TRANSPORTNÍ JEVY V ROZTOCÍCH ELEKTROLYTŮ

Při průchodu proudu iontovými vodiči dochází k transportním, tedy *nerovnovážným* jevům.

- vodivost elektrolytů
- elektrolytický převod

VODIVOST ELEKTROLYTŮ

Ohmův zákon: $I = \frac{U}{R}$

Odpor vůči vedení proudu R $R = \rho \cdot \frac{\ell}{\mathcal{A}}$

(pro vodiče elektronové i iontové) závisí na materiálu vodiče

ℓ délka vodiče [m], $\mathcal{A}$ plocha průřezu vodiče [m^2] , ρ měrný odpor [Ω·m]

měrná vodivost (elektrolytická konduktivita) [$\Omega^{-1}\cdot m^{-1} = S\cdot m^{-1}$]

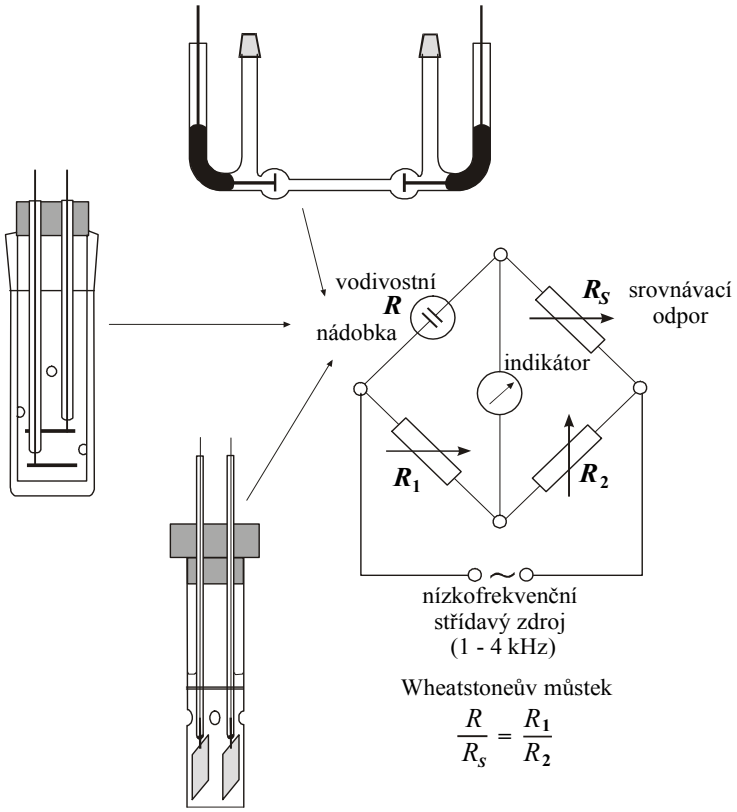
$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{R\cdot\mathcal{A}} = \frac{\ell\cdot I}{U\cdot\mathcal{A}} = \frac{I}{E\cdot\mathcal{A}} \qquad (E = \frac{U}{\ell}),\ \frac{I}{\mathcal{A}} = \kappa\cdot\frac{U}{\ell}$$

κ - vodivost vodiče tvaru krychle o hraně jednotkové délky.

pro tuhé látky charakteristická konstanta, u roztoků závisí na jejich koncentraci.

Měření vodivosti

Wheatstoneův můstek



vodivost vody (při 18°C) :

destilovaná voda

$\kappa = 70\cdot10^{-6}$ S m^{-1}

„vodivostní“ voda

$\kappa = 3{,}8\cdot10^{-6}$ S m^{-1}

Konstanta nádobky:

$$C = \frac{\ell}{\mathcal{A}} = \kappa\cdot R$$

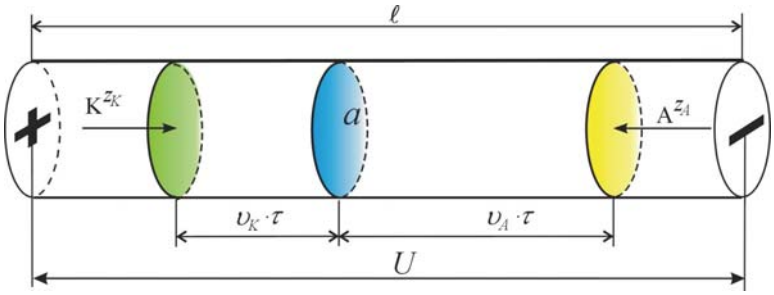
Na čem závisí měrná vodivost?

Schopnost roztoku převádět proud je tím větší, čím více je přítomno částic nesoucích náboj.

Celková konduktivita by za předpokladu ideálního chování měla být úměrná koncentraci elektrolytu, iontové příspěvky ke konduktivitě úměrné iontovým koncentracím.

Odvození:

Trubice průřezu o ploše $\mathcal{A}$ naplněná elektrolytem



elektrolyt: $\mathrm{K}_{\nu_K}\mathrm{A}_{\nu_A} = \nu_K \mathrm{K}^{z_K} + \nu_A \mathrm{A}^{z_A}$

Zvoleným průřezem o ploše $\mathcal{A}$ projde za určitou dobu τ látkové množství

kationtů $n_K = \upsilon_K \cdot \tau \cdot \mathcal{A} \cdot c_K$; jeden mol nese náboj $z_K \cdot F$,

aniontů $n_A = \upsilon_A \cdot \tau \cdot \mathcal{A} \cdot c_A$; jeden mol nese náboj $z_A \cdot F$.

Kationty přenesou náboj $Q_K = \upsilon_K \cdot \tau \cdot \mathcal{A} \cdot c_K \cdot z_K \cdot F$,

anionty $Q_A = \upsilon_A \cdot \tau \cdot \mathcal{A} \cdot c_A \cdot z_A \cdot F$, celkem $Q = Q_K + Q_A$

Procházející proud: $I = \dfrac{Q}{\tau} = \dfrac{(\upsilon_K \cdot z_K \cdot c_K + \upsilon_A \cdot z_A \cdot c_A) \cdot \mathcal{A} \cdot F \cdot \tau}{\tau}$

Z Ohmova zákona $I = \dfrac{U}{R} = \dfrac{U}{(\rho \cdot \ell / \mathcal{A})} = \kappa \cdot \dfrac{U \cdot \mathcal{A}}{\ell} \quad \Rightarrow \quad \kappa = I \cdot \dfrac{\ell}{U \cdot \mathcal{A}}$

dosazení za I: $\kappa = (\upsilon_K \cdot z_K \cdot c_K + \upsilon_A \cdot z_A \cdot c_A) \cdot \mathcal{A} \cdot F \cdot \dfrac{\ell}{U \cdot \mathcal{A}}$

Poměr $U/\ell = E$ je roven intenzitě elektrického pole a koncentraci kationtů c_K a aniontů c_A vyjádříme pomocí stupně disociace α:

$$c_K = \nu_K \cdot c \cdot \alpha \quad , \quad c_A = \nu_A \cdot c \cdot \alpha$$

kde c je koncentrace elektrolytu (před disociací). Pak

$$\kappa = (\upsilon_K \cdot z_K \cdot \nu_K + \upsilon_A \cdot z_A \cdot \nu_A) \cdot \frac{F}{E} \cdot c \cdot \alpha$$

Zavedeme veličinu, která charakterizuje rychlost pohybu iontu v poli o jednotkové intenzitě – ***pohyblivost iontu*** $u_i = \upsilon_i / E$ s rozměrem

$$\frac{\mathrm{m \cdot s^{-1}}}{\mathrm{V \cdot m^{-1}}} = \mathrm{m^2\, V^{-1}\, s^{-1}},$$

$$\boxed{\kappa = (u_K \cdot z_K \cdot \nu_K + u_A \cdot z_A \, \nu_A) \cdot c \cdot \alpha \cdot F = \kappa_K + \kappa_A}$$

Celková konduktivita je tedy (za předpokladu ideálního chování) úměrná koncentraci elektrolytu, iontové příspěvky ke konduktivitě jsou úměrné iontovým koncentracím – to lze očekávat na základě představy, že schopnost roztoku převádět proud je tím větší, čím více je přítomno částic nesoucích náboj.

Konduktivita dána *pohyblivostí*, *koncentrací*, *nábojem* **iontů**

Iontová vodivost

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = u_i \cdot z_i \cdot F$$

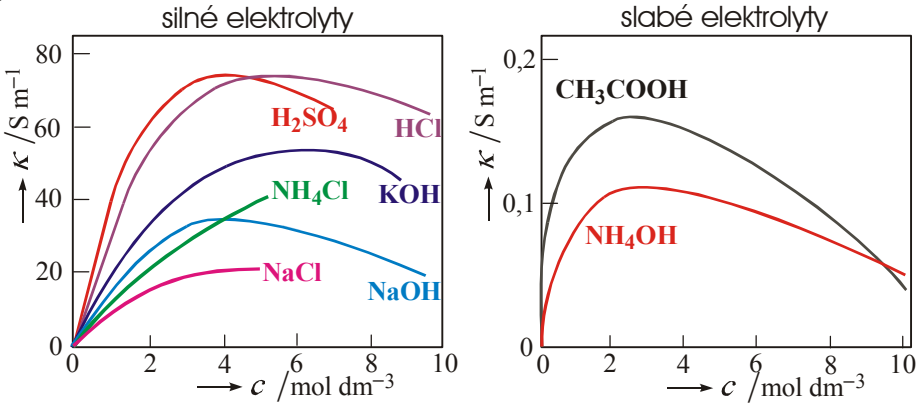
Molární vodivost

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \nu_A \cdot \underbrace{u_A \cdot z_A \cdot F}_{\lambda_A} + \nu_K \cdot \underbrace{u_K \cdot z_K \cdot F}_{\lambda_K} = \boxed{\nu_A \cdot \lambda_A + \nu_K \cdot \lambda_K}$$

[„***ekvivalentová vodivost***“

$$\lambda_{ei} = \frac{\kappa_i}{z_i \cdot c_i} = u_i \cdot F \quad \text{a} \quad \lambda_e = \frac{\kappa}{z_K \cdot \nu_K \cdot c} = \frac{\kappa}{z_A \cdot \nu_A \cdot c} = (u_K + u_A) \cdot F$$

Reálné roztoky:



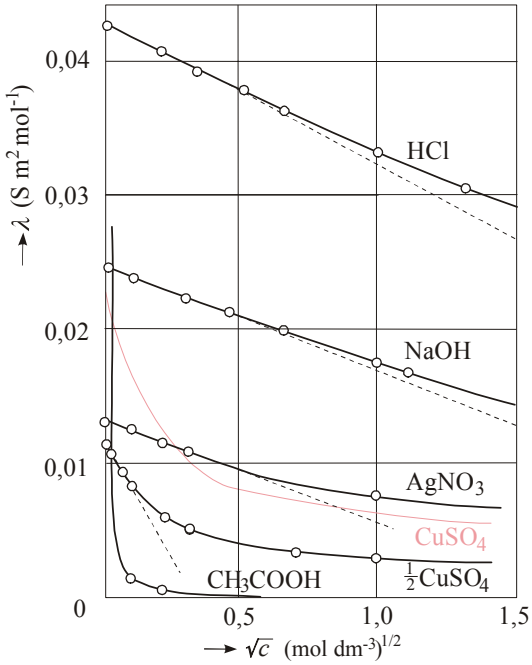
Ani molární vodivost tedy není charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt.

- její limitní hodnota λ^∞ při nulové koncentraci:

$$\lambda^\infty = \lim_{c \to 0} \lambda \quad , \quad \lambda_i^\infty = \lim_{c \to 0} \lambda_i$$

roztoky silných elektrolytů

$$\boldsymbol{\lambda = \lambda^\infty - k \cdot \sqrt{c}}$$



Zákon o nezávislé migraci (putování) iontů

Kohlrausch: rozdíly hodnot λ^∞ u solí, které mají společný iont, nezávisí na povaze tohoto iontu

	λ^∞		λ^∞		λ^∞
KCl	149,86	KI	150,38	$KClO_4$	140,04
NaCl	126,45	NaI	126,94	$NaClO_4$	116,48
$\Delta\lambda^\infty$	23,4		23,4		23,6

Kohlrauschův zákon o nezávislé migraci iontů: Při mezním zředění je limitní molární vodivost součtem svou na sobě nezávislých členů, z nichž jeden je charakteristický pro kation, druhý pro anion:

$$\lambda^{\infty} = \nu_K \cdot \lambda_K^{\infty} + \nu_A \cdot \lambda_A^{\infty}$$

Výpočet limitních molárních vodivostí slabých elektrolytů na základě Kohrauschova zákona

Např. λ^{∞} organických kyselin z hodnot λ^{∞} jejich solí, které jsou naopak silnými elektrolyty. λ^{∞} kyseliny octové

λ^{∞} (CH_3COONa) = 0,0091 S m^2 mol^{-1}
λ^{∞} (HCl) = 0,0426 S m^2 mol^{-1}
λ^{∞} (NaCl) = 0,012645 S m^2 mol^{-1}

λ^{∞} (CH_3COOH) $= \lambda^{\infty}(CH_3COONa) + \lambda^{\infty}(HCl) - \lambda^{\infty}(NaCl) =$
$(= \lambda^{\infty}(CH_3COO^-) + \lambda^{\infty}(Na^+) + \lambda^{\infty}(H^+) + \lambda^{\infty}(Cl^-) - \lambda^{\infty}(Na^+) - \lambda^{\infty}(Cl^-) =)$
$= 0{,}0091 + 0{,}0426 - 0{,}012645 = 0{,}03908$ S m^2 mol^{-1}

Při nekonečném zředění mizí rozdíl mezi silnými a slabými elektrolyty
- (hodnota λ^{∞} (CH_3COOH) je souměřitelná s hodnotou λ^{∞} (HCl))

Vodivost slabých elektrolytů a stupeň disociace

Slabé elektrolyty - Arrhenius - ***disociační stupeň*** - $\alpha = \dfrac{\lambda}{\lambda^{\infty}}$

Silné elektrolyty - λ/λ^{∞} - ***vodivostní poměr***

♣ *Disociační konstanta slabých elektrolytů - Ostwaldův zřeďovací zákon*

Při disociace slabého, např. uni-univalentního elektrolytu BA o počáteční relativní koncentraci $c_{rel} = c/c^{st}$:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

relativní koncentrace jednotlivých složek:

$$(c_{BA})_{rel} = c_{rel} \cdot (1-\alpha) \quad , \quad (c_{B^+})_{rel} = c_{rel} \cdot \alpha \quad , \quad (c_{A^-})_{rel} = c_{rel} \cdot \alpha$$

Disociační konstanta

$$K = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AB}} = \frac{\gamma_{B^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{AB}} \cdot \frac{(c_{B^+})_{rel} \cdot (c_{A^-})_{rel}}{(c_{AB})_{rel}} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{AB}} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot c_{rel}^2}{c_{rel} \cdot (1-\alpha)}$$

za stupeň disociace dosadíme $\alpha = \lambda/\lambda^{\infty}$,

$$K = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{AB}} \cdot \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}\right)^2 \cdot c_{rel}}{1 - \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{AB}} \cdot \left(c_{rel} \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda)} \right) = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{AB}} \cdot K^* \qquad \text{(A)}$$

Ideální roztoky: $$K = K^* = c_{rel} \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda)}$$ ***(Ostwaldův zřeďovací zákon)***

Reálné roztoky

- extrapolace naměřených dat K^* na nulovou koncentraci:

nedisociovaný elektrolyt : $\gamma_{AB} = 1$

střední aktivitní koeficient - z limitního Debye-Hückelova zákona:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot z_K \cdot z_A \cdot \sqrt{I}$$

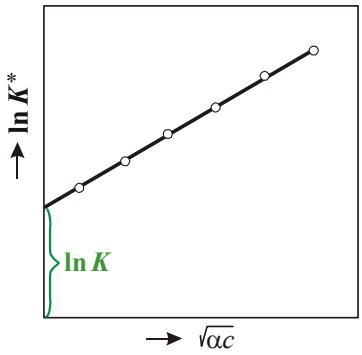
pro uni-uni elektrolyt $I = 0{,}5(\alpha c + \alpha c) = \alpha c$, $z_K = z_A = 1$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot \sqrt{\alpha c}$$

Dosazení do (A) a zlogaritmování

$$\ln K = \ln K^* + 2 \ln \gamma_{\pm} = \ln K^* - 2A \cdot \sqrt{\alpha c}$$

$$\ln K^* = \ln K + 2A \cdot \sqrt{\alpha c}$$



Vyneseme-li tedy do grafu $\ln K^*$ proti $\sqrt{\alpha c}$, dostaneme logaritmus disociační konstanty jako úsek na svislé ose.

♣ *Zjišťování nízkých koncentrací pomocí vodivostních měření*

V silně zředěných roztocích (např. nasycené roztoky tzv. „nerozpustných solí“) $\lambda \cong \lambda^{\infty}$

$$c = \kappa/\lambda^{\infty},$$

$$\kappa = \kappa_{exp} - \kappa_{voda} \quad , \quad \lambda^{\infty} = \nu_K \cdot \lambda_K^{\infty} + \nu_A \cdot \lambda_A^{\infty}$$

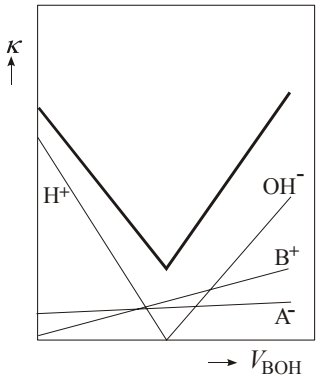
Limitní iontové vodivosti - v tabulkách

♣ *Konduktometrie*

Závislost vodivosti roztoku elektrolytu na povaze a koncentraci rozpuštěného elektrolytu umožňuje určovat bod ekvivalence ze změny vodivosti při titraci (***konduktometrická titrace***)

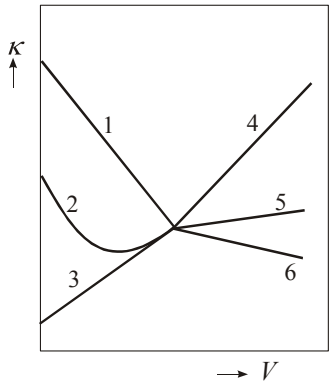
- pro reakce, při nichž se v roztoku z iontů tvoří nevodivé částice (neutralizační a srážecí reakce
- pro reakce, při nichž se vzájemně vyměňují částice o různé molární vodivosti (substituční reakce, tvorba komplexů atd.)

Při titraci se nemá znatelně měnit objem roztoku – je třeba používat pokud možno koncentrovaná titrační činidla. Průběh závislosti vodivosti roztoku na objemu přidávaného titračního činidla ukazují následující obrázky:



Titrace silné kyseliny HA silnou zásadou BOH ▶

Velmi pohyblivé vodíkové ionty nahrazovány málo pohyblivými $B^+ \Rightarrow$ vodivost roztoku klesá až k bodu ekvivalence. Pak stoupá – kromě B^+ přibývají velmi pohyblivé OH^-.



1-4: titrovaná látka i titrační činidlo jsou silně vodivé

2-4: titrovaná látka nepříliš vodivá, titrační činidlo silně vodivé, (slabá kyselina silnou zásadou - nejprve ubývá H^+ iontů, pak se uplatňuje vodivost vznikající soli)

3-4: titrovaná látka nepatrně vodivá (velmi slabá kyselina), titrační činidlo silně vodivé,

1-5: titrovaná látka silně vodivá, titrační činidlo i produkty reakce málo vodivé

1-6: titrovaná látka silně vodivá, titrační činidlo i produkty reakce nepatrně vodivé (za bodem ekvivalence se projeví zřeďování roztoku

ELEKTROLYTICKÝ PŘEVOD

Při sledování koncentračních změn elektrolytu způsobených elektrolýzou bylo pozorováno, že úbytky elektrolytu v okolí katody a anody nejsou stejné. Hittorf (1853-59) provedl měření pro velké množství elektrolytů a na základě výsledků dospěl k závěru, že tyto nestejné koncentrační změny jsou způsobeny rozdílnou rychlostí migrace kationtů a aniontů. Protože neměl k dispozici žádnou metodu, jež by mu umožnila přímé zjištění absolutních rychlostí kationtů a aniontů (tu ostatně nemáme dodnes), musel se spokojit s relativními hodnotami. Zavedl veličiny, které nazval převodová čísla.

Převodové číslo je podíl celkového náboje přenesený uvažovaným druhem iontů,

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i \cdot \tau}{I \cdot \tau} = \frac{I_i}{I}$$

$$\boxed{t_K = \frac{v_K}{v_K + v_A}} \quad , \quad \boxed{t_A = \frac{v_A}{v_K + v_A}}$$

Převodová čísla představují *relativní rychlosti* příslušných iontů. *Jejich součet* je proto roven jedné, *jejich poměr* je roven poměru absolutních rychlostí

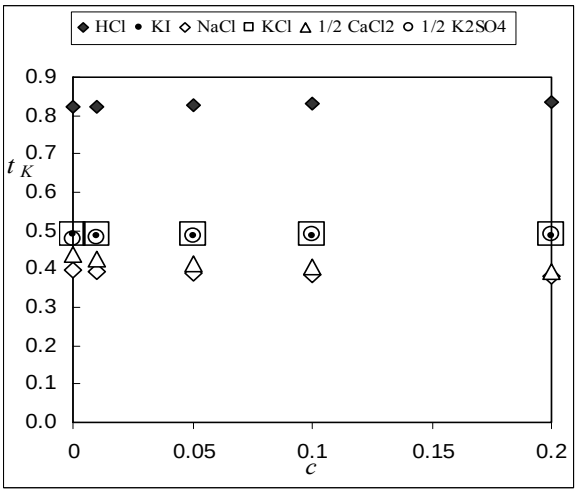
$$t_K + t_A = 1 \quad , \quad \frac{t_K}{t_A} = \frac{v_K}{v_A}$$

Hodnoty převodových čísel

Převodová čísla nejsou individuální charakteristikou iontu, ale pouze charakterizují ion v daném elektrolytu.

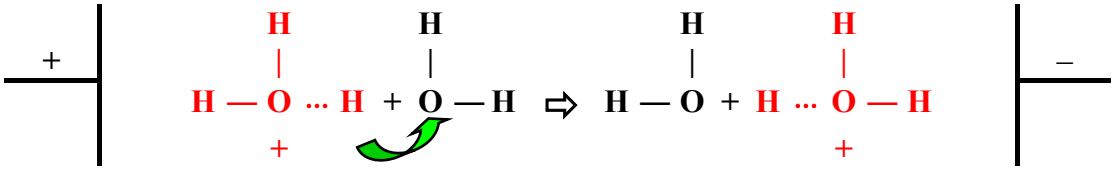
Převodová čísla kationtů některých elektrolytů při 25°C a různých koncentracích

c (mol dm^{-3})	0	0,01	0,05	0,1	0,2
HCl	0,821	0,825	0,829	0,831	0,834
NaCl	0,396	0,392	0,388	0,385	0,382
KCl	0,491	0,490	0,490	0,490	0,489
KI	0,489	0,488	0,488	0,488	0,488
½ K_2SO_4	0,479	0,483	0,487	0,489	0,491
½$CaCl_2$	0,438	0,426	0,414	0,406	0,395

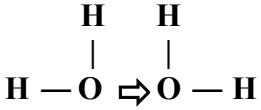


Z tabulky a grafického znázornění je vidět, že

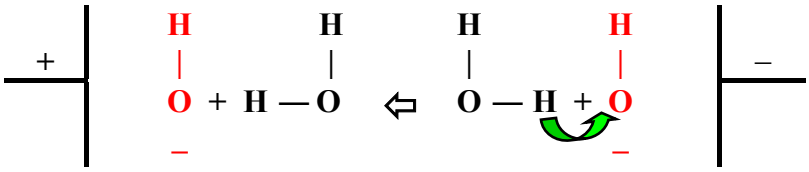
- Koncentrační závislost převodových čísel není příliš výrazná; experimentální data lze tedy snadno extrapolovat na nulovou koncentraci.
- Většina hodnot (až na oxoniové a hydroxidové ionty) se pohybují v rozmezí 0,4 až 0,6. H_3O^+ a OH^- se nepohybují vodným prostředím jako celek, ale výměnou protonu mezi ionty a molekulami vody. Proton z iontu H_3O^+ je převzat molekulou vody umístěnou ve směru ke katodě, takže vznikne nový ion H_3O^+ blíže ke katodě. Výsledek je týž, jako kdyby se původní ion přemístil směrem ke katodě. Předání protonu ale proběhne mnohem rychleji než transport celého, poměrně velkého iontu H_3O^+:



Po tomto přenosu se může donorová molekula otočit, takže se opět dostane do postavení, v němž může přijmout proton:



Podobně se přenosem protonu „pohybují“ ionty OH^-:



Příklady informací získaných z měření převodových čísel:

⇨ Převodová čísla alkalických kovů v roztocích chloridů stoupají od Li k Rb (při ∞ zředění):

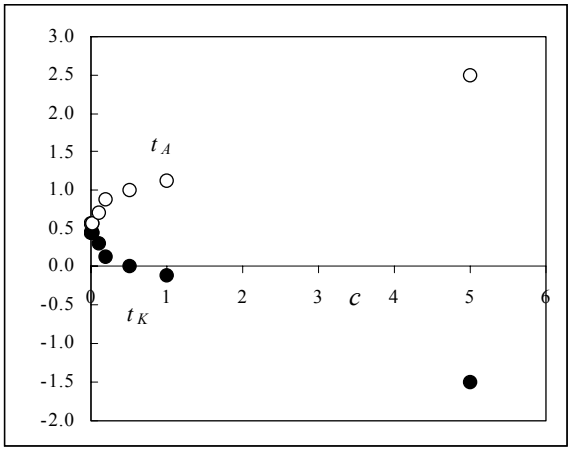
kation	Li	Na	K	Rb	Cs
t_K^∞	0,336	0,396	0,491	0,504	0,503

Trend uvedených převodových čísel je na první pohled zarážející - vzhledem k velikostem iontů by nejmenší pohyblivost, tj. převodové číslo, měl mít Cs^+. Vysvětlením je hydratace iontů. Elektrostatické interakce mezi nábojem iontu a dipólem molekuly vody způsobují, že ion je pevně obklopen několika molekulami vody, které se pak v elektrickém poli pohybují spolu s iontem. Nejmenší ion, Li^+, působí na polární molekuly největšími přitažlivými silami a u Cs^+ jsou tyto síly nejmenší.

⇨ Anomální převodová čísla. U některých látek se projevuje značná závislost převodových čísel na koncentraci (např. u CdI_2 nebo u AgCN). Od určité koncentrace se t_A nápadně zvětšují. V koncentrovanějších roztocích roste převodové číslo aniontu nad jedničku, převodové číslo kationtu dokonce nabývá záporných hodnot:

Převodová čísla v roztocích CdI_2 při různých koncentracích při teplotě 18 °C

c (mol dm^{-3})	t_K	t_A
0.005	0.445	0.555
0.01	0.444	0.556
0.02	0.442	0.558
0.1	0.296	0.704
0.2	0.122	0.878
0.5	0.003	0.997
1	-0.12	1.12
5	-1.5	2.5



Se stoupající koncentrací CdI_2 se posouvá rovnováha reakce

$$CdI_2 + 2\ I^- \leftrightarrow CdI_4^{2-}$$

stále více doprava a kadmium je tak ve stále větší míře převáděno ve formě komplexního aniontu do anodového prostoru.

⇨ **Zjišťování limitních molárních vodivostí**

λ_K^∞ a λ_A^∞ nelze měřit ale převodová čísla t_i^∞ a λ^∞ změřit

$$\lambda^\infty = \nu_A \cdot \underbrace{u_A^\infty \cdot z_A \cdot F}_{\lambda_A^\infty} + \nu_K \cdot \underbrace{u_K^\infty \cdot z_K \cdot F}_{\lambda_K^\infty} \quad , \quad z_K \cdot \nu_K = z_A \cdot \nu_A$$

$$t_K^\infty = \frac{u_K^\infty}{u_K^\infty + u_A^\infty} \quad , \quad t_i^\infty = \nu_i \cdot \frac{\lambda_i^\infty}{\lambda^\infty} \quad , \quad t_i = \nu_i \cdot \frac{\lambda_i}{\lambda}$$