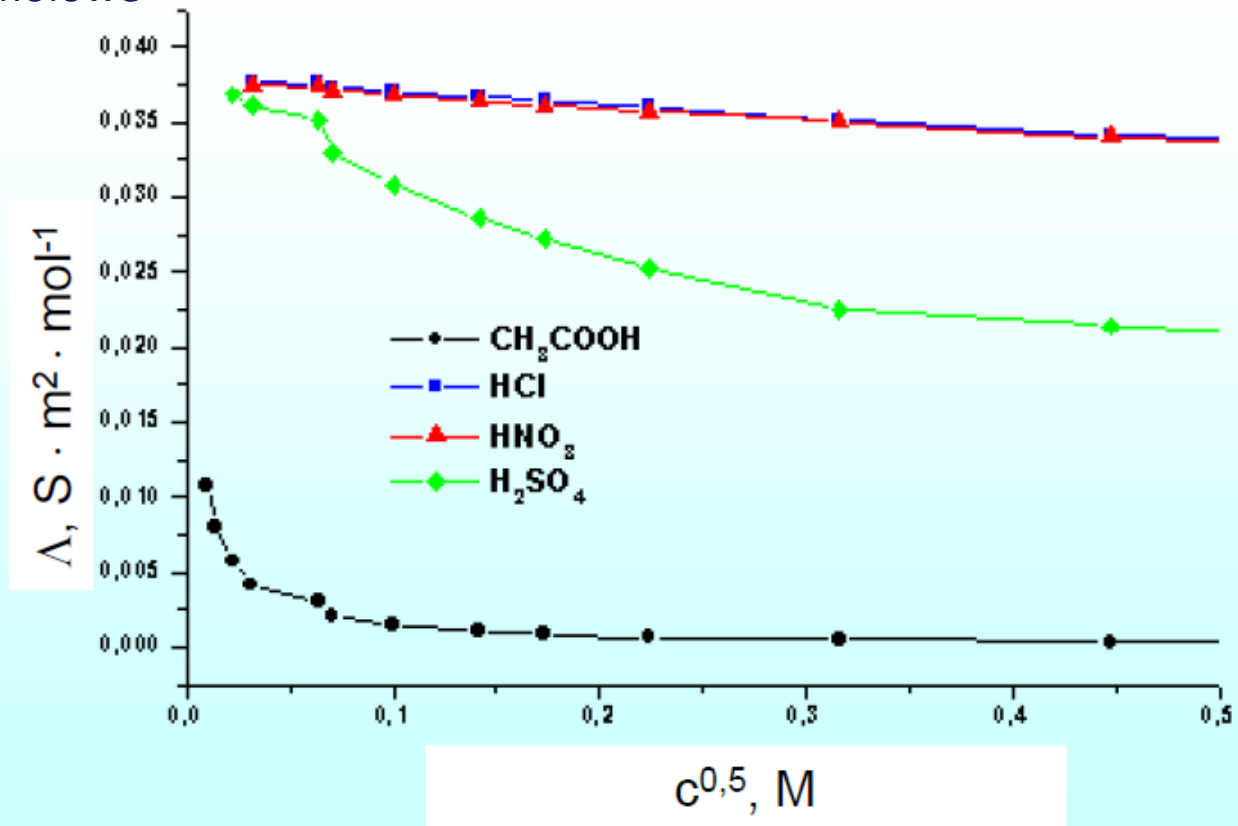
Przewodnictwo elektrolitów. wpływ stężenia

Prawo Kohlrauscha
elektrolity mocne $\Lambda_m = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$



Przewodnictwo elektrolitów . wpływ stężenia

przewodnictwo molowe



Przewodnictwo molowe graniczne

Prawo niezależnej wędrówki (migracji) jonów

przewodnictwo molowe

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

Tab. Graniczne przewodnictwa jonowe

kation	λ^0 mS·m ² ·mol ⁻¹	anion	λ^0 mS·m ² ·mol ⁻¹
H ₃ O ⁺	35,0	OH ⁻	20,0
Na ⁺	5,0	Cl ⁻	7,5
K ⁺	7,5	Br ⁻	8,0
Zn ²⁺	10,5	SO ₄ ⁻	16,0
Ag ⁺	6,0	CH ₃ COO ⁻	4,0

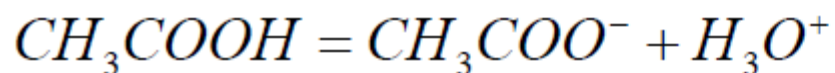
$$\Lambda_m^0(\text{ZnCl}_2) = \lambda_{\text{Zn}^{2+}}^0 + 2\lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

$$\Lambda_m^0(\text{ZnCl}_2) = 10,5 + 2 \cdot 7,5$$

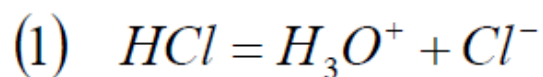
$$\Lambda_m^0(\text{ZnCl}_2) = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ Sm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Przewodnictwo molowe graniczne

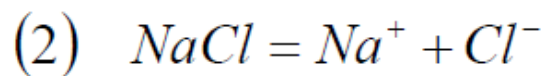
Przykład : Oblicz graniczne przewodnictwo molowe CH_3COOH .



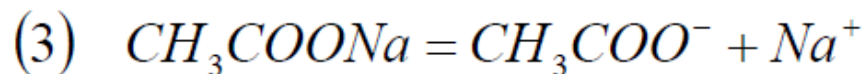
$$\Lambda_m^0 = \lambda_- (\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda_+ (\text{H}_3\text{O}^+)$$



$$\Lambda_{1,m}^0 = \lambda_+ (\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda_- (\text{Cl}^-)$$



$$\Lambda_{2,m}^0 = \lambda_+ (\text{Na}^+) + \lambda_- (\text{Cl}^-)$$



$$\Lambda_{3,m}^0 = \lambda_+ (\text{Na}^+) + \lambda_- (\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

.....

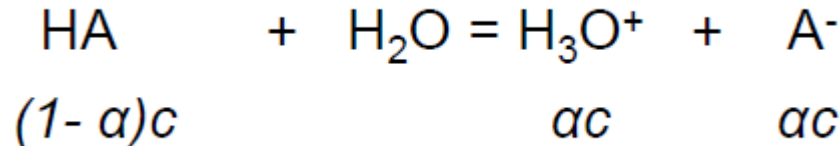
$$\Lambda_m^0 = \Lambda_{3,m}^0 - \Lambda_{2,m}^0 + \Lambda_{1,m}^0$$

$$\Lambda_m^0 (\text{CH}_3\text{COOH}) = 35,0 + 7,5 - (5,0 + 7,5) + 5,0 + 4,0 = 39,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wzory Arrheniusa i Ostwalda

przewodnictwo
molowe

$$\text{Wzór Arrheniusa: } \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$



$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a}$$

W rozcieńczeniu nieskończenie wielkim każdy elektrolit jest zdysocjowany całkowicie, natomiast w roztworze rzeczywistym tylko w stopniu α

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m c}{K_a (\Lambda_m^0)^2} \quad \text{Prawo rozcieńczeń Ostwalda} \quad K_a = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = f(\Lambda_m c)$$

Prawo rozcieńczeń Ostwalda to przybliżona zależność stopnia dysocjacji słabego elektrolitu od jego stężenia

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Ruchliwość jonów

Ruchliwość jonu, u , to szybkość wędrówki jonów w jednostkowym polu elektrycznym

$$\nu = uE \quad \text{czyli} \quad u \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \right] = \frac{\nu}{E}$$

gdzie ν [ms^{-1}] - szybkość wędrówki jonu w polu E , E [Vm^{-1}] - natężenie pola elektrycznego

Można pokazać, że

$$\lambda = |z| u F$$

Przewodnictwo jonowe

gdzie $F = N_A e$ - stała Faradaya; z - ładunek jonu (liczba ładunkowa)

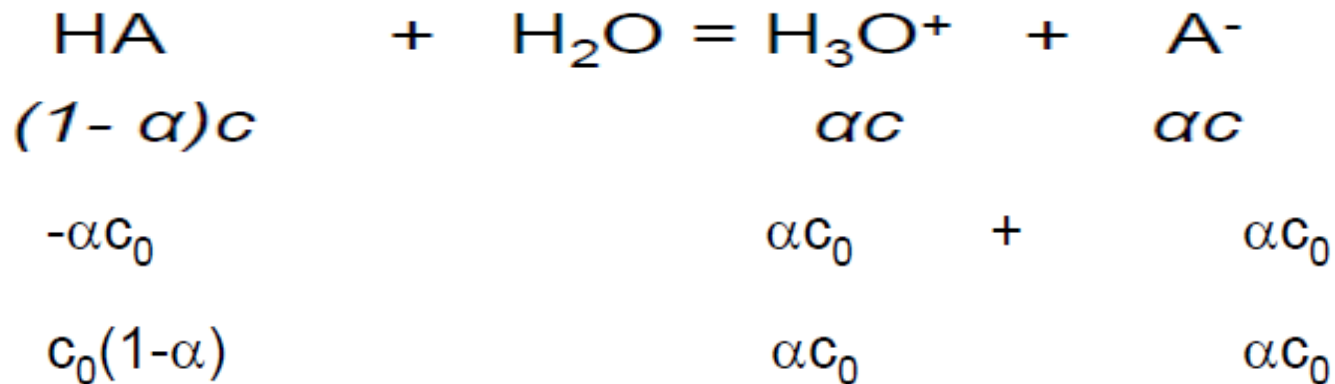
$$\Lambda_m^0 = (z_+ \nu_+ u_+ + |z_-| \nu_- u_-) F \quad \text{przewodnictwo molowe}$$

lub

$$\Lambda_m^0 = |z| (u_+ + u_-) F \quad \text{dla elektrolitu symetrycznego, np. NaCl, CuSO}_4$$

Wzory Arrheniusa i Ostwalda

Czy rzeczywiście w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim każdy elektrolit jest zdysocjowany całkowicie?



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \alpha c_0}{c_0(1-\alpha)}$$

gdy $c_0 \rightarrow 0$ to $[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow 10^{-7}$ i $\alpha \rightarrow \alpha_{\max}$

$$\alpha_{\max} = \frac{K_a}{K_a + 10^{-7}}$$

Co oznacza termin „mocny elektrolit”?

Oblicz α_{\max} dla HCN w roztworze wodnym

Liczby przenoszenia jonów

Liczby przenoszenia (t) określają ułamki ogólnego ładunku elektrycznego (jaki przepływa przez dany roztwór) przenoszone przez kation(y) i anion(y).

$$t_+ = \frac{q_+}{Q} \quad \text{oraz} \quad t_- = \frac{q_-}{Q}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

Tab. Liczby przenoszenia kationu (t₊) w wodnych r-rach elektrolitów

Elektrolit	c = 0,1 M	c = 0
AgNO ₃	0,468	0,464
KCl	0,490	0,491
KNO ₃	0,510	0,507
Na ₂ SO ₄	0,383	0,386

ELEKTROCHEMIA

```
graph TD; A[ELEKTROCHEMIA] --> B[PRZEMIANY CHEMICZNE POWODUJĄCE PRZEPŁYW PRĄDU ELEKTRYCZNEGO]; A --> C[PRZEMIANY CHEMICZNE WYWOŁANE PRZEPŁYWEM PRĄDU.];
```

PRZEMIANY CHEMICZNE POWODUJĄCE PRZEPŁYW PRĄDU ELEKTRYCZNEGO

PRZEMIANY CHEMICZNE WYWOŁANE PRZEPŁYWEM PRĄDU.

ELEKTROCHEMIA dział chemii i fizyki badający przemiany chemiczne wywołane prądem i przemiany chemiczne powodujące przepływ prądu elektrycznego.

REAKCJE ELEKTROCHEMICZNE

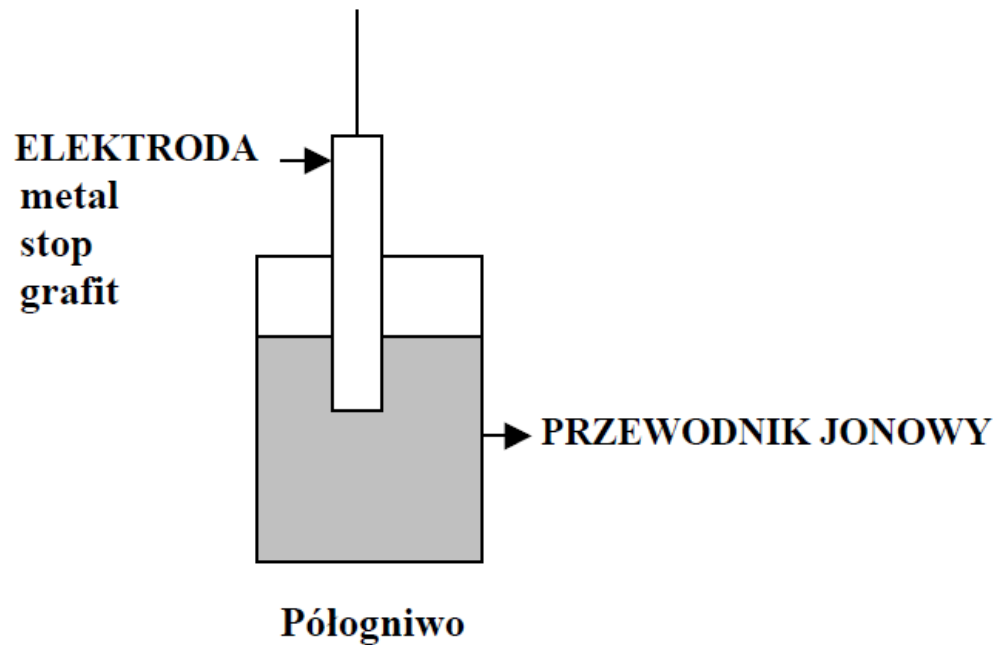
REAKCJE ELEKTROCHEMICZNE: reakcje utleniania i redukcji, w których wymiana elektronów zachodzi poprzez przewodnik elektronowy - elektrodę

PRZEWODNIK ELEKTRONOWY: metal, stopy metali, grafit
przewodniki przewodzące prąd elektryczny
poprzez elektrony

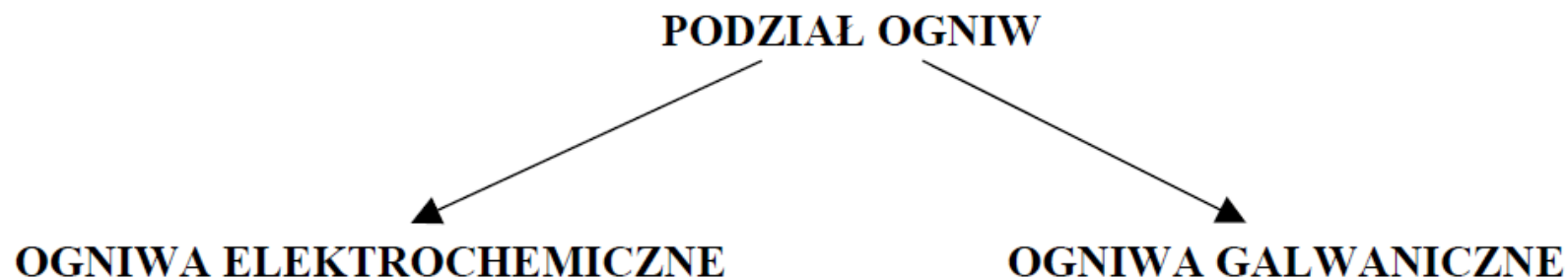
PRZEWODNIK JONOWY - ELEKTROLITYCZNY : roztwory elektrolitów,
stopione elektrolity
przewodniki przewodzące prąd za pośrednictwem jonów

PÓŁOGNIWO

PÓŁOGNIWO: przewodnik elektronowy - elektroda zanurzona w roztworze elektrolitu lub innym przewodniku jonowym



Podział ogniw

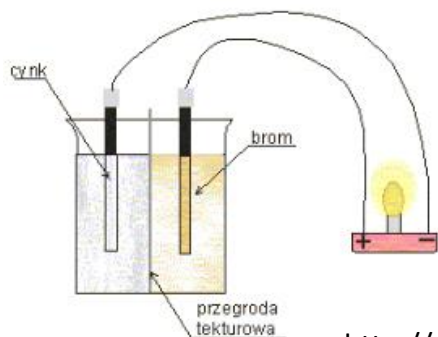


OGNIWA ELEKTROCHEMICZNE: PROCESY ELEKTRODOWE NIE SĄ SAMORZUTNE-SĄ WYMUSZANE PRĄDEM Z ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA NAPIĘCIA (ELEKTROLIZA)

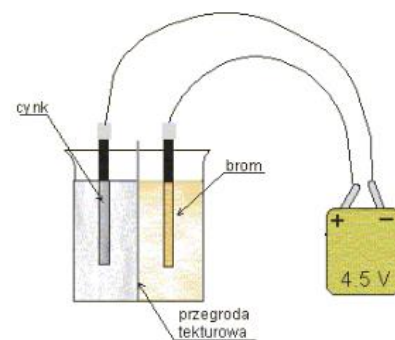
OGNIWO GALWANICZNE: układ dwu półogniw, w których kosztem energii chemicznej powstaje energia elektryczna

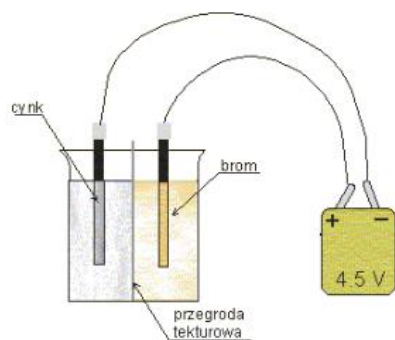
OGNIWO CZY ELEKTROLIZER

Ogniwo galwaniczne	Elektrolizer
Reakcje przebiegają samorzutnie.	Reakcje są wymuszone przyłożonym z zewnątrz napięciem.
Przebiegające w ogniwie reakcje powodują przepływ elektronów w obwodzie zewnętrznym.	Przyłożone z zewnątrz napięcie wywołuje ruch elektronów w przeciwną stronę jak w ogniwie.
Procesy polegają na przekazaniu energii z ogniwa do otoczenia, czyli do obwodu zewnętrznego (procesy egzoenergetyczne).	Zewnętrzne źródło prądu przekazuje energię reagentom elektrolizera (procesy endoenergetyczne).



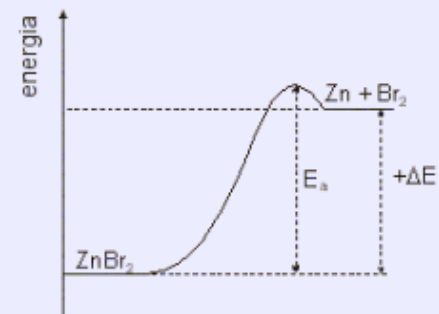
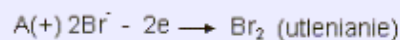
<http://www.uwm.edu.pl/kchem/dosw/bromki/bromki.html>



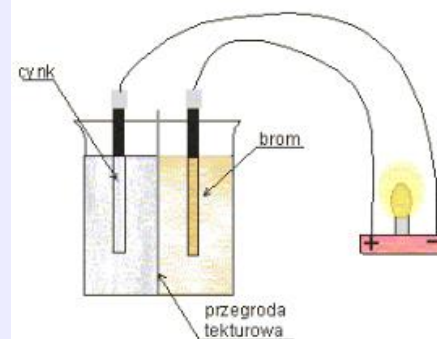
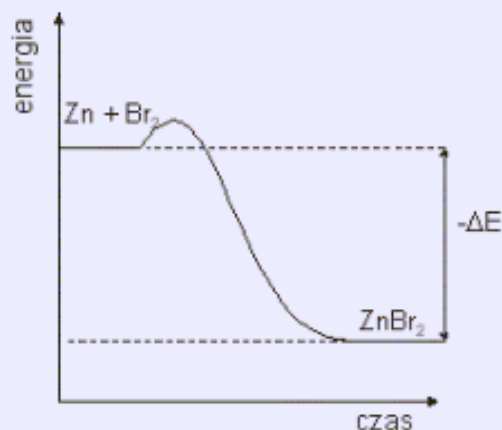
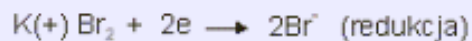
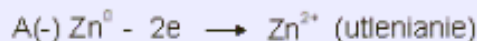


W wyniku procesu elektrolizy wodnego roztworu bromku cynku wokół elektrody dodatniej (anody) roztwór zabarwia się na żółto (od Br_2), zaś na elektrodzie ujemnej (katodzie) osadza się metaliczny cynk.

Wydzielanie się Br_2 i Zn na elektrodach jest wynikiem reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem energii dostarczanej z zewnątrz do układu. Jest to proces endoenergetyczny.

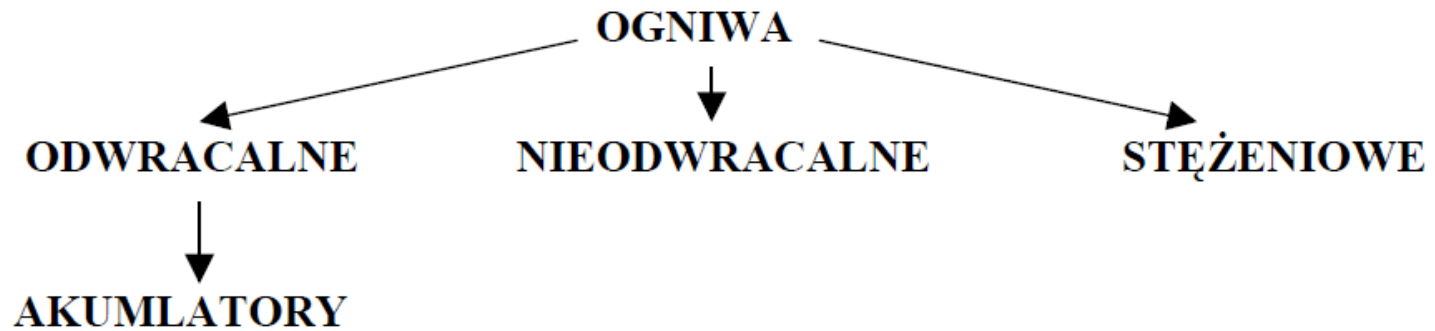


Procesy chemiczne zachodzące na elektrodach przebiegają teraz odwrotnie do tych, jakie zachodziły podczas elektrolizy. Uzyskana energia elektryczna (proces egzoenergetyczny) jest wynikiem utlenienia metalicznego cynku, wydzielanego podczas elektrolizy ZnBr_2 i redukcji bromu.



<http://www.uwm.edu.pl/kchem/dosw/bromki/bromki.html>

Podział ogniw



OGNIWA ODWRACALNE: OGNIWO DANIELLA: ROZŁADOWANIE i POWRÓT

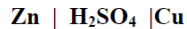
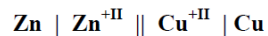
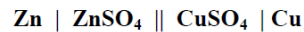
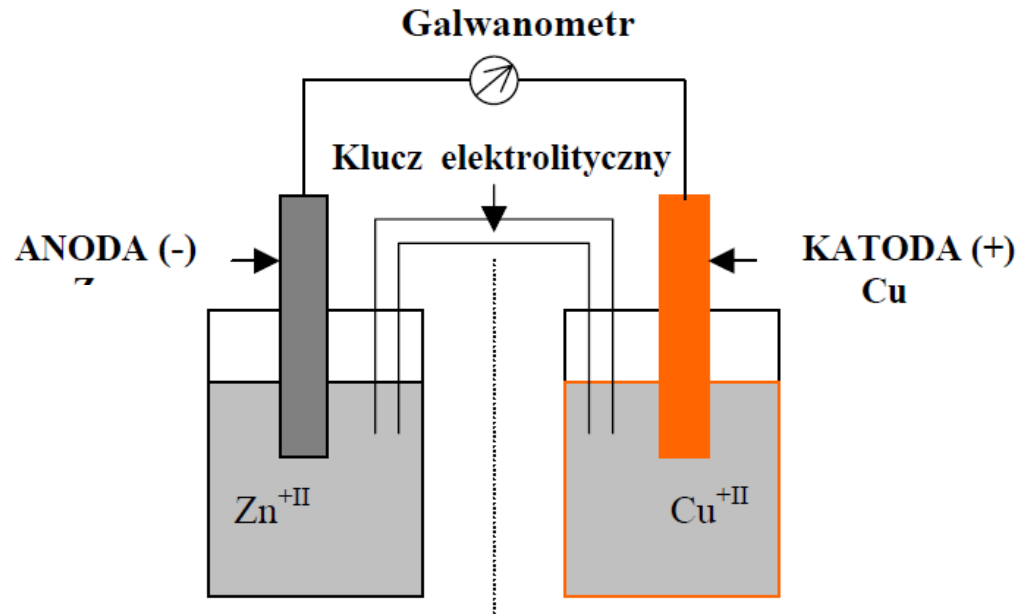
**OGNIWA NIEODWRACALNE: OGNIWO VOLTY i LECLANCHE'GO:
PRACUJĄ DO WYŁADOWANIA**

**AKUMULATORY: OGNIWA ODWRACALNE AKUMULUJĄCE ENERGIĘ
ELEKTRYCZNA**

OGNIWO ELEKTROCHEMICZNE

OGNIWO ELEKTROCHEMICZNE: zespół dwu półogniw o określonej konstrukcji

I. (Ogniwo Daniella)

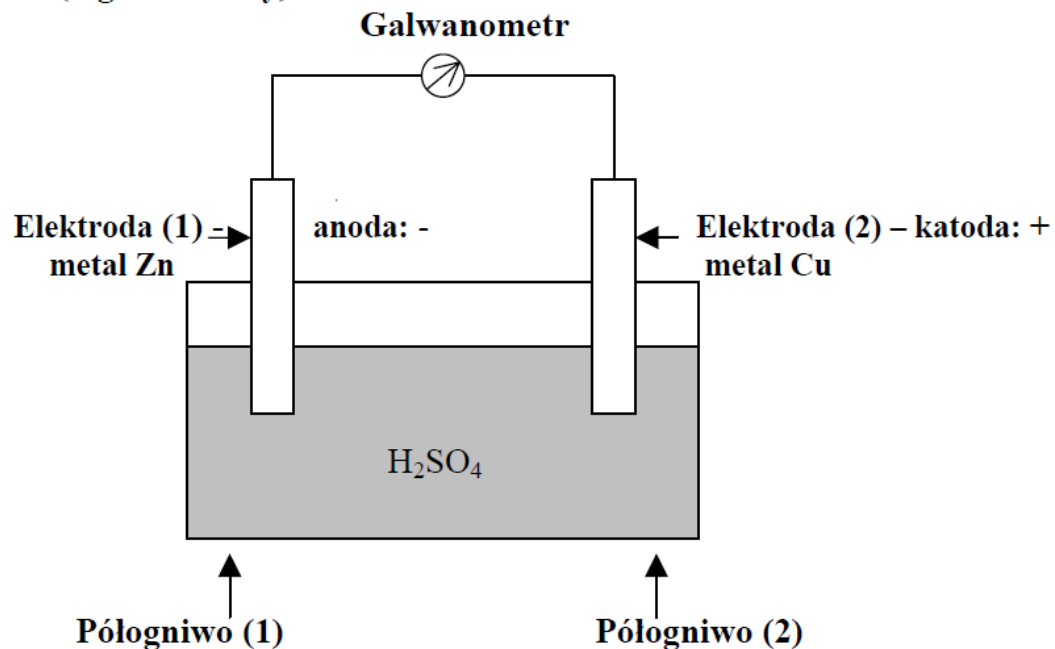


ZNAK: „|” oznacza granicę faz: metal - elektrolit

ZNAK: „||” oznacza klucz elektrolityczny-mostek elektrolityczny

OGNIWO ELEKTROCHEMICZNE

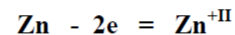
II. (Ogniwo Volty)



DLA OGNIWA II.

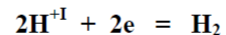
Półogniwo (1):

na granicy faz metal Zn | H₂SO₄ elektroda-Zn rozpuszcza się:

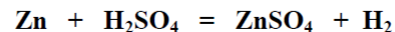


Półogniwo (2):

na granicy faz metal Cu | H₂SO₄ jony 2H^{+I} wydzielają się na elektrodzie Cu:

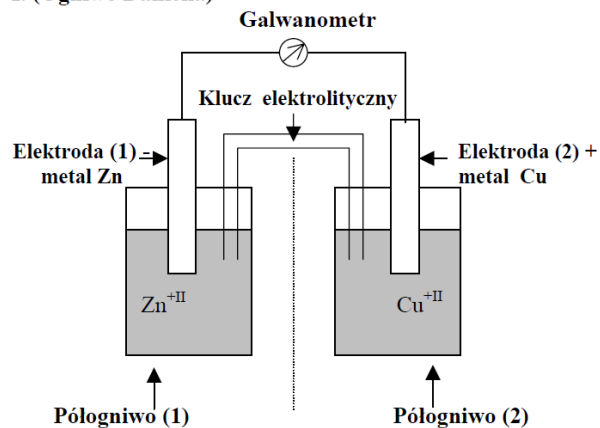


SUMARYCZNIE:

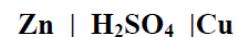
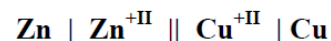
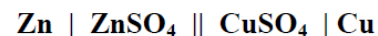


SCHEMATYCZNY ZAPIS REAKCJI ELEKTROCHEMICZNYCH

I. (Ogniwo Daniella)



Lub jonowo:



ZNAK: „|” oznacza granicę faz: metal - elektrolit

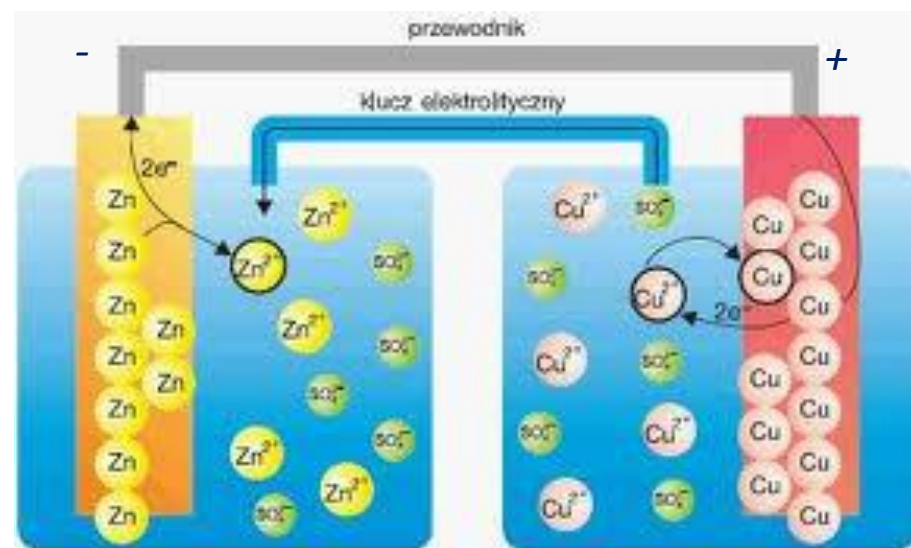
ZNAK: „||” oznacza klucz elektrolityczny-mostek elektrolityczny

KLUCZ ELEKTROLITYCZNY: urządzenie służące do łączenia półogniw
umożliwia przemieszczanie się jonów, chroni przed
mieszaniem się roztworów elektrolitów

Ogniwa galwaniczne –ogniwo Daniella

Ogniwo galwaniczne jest to układ złożony z dwóch półogniw (elektrod) i spełniający warunek, że po połączeniu półogniw zewnętrznym przewodnikiem metalicznym następuje w nim przepływ elektronów.

Wytwarzanie prądu elektrycznego w ogniwach osiągamy w wyniku reakcji chemicznej jakie zachodzą na elektrodach ogniwa. Tymi reakcjami są reakcje *utleniania i redukcji*, które zachodzą w izolowanych od siebie naczyniach. Przykładami ogniw są różnego rodzaju elektrochemiczne źródła energii dostępne w handlu (ogniwa, baterie, akumulatory).

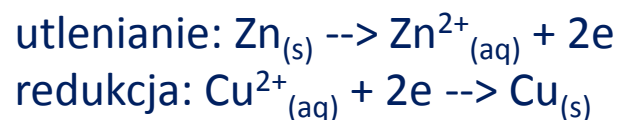


<http://www.chemia.dami.pl/liceum/liceum12/elektrochemia2.htm>

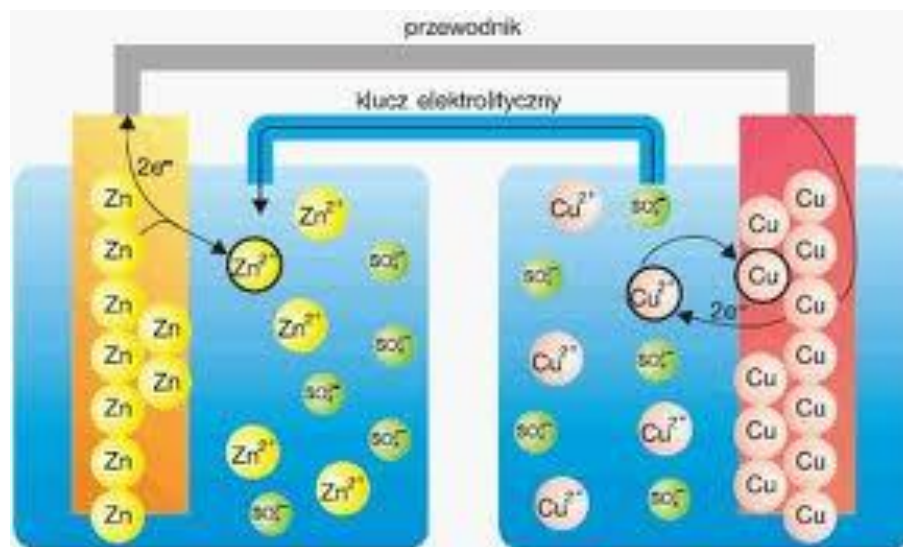
http://www.google.pl/search?q=ogniwo+galwaniczne+cu+z n&hl=pl&rlz=1T4TSEH_plPL368PL383&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=NQCqUdX0Do3Vsgbf3YG4Dw&ved=0CD4QsAQ&biw=1518&bih=600&sei=TQCqUci2KsLRtAaN0IDY

Ogniwa galwaniczne –ogniwo Daniella

W takim układzie zaobserwujemy przepływ prądu elektrycznego przez włączony w obwód miernik prądu elektrycznego (wskazówka miernika wychyla się), rozpuszczanie się elektrody cynkowej i wytrącanie się osadu w naczyniu z elektrodą miedzianą. Okazuje się, że obserwowane efekty są wynikiem reakcji utlenienia i redukcji jakie zachodzą w naczyniach.



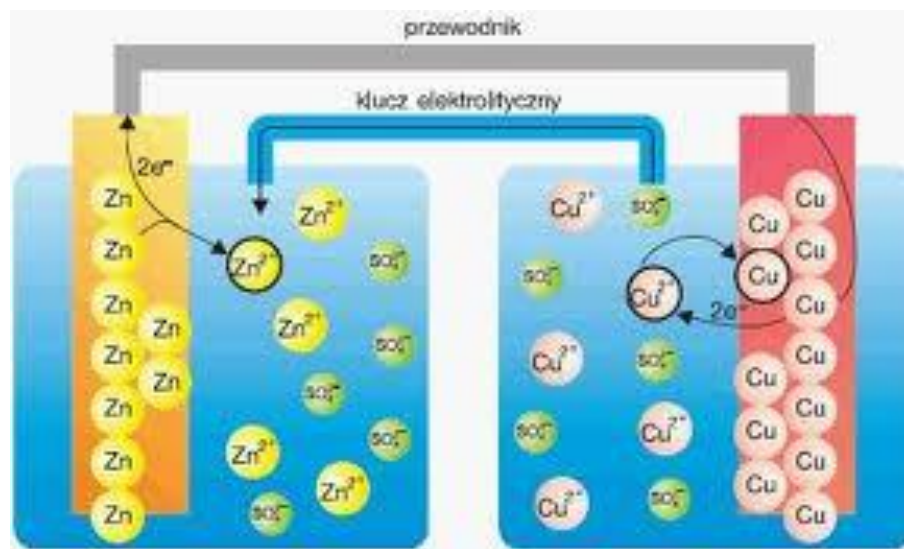
Sumaryczna reakcja biegnąca w ogniwie jest następująca.



Utlenianie zachodzi na elektrodzie zwanej *anodą*, a utlenianie cząstki uwalniają do niej elektrony. Redukcja zachodzi na drugiej elektrodzie, nazywanej *katodą*, a cząstki ulegające redukcji pobierają od niej elektrony. Sumaryczna reakcja powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym przewodniku łączącym obie elektrody.

Ogniwa galwaniczne –ogniwo Daniella

W miarę upływu czasu płytka cynkowa zużywa się, a na płytce miedzianej wydziela się świeży osad miedzi. W wyniku wydzielania się jonów miedzi na elektrodzie miedzianej stężenie ich w roztworze maleje. Wywołuje to stopniowy spadek potencjału elektrody miedzianej. W sąsiednim roztworze natomiast stężenie jonów cynku rośnie w miarę przepływu prądu, rośnie więc również stopniowo potencjał cynku. Wyrównanie ładunków w roztworach następuje wskutek dyfuzji jonów SO_4^{2-} przez przegrodę (lub klucz) od CuSO_4 do ZnSO_4 . Gdy potencjały obu elektrod zrównają się, praca ogniwa ustaje. Zatrzymanie pracy ogniwa ustaje również gdy wyczerpie się cynk metaliczny lub jony Cu^{2+} . To że praca ogniwa ustaje z chwilą wyczerpania jednego z reagentów jest sprawą oczywistą.



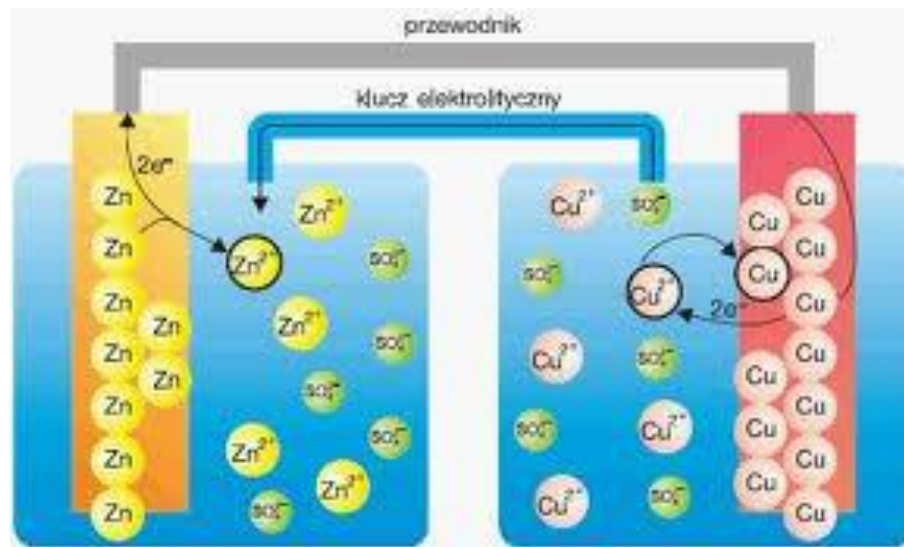
Klucz elektrolityczny (U-rurka wypełniona masą porowatą nasycona innym roztworem, najczęściej KCl lub KNO_3)

Czy klucz elektrolityczny jest konieczny? Jest on potrzebny po to, aby utrudnić dotarcie jonu Cu^{2+} do cynku metalicznego, gdzie bezpośrednia wymiana elektronu spowodowałaby zakłócenie pracy ogniwa w wyniku reakcji $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$. Ponadto porowate wypełnienie klucza ma zabezpieczyć dyfuzję jonów SO_4^{2-} z jednej części do drugiej i wyrównanie ładunków w roztworach. W przeciwnym razie roztwór w części anodowej stałby się dodatnio naładowany (ponieważ gromadziłyby się jony Zn^{2+}), a część katodowa byłaby naładowana ujemnie (w wyniku zużycia Cu^{2+}). Tego rodzaju rozmieszczenie ładunków spowodowałoby zanik prądu.

Ogniwa galwaniczne –ogniwo Daniella

W miarę upływu czasu płytka cynkowa zużywa się, a na płytce miedzianej wydziela się świeży osad miedzi. W wyniku wydzielania się jonów miedzi na elektrodzie miedzianej stężenie ich w roztworze maleje. Wywołuje to stopniowy spadek potencjału elektrody miedzianej. W sąsiednim roztworze natomiast stężenie jonów cynku rośnie w miarę przepływu prądu, rośnie więc również stopniowo potencjał cynku. Wyrównanie ładunków w roztworach następuje wskutek dyfuzji jonów SO_4^{2-} przez przegrodę (lub klucz) od CuSO_4 do ZnSO_4 . Gdy potencjały obu elektrod zrównają się, praca ogniwa ustaje. Zatrzymanie pracy ogniwa ustaje również gdy wyczerpie się cynk metaliczny lub jony Cu^{2+} . To że praca ogniwa ustaje z chwilą wyczerpania jednego z reagentów jest sprawą oczywistą.

**POLARYZACJA ELEKTROD: SPADEK WARTOŚCI POTENCJAŁU
ELEKTRODY W CZASIE JEJ PRACY
WYWOŁYWANY ZACHODZĄCYMI NA NIEJ
PROCESAMI FIZYKOCHEMICZNYMI**



Klucz elektrolityczny (U-rurka wypełniona masą porowatą nasycona innym roztworem, najczęściej KCl lub KNO_3)

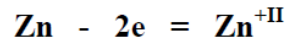
Czy klucz elektrolityczny jest konieczny? Jest on potrzebny po to, aby utrudnić dotarcie jonu Cu^{2+} do cynku metalicznego, gdzie bezpośrednia wymiana elektronu spowodowałaby zakłócenie pracy ogniwa w wyniku reakcji $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$. Ponadto porowate wypełnienie klucza ma zabezpieczyć dyfuzję jonów SO_4^{2-} z jednej części do drugiej i wyrównanie ładunków w roztworach. W przeciwnym razie roztwór w części anodowej stałby się dodatnio naładowany (ponieważ gromadziłyby się jony Zn^{2+}), a część katodowa byłaby naładowana ujemnie (w wyniku zużycia Cu^{2+}). Tego rodzaju rozmieszczenie ładunków spowodowałoby zanik prądu.

Podsumowanie -PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH

DLA OGNIWA I.

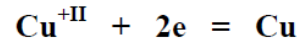
Półogniwo (1):

na granicy faz metal Zn | ZnSO₄ elektroda-Zn rozpuszcza się:



Półogniwo (2):

na granicy faz metal Cu | CuSO₄ jony Cu^{+II} pobierają elektrony ze elektrody Cu:



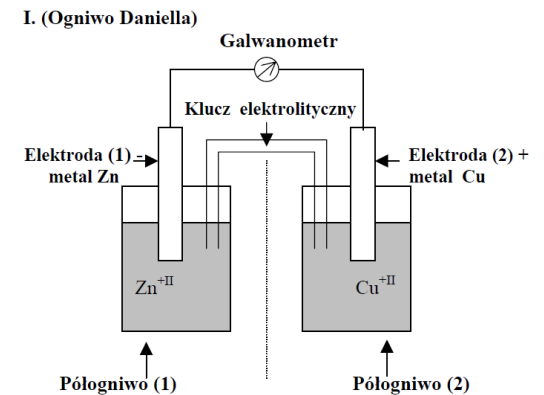
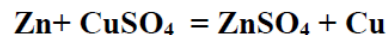
ELEKTRODA Zn: zachodzi utlenianie ≡ ANODA znak -

ELEKTRODA Cu: zachodzi redukcja ≡ KATODA znak +

ELEKTRONY: przez elektrodę Zn płyną do elektrody Cu gdzie są odbierane przez jony Cu^{+II}

JONY: przez klucz jony SO₄^{-II} płyną do anody

SUMARYCZNIE:



ENERGIA CHEMICZNA REAKCJI REDOKS = PRĄD

**WIELKOŚĆ PRZEPIYWU PRĄDU (SEM) – RÓŻNICA POTENCJAŁÓW
ELEKTROCHEMICZNYCH ELEKTROD**

SEM – SIŁA ELEKTROMOTORYCZNA OGNIWA OTWARTEGO

**POTENCJAŁ ELEKTRODY, E: praca przejścia jonu lub elektronu przez granicę faz
metal-roztwór**

Siła elektromotoryczna ogniwa

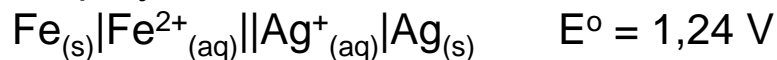
Wielkością charakteryzującą ogniwo galwaniczne, jest różnica potencjałów między elektrodami (ściślej różnica potencjałów wewnętrznych przewodów łącznikowych), wtedy gdy ogniwo jest w równowadze, a więc, gdy nie płynie przez nie prąd wypadkowy (ogniwo otwarte). Wielkość ta nazywa się *siłą elektromotoryczną ogniwa i oznaczana jest symbolem SEM lub E*.

Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzy się za pomocą elektronicznego woltomierza w jednostkach potencjału, czyli woltach a jej wartość zależy od natury samych reagentów, jak i ich stężeń oraz temperatury.

Istnieją tysiące możliwych rozwiązań ogniw galwanicznych. Dlatego umówiono się, że będzie się porównywać ich SEM w warunkach standardowych. Dla tych warunków wartość SEM nazywana jest *standardową siłą elektromotoryczną* i oznaczana jest symbolem E° .

$$E^\circ = E^\circ_{(\text{katoda})} - E^\circ_{(\text{anoda})}$$

Na przykład standardowa siła elektromotoryczna ogniwa



Jest różnicą potencjału elektrody srebrowej i potencjału elektrody żelaznej w warunkach standardowych.

Potencjał metalu na granicy faz

POTENCJAŁ METALU NA GRANICY FAZ (E) : wzór Nernsta :

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln c$$

E° - potencjał normalny elektrody

R - stała gazowa

F - stała Faraday`a

n - liczba elektronów oddanych lub pobranych przez metal

c - stężenie molowe jonów metalu w roztworze

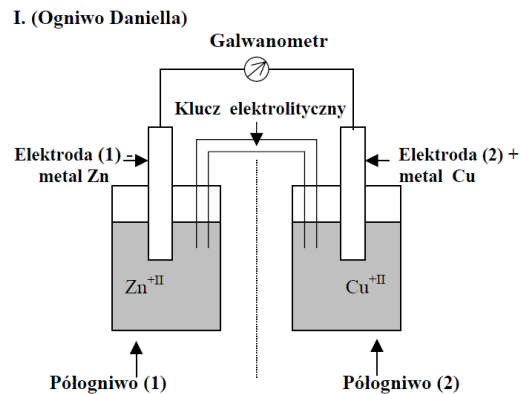
$$c = 1 \text{ mol/dm}^3$$

$$E = E^{\circ}$$

SEM OGNIWA I

$$SEM_I = \Delta E = E_{O_{Cu}} - E_{O_{Zn}} = 2.303(RT/2F) \ln (c_{Cu^{+II}} / c_{Zn^{+II}})$$

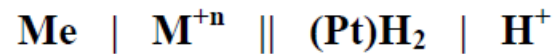
W warunkach standardowych: $SEM_I = 0.34V - (-0.76V) = + 1.10 V$



Elektroda wzorcowa –elektroda wodorowa

POTENCJAŁ NORMALNY (E^0) ELEKTRODY (PÓŁOGNIWA) = SEM OGNIWA:

ELEKTRODA BADANA + ELEKTRODA WZORCOWA:



ELEKTRODA WZORCOWA - NORMALNA ELEKTRODA WODOROWA =

platyna pokryta czernią platynową

zanurzona w roztworze kwasu o stężeniu jonów $\text{H}^{+I} = 1\text{mol/dm}^3$

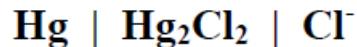
omywana wodorem pod ciśnieniem 101.3 kPa

temperatura 298 K

Elektroda wzorcowa –elektroda kalomelowa

ELEKTRODA KALOMELOWA

rtęć w kontakcie ze stałym kalomelem Hg_2Cl_2
w roztworze chlorku potasu KCl



Wartość potencjału równowagowego nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) względem normalnej elektrody wodorowej (NEW) = +0,244V.

SZEREG NAPIĘCIOWY METALI

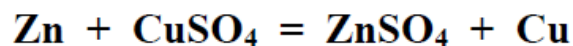
ELEKTRODA (PÓŁOGNIWO)	POTENCJAŁ E_0 , [V]	ELEKTRODA (PÓŁOGNIWO)	POTENCJAŁ E_0 , [V]
Li/Li ^{+I}	- 3.05	Cr/Cr ^{+III}	- 0.74
K/K ^{+I}	- 2.92	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Ca/Ca ^{+II}	- 2.87	Ni/Ni ^{+II}	- 0.25
Na/Na ^{+I}	- 2.712	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Mg/Mg ^{+II}	- 2.34	Pb/Pb ^{+II}	- 0.126
Al/Al ^{+III}	- 1.67	Fe/Fe ^{+III}	- 0.036
Ti/Ti ^{+II}	- 1.63	1/2H ₂ /H ^{+I}	0.000
Ti/Ti ^{+III}	- 1.21	Sn/Sn ^{+IV}	+ 0.007
Mn/Mn ^{+II}	- 1.18	Pb/Pb ^{+IV}	+ 0.784
Cr/Cr ^{+II}	- 0.913	Ir/Ir ^{+III}	+ 1.00
Zn/Zn ^{+II}	- 0.762	Au/Au ^{+I}	+ 1.68

stabelaryzowane według rosnących wartości potencjały normalne metali E^0 zmierzone względem standardowej elektrody wodorowej

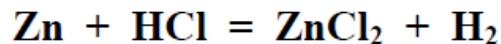
KONSEKWENCJE WYNIKAJĄCE Z POŁOŻENIA METALU W SZEREGU NAPIĘCIOWYM METALI

ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ Eo, [V]	ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ Eo, [V]
Li/Li ^{+I}	- 3.05	Cr/Cr ^{+III}	- 0.74
K/K ^{+I}	- 2.92	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Ca/Ca ^{+II}	- 2.87	Ni/Ni ^{+II}	- 0.25
Na/Na ^{+I}	- 2.712	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Mg/Mg ^{+II}	- 2.34	Pb/Pb ^{+II}	- 0.126
Al/Al ^{+III}	- 1.67	Fe/Fe ^{+III}	- 0.036
Ti/Ti ^{+II}	- 1.63	1/2H ₂ /H ^{+I}	0.000
Ti/Ti ^{+III}	- 1.21	Sn/Sn ^{+IV}	+ 0.007
Mn/Mn ^{+II}	- 1.18	Pb/Pb ^{+IV}	+ 0.784
Cr/Cr ^{+II}	- 0.913	Ir/Ir ^{+III}	+ 1.00
Zn/Zn ^{+II}	- 0.762	Au/Au ^{+I}	+ 1.68

- metale o niższym potencjale normalnym wypierają z roztworów metale o wyższym potencjale:

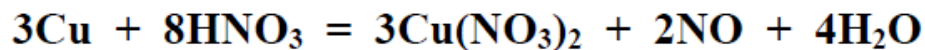


- metale o ujemnym potencjale normalnym rozpuszczają się w kwasach wypierając z nich wodór:

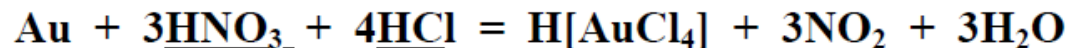


ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ Eo, [V]	ELEKTRODA (PÓLOGNIWO)	POTENCJAŁ Eo, [V]
Li/Li ^{+I}	- 3.05	Cr/Cr ^{+III}	- 0.74
K/K ^{+I}	- 2.92	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Ca/Ca+II	- 2.87	Ni/Ni ^{+II}	- 0.25
Na/Na ^{+I}	- 2.712	Fe/Fe ^{+II}	- 0.44
Mg/Mg ^{+II}	- 2.34	Pb/Pb ^{+II}	- 0.126
Al/Al ^{+III}	- 1.67	Fe/Fe ^{+III}	- 0.036
Ti/Ti ^{+II}	- 1.63	1/2H ₂ /H ^{+I}	0.000
Ti/Ti ^{+III}	- 1.21	Sn/Sn ^{+IV}	+ 0.007
Mn/Mn ^{+II}	- 1.18	Pb/Pb ^{+IV}	+ 0.784
Cr/Cr ^{+II}	- 0.913	Ir/Ir ^{+III}	+ 1.00
Zn/Zn ^{+II}	- 0.762	Au/Au ^{+I}	+ 1.68

- metale o dodatnich potencjałach normalnych rozpuszczają się tylko w kwasach utleniających (HNO₃^{*}, H₂SO₄):

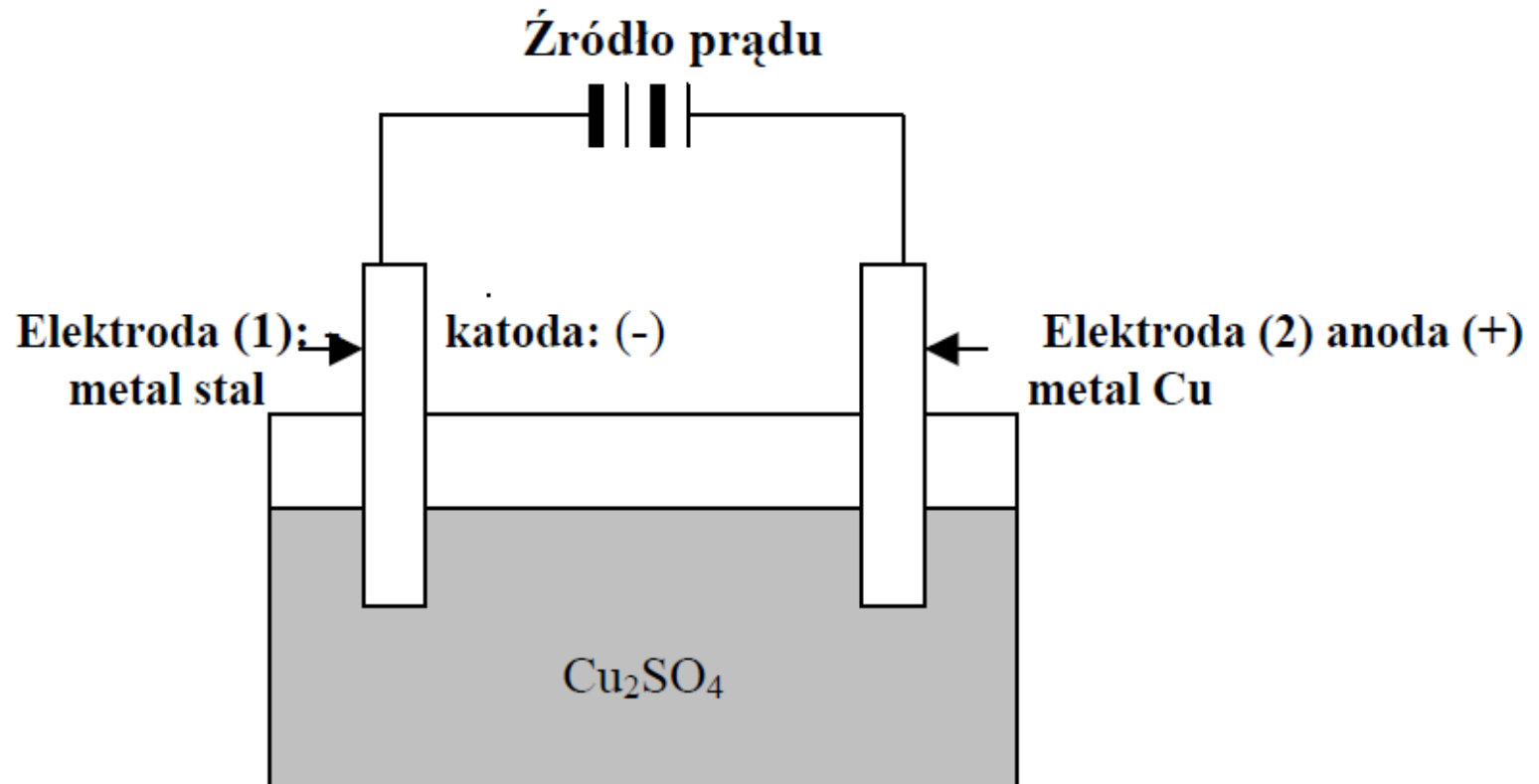


platyna i złoto rozpuszczają się tylko w wodzie królewskiej:



Elektrolizer

ELEKTROLIZER:



Elektroliza

PRZYPOMNIENIE: z ruchem jonów związany jest ruch masy

I prawo elektrolizy Faradaya:

Masa substancji wydzielonych na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do wielkości ładunku, który przepłynął przez elektrolit.

$$m = k \cdot Q = k \cdot i \cdot t$$

m - masa wydzielonej substancji [g]

k - współczynnik proporcjonalności charakterystyczny dla danej substancji [$\text{g} \cdot \text{C}^{-1}$]
(*równoważnik elektrochemiczny*)

Q - ładunek elektryczny [C]

i - natężenie prądu [A]

t - czas [s]

Elektroliza

II prawo elektrolizy Faradaya

Ładunek Q potrzebny do wydzielenia lub wchłonięcia masy m na elektrodzie podczas elektrolizy jest dany zależnościami:

$$Q = \frac{m \cdot |z| \cdot F}{M}$$

gdzie:

$F = 96\,486,7 \pm 0,54 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ - stała Faradaya

z - ładunek jonu

M - masa molowa jonu

$$k = \frac{M}{|z|F}$$

Łącząc oba prawa Faradaya otrzymujemy, że:

$$m = k \cdot Q = k \cdot i \cdot t$$

$$m = \frac{M}{|z|F} Q$$

⇒ kulometria

II prawo Faradaya – masy różnych substancji wydzielone przez jednakową ilość elektryczności na elektrodzie są proporcjonalne do równoważników chemicznych tych substancji.

Równoważnik chemiczny, G: mol podzielony przez jego wartościowość (n).

STAŁA FARADAYA, F: ilość elektryczności potrzebna do wydzielenia gramorównoważnika dowolnej substancji.

$$F = 96\,500 \text{ C}$$

$$F = \frac{M}{k n}$$

Kulometria

Kulometria - zespół metod elektrochemicznych, opartych na zastosowaniu praw elektrolizy Faradaya, określających zależność pomiędzy ilością przepływającego przez obwód ładunku a ilością substancji ulegającej elektrolizie. Wyróżniamy dwa rodzaje kulometrii^[1]:

- **potencjostatyczną** - pomiar prowadzony w warunkach stałego potencjału
- **amperostatyczną** - pomiar prowadzony w warunkach stałego prądu.
-

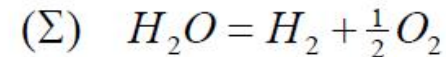
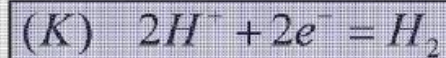
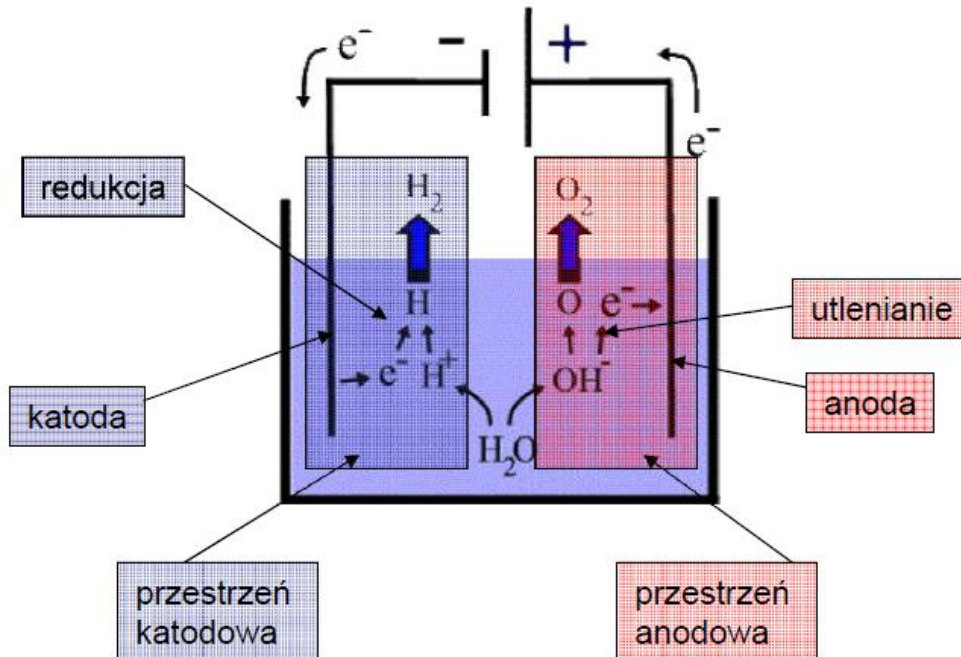
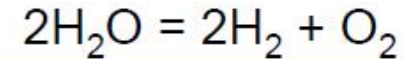
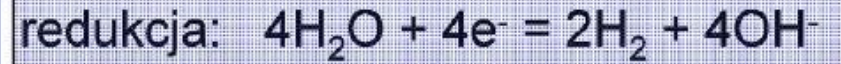
Pomiar ładunku elektrycznego prowadzi się za pomocą kulometru.

Kulometr jest naczyniem, w którym przebiega elektroliza, tak skonstruowanym, że można dokładnie zmierzyć ilość jej produktów. Na przykład w kulometrze srebrowym można dokładnie zważyć osadzone na elektrodzie srebro, a w kulometrze gazowym zmierzyć objętość wytworzonych w czasie elektrolizy gazów (wodór i tlen). Znając ilość produktów elektrolizy, oblicza się na podstawie prawa Faradaya wielkość ładunku elektrycznego, który przepłynął przez kulometr. Pośrednio, dzieląc tę wielkość przez czas przepływu prądu, można określić jego natężenie.

Źródło „<http://pl.wikipedia.org/w/index.php?title=Kulometr&oldid=35765719>”

Elektroliza

Elektroliza wody - prowadzi do jej rozkładu na wodór cząsteczkowy i tlen cząsteczkowy

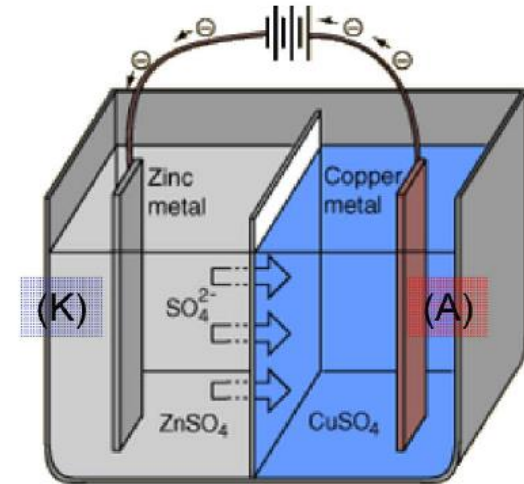


Przykład : Ile moli H_2 wydzieli się, jeżeli przez elektrolizer wypełniony wodą przepływnie ładunek 96500 C?

Elektroliza

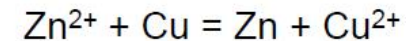
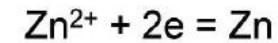
Elektrody aktywne elektrochemicznie

Elektrony są oddawane jednej elektrodzie w wyniku reakcji utlenienia, a pobierane są z drugiej elektrody w toku reakcji redukcji.



redukcja (K)

utlenianie(A)



Utlenianie zachodzi na elektrodzie zwanej *anodą*, a utlenianie cząstki uwalniają do niej elektrony. Redukcja zachodzi na drugiej elektrodzie, nazywanej *katodą*, a cząstki ulegające redukcji pobierają od niej elektrony. Sumaryczna reakcja powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym przewodniku łączącym obie elektrody.

W przypadku układów jednonaczyniowych, zamiast klucza elektrolitycznego stosuje się przegrodę porowatą (diafragmę), która spełnia taką samą rolę jak klucz elektrolityczny.

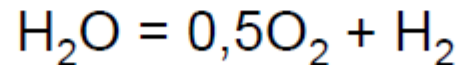
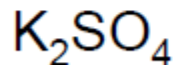
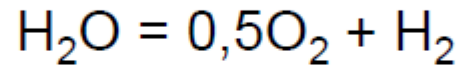
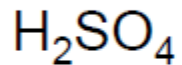
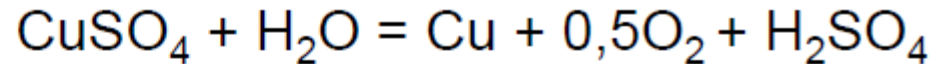
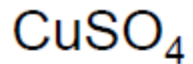
Elektroliza

Procesy zachodzące na elektrodzie nieaktywnej

Elektroda	Indywidualia chemiczne	Proces na elektrodzie
Katoda (Pt) redukcja	kationy metali (Zn, Fe, Cd, Ni, Pb, Cu, Hg, Ag)	wydzielanie metali
	kwasy, zasady, sole alkaliczne	wydzielanie wodoru
Anoda (Pt) utlenianie	aniony halogenkowe (Cl ⁻ , Br ⁻)	wydzielanie odpowiedniego gazu
	Zasady, kwasy tlenowe i ich sole	wydzielanie tlenu

Elektroliza

Przykład : Napisać sumaryczne reakcje elektrolizy wodnych roztworów następujących elektrolitów zachodzące w elektrolizerze z elektrodami platynowymi.



Powłoki galwaniczne

POWŁOKI GALWANICZNE

MIEDŹ: Powłoki miedziowe = miedziowanie

Miedziowanie bezprądowe: powłoki otrzymywane są na metalach o niższym potencjale w roztworach soli miedzi

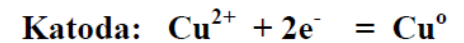
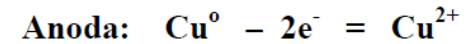
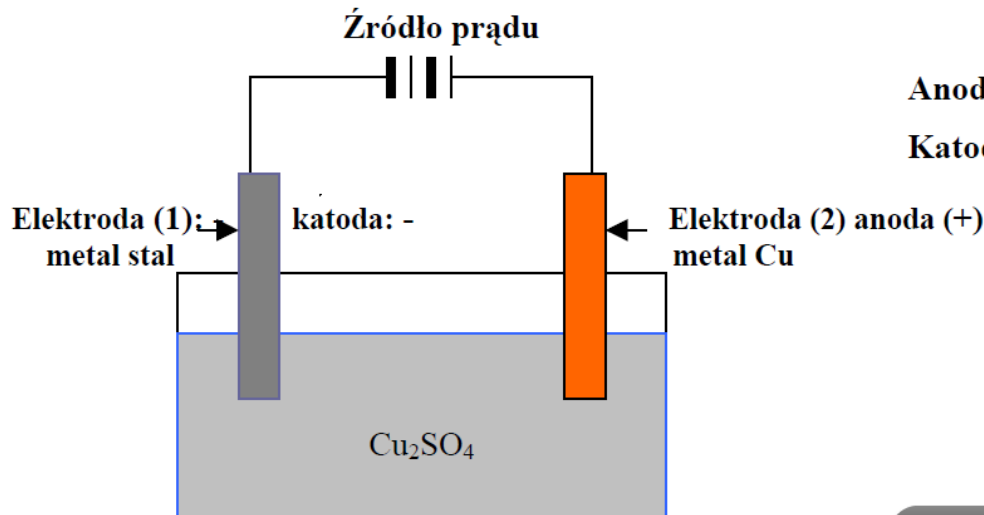
Proces zachodzi samorzutnie:



Element wykonany ze stopu żelaza pokryje się warstwą miedzi ale część jego się rozpuści.

Powłoki galwaniczne

Miedziowanie elektrolityczne: powłoki otrzymywane są w elektrolizerach przy zastosowaniu jako kąpeli soli miedzi (II), np.: siarczanu lub cyjanku



Powłoki galwaniczne

Cynkowanie elektrolityczne: powłoki na metalu otrzymywane są w elektrolizerze przy zastosowaniu w charakterze elektrolitu soli cynku

Powłoki cynkowe w środowisku:

slabo kwaśnym (powietrze + CO₂) pokrywają się pasywną warstwą węglanową

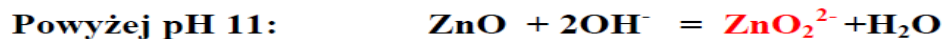
slabo zasadowym pokrywają się pasywną warstwą Zn(OH)₂

UWAGA: tlenek cynku (ZnO), wodorotlenek cynku (Zn(OH)₂) i ich sole są

AMFOTERYCZNE

DLATEGO warstwa spasywowanego cynku chroni podłoże w zakresie pH od 6-11

poza tym zakresem warstwa pasywna rozpuszcza się :



Konduktometria

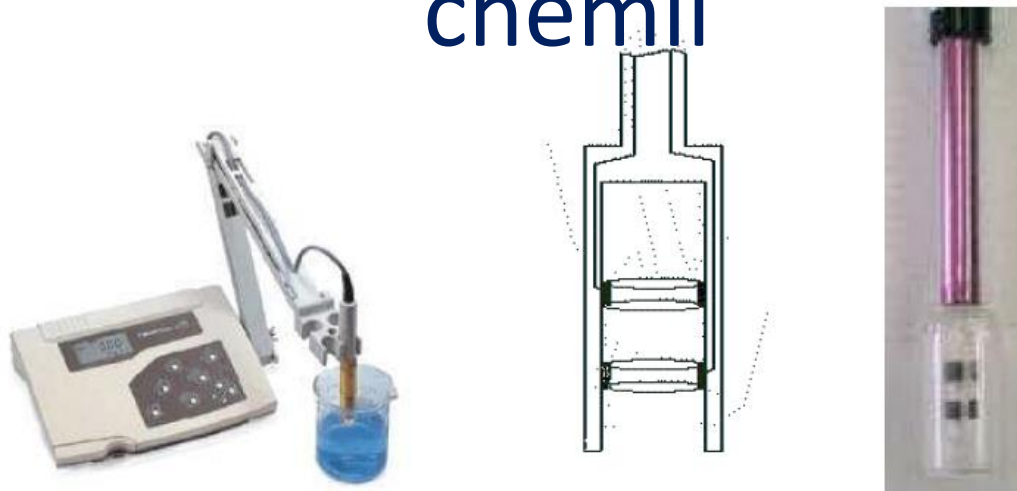
Konduktometria

Metoda elektroanalityczna oparta na pomiarze przewodnictwa elektrolitycznego, którego wartość ulega zmianie wraz ze zmianą stężenia jonów zawartych w roztworze.

Konduktometria . Zastosowania w chemii

- Wyznaczanie stałej równowagi dysocjacji słabych elektrolitów . Prawo rozcieczeń Ostwalda
- Wyznaczanie granicznego przewodnictwa molowego . Prawo Kohlrauscha, prawo rozcieczeń Ostwalda
- Miareczkowanie kwasowo-zasadowe
- Miareczkowanie strąceniowe
- Wyznaczanie rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych
- Wyznaczanie liczb przenoszenia

Konduktometria . zastosowanie w chemii



Konduktometr (lub **miernik konduktancji**) - przyrząd pomiarowy, używany w konduktometrii do pomiaru przewodności roztworów elektrolitów. Jest on stosowany do orientacyjnych pomiarów zanieczyszczenia, zasolenia wody oraz w miareczkowaniu konduktometrycznym.

przewodnictwo	zakres [mS/cm] rozdzielczość dokładność kalibracja stała komórki[cm⁻¹] temp. odn. [°C] komp. temp. wsp. temp. [%/°C]	0...199,9 do 0,01 uS/cm 1 % zakresu pom. do 5 pkt. (1 pkt. na zakres) 0,1; 1,0; 10,0 15...30 Lin (0...+80°C) 0,0...10,0
---------------	--	--

Konduktometria

Większość konduktometrów mierzy przewodnictwo właściwe, które można obliczyć ze wzoru:

$$\kappa = \sigma = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{S}{cm} \right]$$

,gdzie: σ – konduktywność (przewodność właściwa), R – opór elektrolitu [Ω] o przekroju S [m^2] i długości l [m]; ρ – opór właściwy [$\Omega \cdot m$].

Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne - w chemii analitycznej chemiczna technika miareczkowania polegająca na pomiarze zmian przewodnictwa elektrycznego analizowanego roztworu w trakcie stopniowego dodawania do niego odczynnika miareczkującego. Znajduje zastosowanie w przypadku roztworów silnie zabarwionych lub mętnych, a także w reakcjach, w których tworzą się kompleksy.

Miareczkowanie konduktometryczne przeprowadzane jest zwykle w układzie kwas-zasada. O przewodnictwie układu kwas-zasada decydują głównie bardzo ruchliwe jony hydroniowe, a zatem jest ono funkcją pH układu.

Alkacymetryczne miareczkowanie

Alkacymetria

Nazwę alkacymetria utworzono przez połączenie dwóch słów: *alkalimetria*, czyli miareczkowanie mianowanymi roztworami zasad oraz *acydymetria*, czyli miareczkowanie mianowanymi roztworami kwasów. Metody alkacymetryczne nazywane są także metodami zobojętnienia, ponieważ opierają się one na reakcji zobojętnienia, czyli reakcji kwasu z zasadą, w wyniku której powstaje sól i woda.

Odwróceniem reakcji zobojętnienia jest reakcja hydrolizy.

Podczas miareczkowania, mianowane roztwory kwasu lub zasady wprowadza się do analizowanej próbki w takiej ilości, aby osiągnąć taki moment, w którym liczba milimoli (moli) dodanego odczynnika jest stechiometrycznie równa liczbie milimoli (moli) oznaczanego składnika w analizowanym roztworze.

Co to oznacza?

To oznacza, że wprowadzając mianowany roztwór do analizowanej próbki, dochodzimy do momentu kiedy reagenty występują w ilościach stechiometrycznych.

W każdym z tych przypadków, w miarę wprowadzania substancji miareczkującej, w roztworze zachodzą zmiany stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych, następuje więc zmiana pH roztworu.

Zmiany pH, następujące podczas miareczkowania można przedstawić graficznie: na osi x oznacza się ilości zużytego roztworu mianowanego, na osi y - pH. Ilościowy przebieg zmian pH w roztworze podczas miareczkowania odzwierciedla *krzywa miareczkowania*, która przedstawia zmiany pH roztworu w zależności od objętości zużytego roztworu miareczkującego.

Podczas miareczkowania mianowany roztwór kwasu lub zasady wprowadza się do analizowanej próbki w takiej ilości, aby uchwycić moment, kiedy reagenty przereagują w ilościach stechiometrycznych. Moment, kiedy reagenty występują w ilościach stechiometrycznych nosi nazwę **punktu równoważnikowego (PR)**

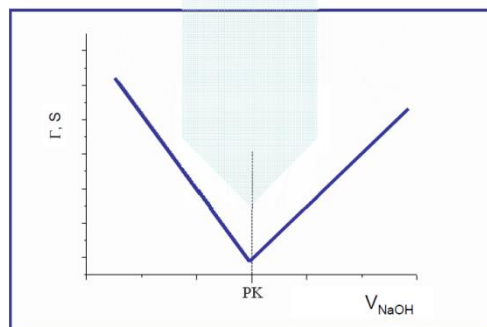
W oznaczeniach alkacymetrycznych można przeprowadzać;

- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem
- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

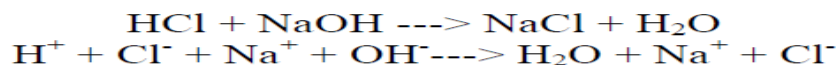
W każdym z tych przypadków, w miarę wprowadzania substancji miareczkującej, w roztworze zachodzą zmiany stężenia jonów wodorowych lub wodorotlenowych, następuje więc zmiana pH roztworu.

Miareczkowanie konduktometryczne

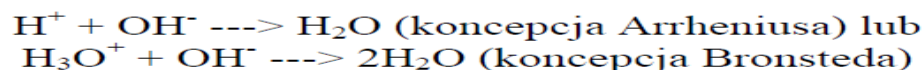
- Alkacymetryczne miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą



<http://go.microsoft.com/fwlink/?...>
Reakcja mocnego kwasu z mocną zasadą Przykładem może być reakcja 1 mola kwasu solnego z 1 molem wodorotlenku sodowego.



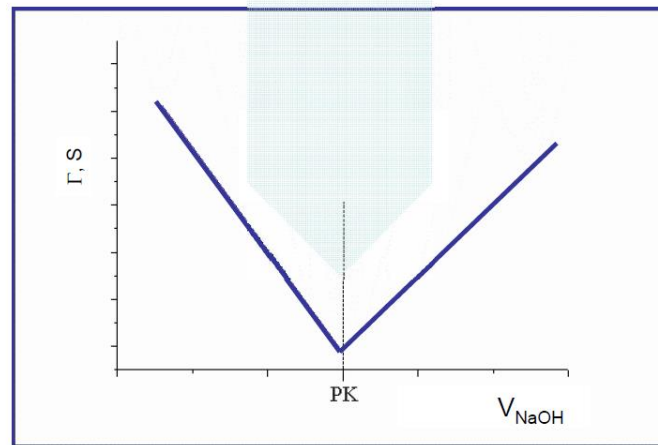
Ponieważ Na^+ i Cl^- występują po obu stronach równania, można je opuścić i otrzymać równanie.



Po zmieszaniu stechiometrycznych ilości mocnego kwasu i mocnej zasady otrzyma się formalnie roztwór soli oraz wodę. Sól która powstała w reakcji mocnego kwasu i mocnej zasady nie ulega hydrolizie. Odczyn roztworu jest obojętny ($\text{pH} = 7$)

Miareczkowanie konduktometryczne

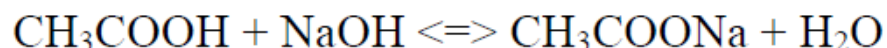
- Alkacymetryczne miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą



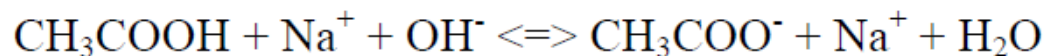
Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą ruchliwe jony hydroniowe (H_3O^+) zostają związane w niezdysocjowane cząsteczki wody. Na ich miejsce pojawiają się mniej ruchliwe jony metalu. Po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania (PK) zaczyna rosnąć przewodnictwo ze względu na wzrost stężenia jonów wodorotlenkowych (OH^-).

Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Reakcja słabego kwasu z mocną zasadą Całkiem inny efekt reakcji zobojętnienia otrzymamy, gdy 1 mol kwasu octowego reaguje z 1 molem wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór nie jest obojętny, lecz słabo zasadowy.



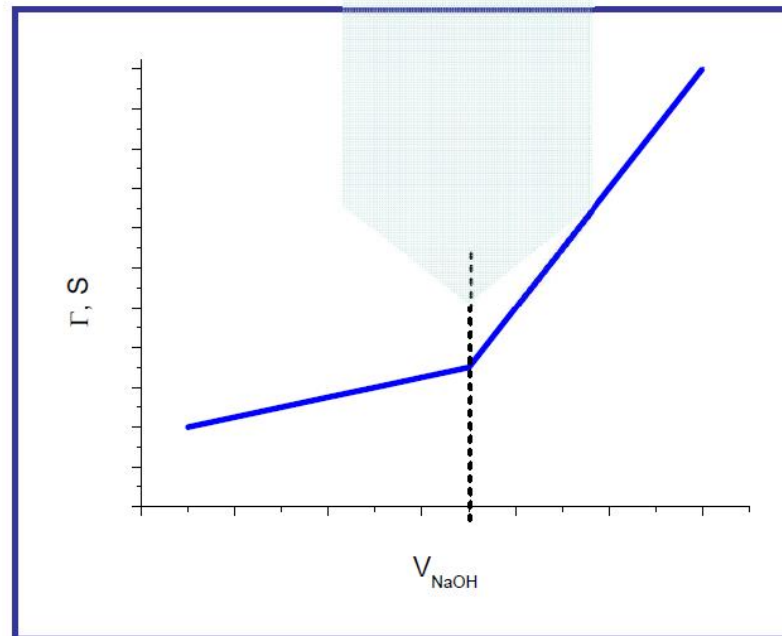
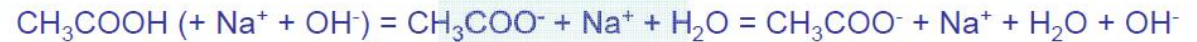
Czyli w tym przypadku nie uzyskaliśmy tego co ogólnie nazwaliśmy "zobojętnieniem". Dzieje się tak dlatego, ponieważ w reakcji powstaje sól, która ulega reakcji hydrolizy. Wynikiem tej reakcji jest nadanie roztworowi odczynu zasadowego. Zasadowy odczyn roztworu jest spowodowany powstaniem dodatkowych ilości OH^- w reakcjach. Przebieg reakcji chemicznej przedstawia poniższe równanie



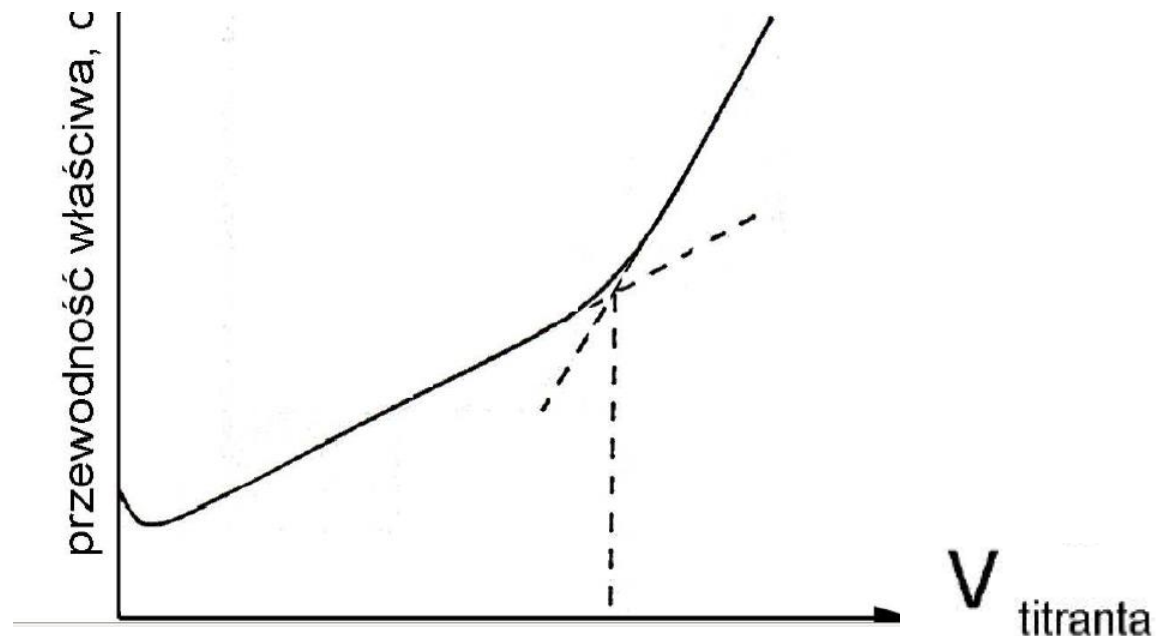
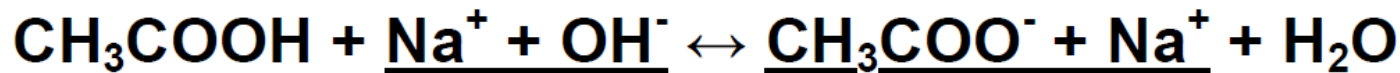
Miareczkowanie konduktometryczne

- Alkacymetryczne miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Przy miareczkowaniu słabych kwasów, nie zauważa się początkowego spadku przewodnictwa, gdyż od razu powstaje mocny elektrolit. Pomimo tego po osiągnięciu punktu równoważnikowego, stężenie jonów hydroksylowych i ciągle zwiększanie się sumy stężeń wszystkich jonów, powoduje powstanie wyraźnego załamania w punkcie zubożnienia na krzywej miareczkowania



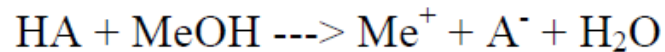
Przykład: Reakcja kwasu octowego z wodorotlenkiem sodu.



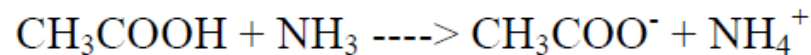
Początkowe zmniejszenie przewodnictwa spowodowane jest wiązaniem niewielkiej ilości jonów hydroniowych pochodzących ze słabo dysocjowanego kwasu. Następnie wzrost przewodności jest wynikiem tworzenia dobrze dysocjującej soli (octanu sodu). Po przekroczeniu PK następuje silny wzrost przewodnictwa w wyniku pojawienia się jonów wodorotlenkowych.

Miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą

Reakcja słabego kwasu ze słabą zasadą Równanie ogólne dla reakcji słabego kwasu i słabej zasady jest następujące.



Przykładem może być reakcja.

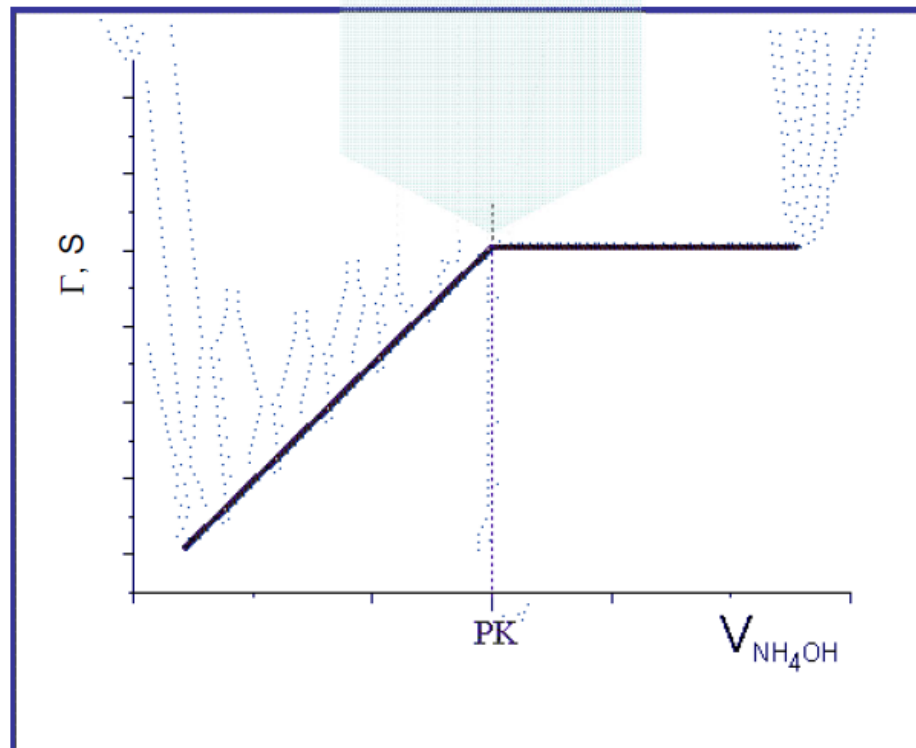
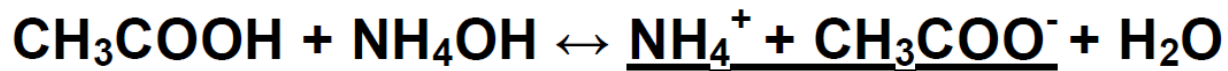


Na podstawie tego równania nie można bezpośrednio określić odczynu otrzymanego roztworu przez zmieszanie roztworów zawierających stechiometryczne ilości słabego kwasu i słabej zasady. Jeżeli moc słabego kwasu i moc słabej zasady są porównywalne, to pH otrzymanego roztworu jest bliskie 7. W przypadku gdy jeden z substratów jest mocniejszy, to właśnie on będzie decydował o odczynie roztworu. Odczyn w tym przypadku może być lekko kwasowy lub lekko zasadowy.

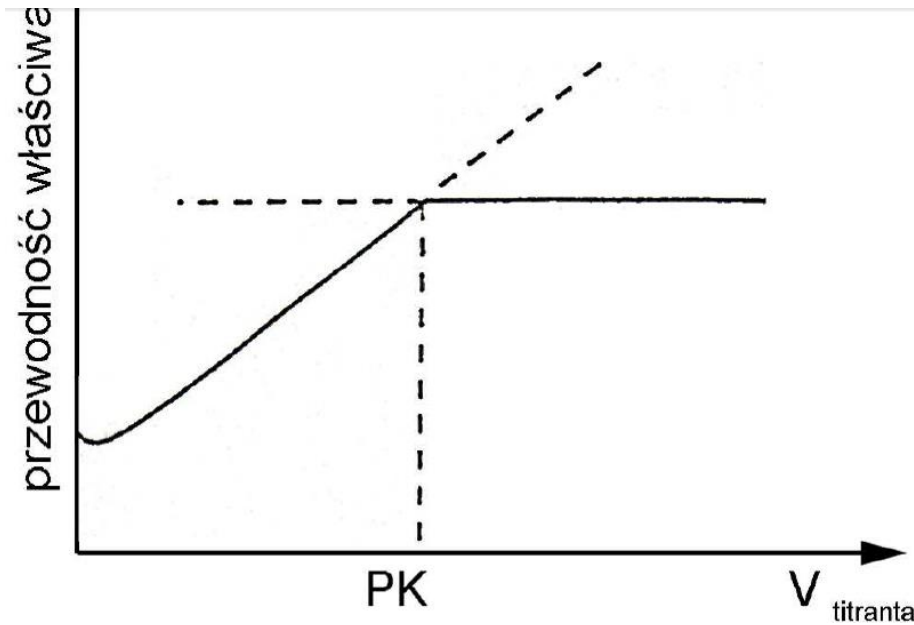
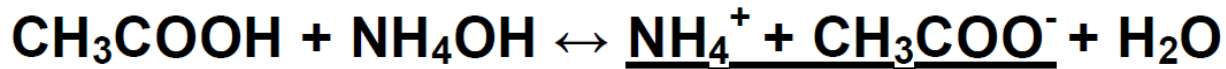
Miareczkowanie konduktometryczne

- Alkacymetryczne miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą

Przykład: Miareczkowanie kwasu octowego wodorotlenkiem amonu.



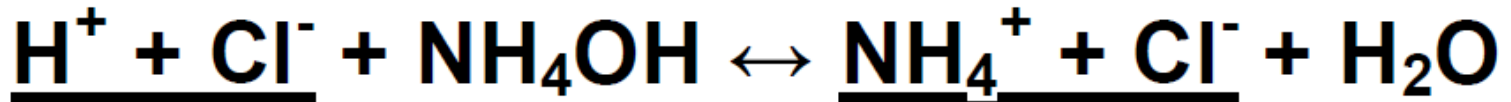
Przykład: Miareczkowanie kwasu octowego wodorotlenkiem amonu.



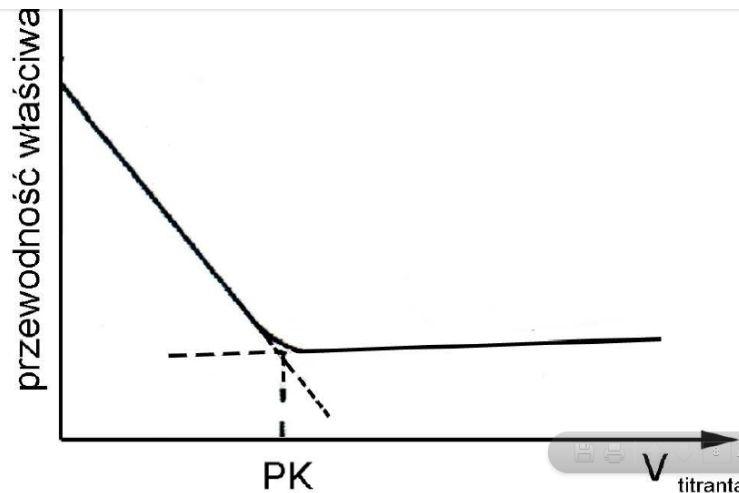
Początkowe zmniejszenie przewodnictwa spowodowane jest wiązaniem niewielkiej ilości jonów hydroniowych pochodzących ze słabo dysocjowanego kwasu. Potem przewodność rośnie na skutek tworzenia się jonu amonowego (NH_4^+), a po przekroczeniu PK ustala się na pewnym poziomie gdyż przewodność trudno dysocjującego NH_4OH jest niewielka.

d) Miareczkowanie mocnego kwasu słabą zasadą.

Przykład: Reakcja kwasu solnego z wodorotlenkiem amonu.



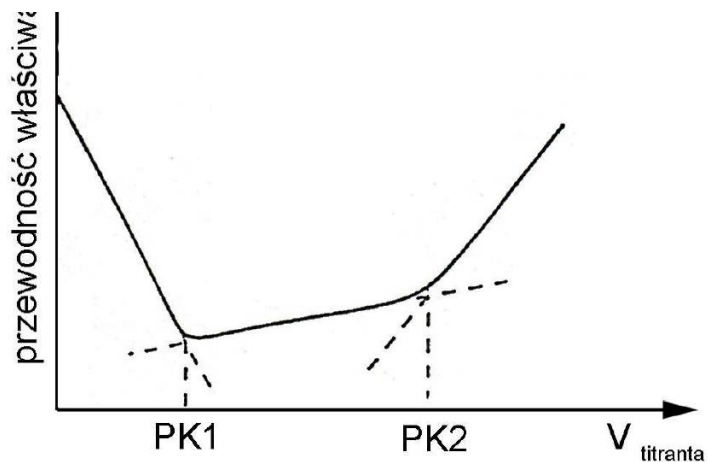
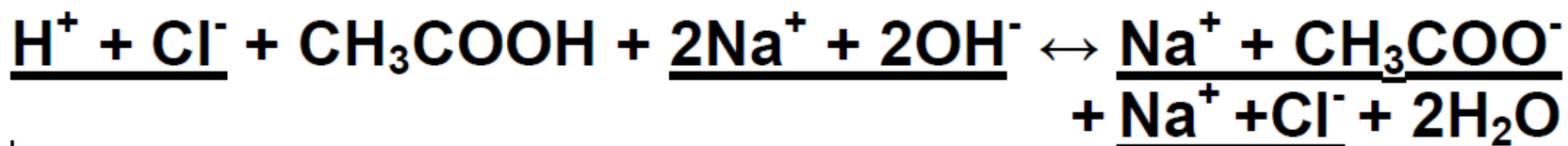
Krzywa miareczkowania mocnego kwasu przy użyciu słabej zasady



Podczas miareczkowania mocnego kwasu słabą zasadą ruchliwe jony hydroniowe (H_3O^+) zostają związane w niezdisocjowane cząsteczki wody. Po neutralizacji kwasu przewodność właściwa ustala się na pewnym poziomie gdyż przewodność trudno dysocjującego NH_4OH jest niewielka.

e) Miareczkowanie mieszaniny mocnego i słabego kwasu przy użyciu mocnej zasady.

Przykład: Reakcja kwasu solnego i kwasu octowego z wodorotlenkiem sodu.

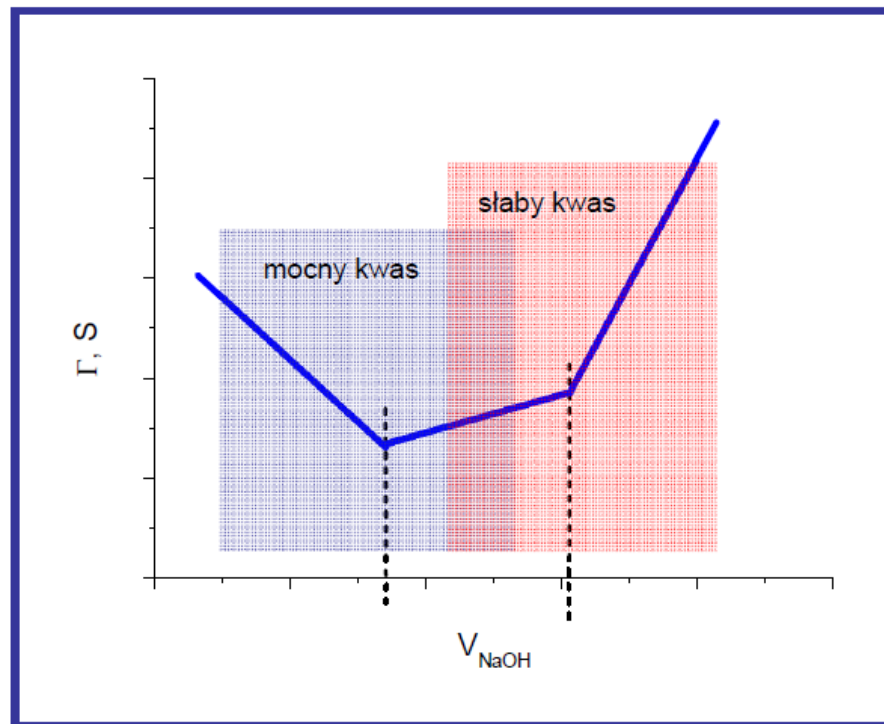


Przed PK1 wykres zachowuje się jak przy miareczkowaniu mocnego kwasu mocną zasadą. Po punkcie PK1 krzywa przyjmuje postać miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą.

Najpierw reaguje mocniejszy kwas o większej stałej dysocjacji.

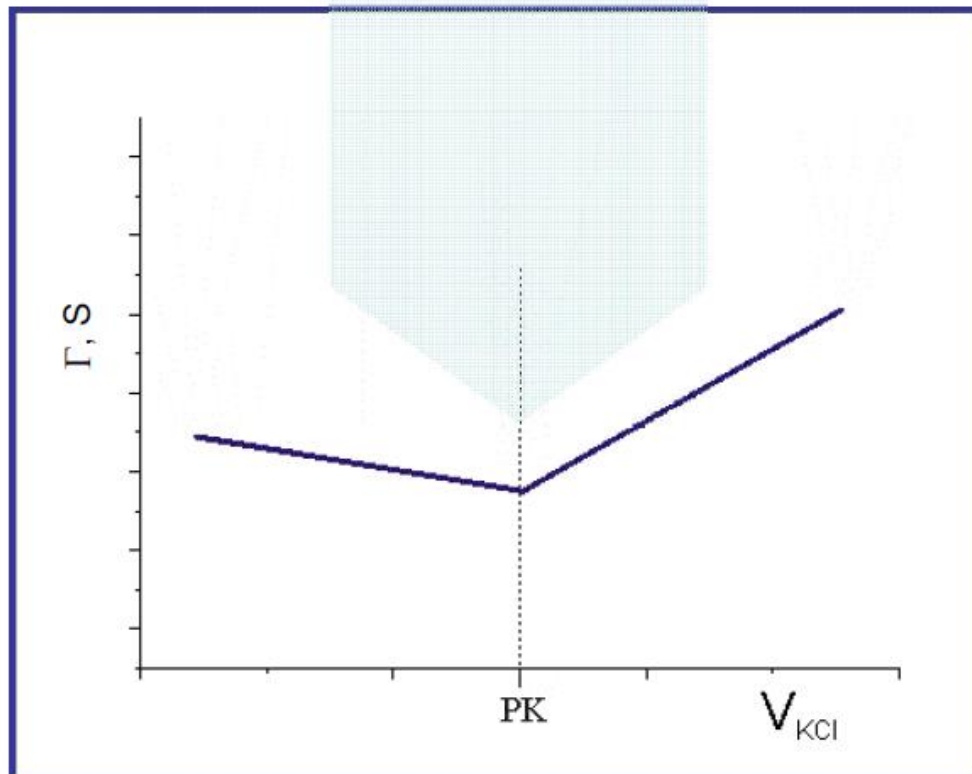
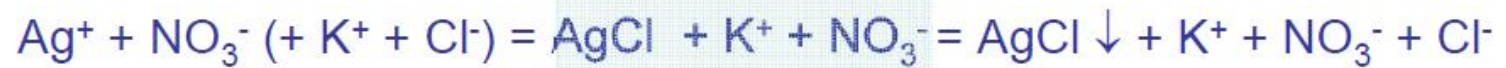
Miareczkowanie konduktometryczne

Przykład : Pokaż na wykresie Γ vs V_{NaOH} przebieg alkacymetrycznego miareczkowania mieszaniny słabego kwasu i mocnego kwasu zasadą.



Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie strąceniowe



Rozpuszczalność soli trudnorozpuszczalnych

Korzystamy z zależności:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{\Gamma \cdot k}{c}$$

jeżeli sól jest trudnorozpuszczalna to c jest na tyle małe, i możemy założyć, że:

$$\Lambda_m \cong \Lambda_0$$

wtedy

$$\Lambda_0 = \frac{\kappa}{c} = \frac{\Gamma \cdot k}{c}$$

oraz

$$c = \frac{\Gamma \cdot k}{\Lambda_0} = \frac{\Gamma \cdot k}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}$$

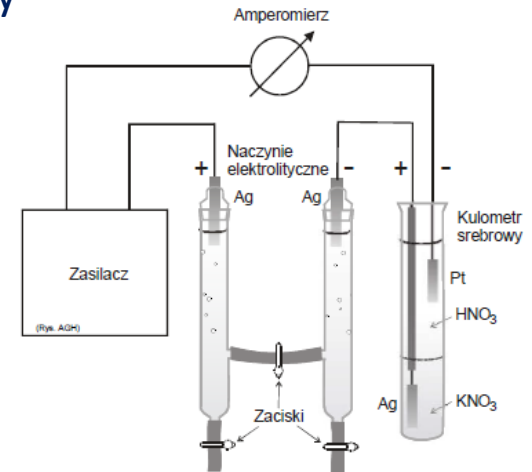
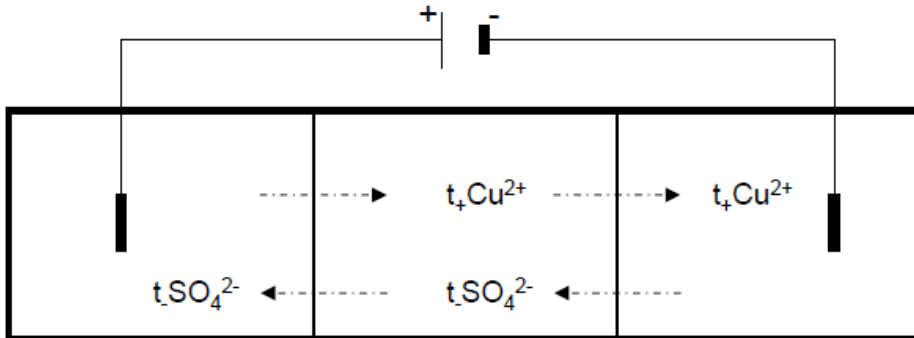
Ponieważ sól trudnorozpuszczalna wnosi do roztworu niewiele jonów, przewodnictwo takiego roztworu jest porównywalne z przewodnictwem wody, z której ten roztwór wykonano. Należy to uwzględnić przyjmując, że:

$$\Gamma = (\Gamma_{r-r} - \Gamma_{woda})$$

Pomiar G wykonujemy dwukrotnie w tym samym naczynku, najpierw dla czystej wody, następnie dla roztworu badanej soli

Wyznaczanie liczb przenoszenia

Metoda Hittorfa PRZYPOMNIENIE: z ruchem jonów związany jest ruch masy



Zmiana w wyniku przepływu ładunku 2·96500 C	Przestrzeń katodowa	Przestrzeń anodowa
Zmiana wywołana przez reakcje elektrodowe	- 1 mol Cu ²⁺	+ 2 mole H ⁺
Zmiana wywołana przez migrację jonów	+ t ₊ mola Cu ²⁺ - t ₋ mola SO ₄ ²⁻	- t ₊ mola Cu ²⁺ + t ₋ mola SO ₄ ²⁻
Sumaryczna zmiana w przestrzeni elektrodowej	- t ₋ mol CuSO ₄	+ 1 mol H ₂ SO ₄ - t ₊ mola CuSO ₄

