

Przewodnictwo elektrolitów (7)

Rezystancja (opór bierny) dana jest wzorem (II prawo Ohma):

$$R = \frac{U}{i} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{s} \quad \frac{U}{l} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{i}{s} \quad \frac{i}{s} = j = \kappa \cdot \frac{U}{l} = \kappa \cdot E$$

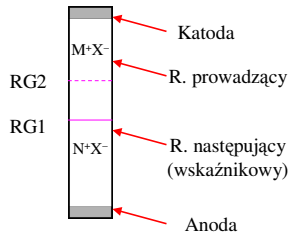
Chem. Fiz. TCH II/14

1

Wyznaczanie liczb przenoszenia (1)

Metoda ruchomej granicy (McInnesa).

$$u_M > u_N$$



Chem. Fiz. TCH II/14

2

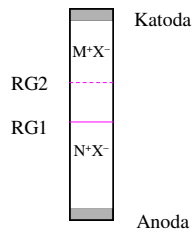
Wyznaczanie liczb przenoszenia (2)

Metoda ruchomej granicy (McInnesa).

$$q_+ = 0,001 \cdot c \cdot v \cdot (z_M) F$$

$$t_+ = \frac{q_+}{q} \quad q = i \cdot t$$

$$t_+ = \frac{0,001c \cdot v \cdot F}{i \cdot t}$$

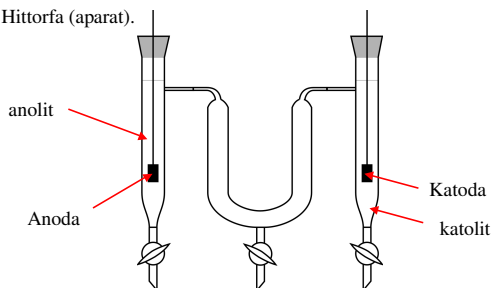


Chem. Fiz. TCH II/14

3

Wyznaczanie liczb przenoszenia (3)

Metoda Hittorfa (aparatus).



Chem. Fiz. TCH II/14

4

Wyznaczanie liczb przenoszenia (4)

Metoda Hittorfa (bilans).

Roztwór: AgNO_3 Katoda: Ag Anoda Ag

Jest to układ przykładowy, cała sztuka polega na sporządzeniu bilansu dla różnych układów elektrolit/elektrody.

Reakcja na katodzie: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}^0(\text{s})$

Reakcja na anodzie: $\text{Ag}^0(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$

Zakładamy, że przepuszczono znany ładunek q , który możemy oznaczyć jako iloczyn $i \cdot t$, lub mierzyć niezależnie kulometrem

Chem. Fiz. TCH II/14

5

Wyznaczanie liczb przenoszenia (5)

Metoda Hittorfa (bilans przestrzeni przykatodowej w molach).

jon	reakcja	migracja	łącznie
Ag^+	$-q/zF$	$+t, q/zF$	$-t, q/zF$
NO_3^-	---	$-t, q/zF$	$-t, q/zF$
Δ	(ubytek) $-t, q/zF$ mola AgNO_3		

Chem. Fiz. TCH II/14

6

Wyznaczanie liczb przenoszenia (5)

Metoda Hittorfa (bilans przestrzeni przyanodowej w molach).

jon	reakcja	migracja	łącznie
Ag ⁺	+q/zF	-t ₊ q/zF	+t ₋ q/zF
NO ₃ ⁻	---	+t ₊ q/zF	+t ₋ q/zF
Δ	(przyrost) +t ₋ q/zF mola AgNO ₃		

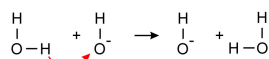
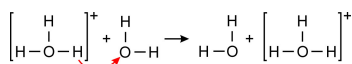
Chem. Fiz. TCH II/14

7

Szczególna ruchliwość jonów H⁺ i OH⁻

Graniczne przewodnictwo molowe wybranych jonów nieorganicznych [S·cm²/mol] w 25°C.

Jon	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	Li ⁺	K ⁺	ClO ₄ ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
λ ⁰	349,65	198,0	50,08	38,66	73,48	67,3	55,4	71,42



Chem. Fiz. TCH II/14

8

Miareczkowanie konduktometryczne

Co to jest miareczkowanie?

Miareczkowanie jest to dział analizy ilościowej polegający na stopniowym dodawaniu do roztworu próbki odczynnika (zwanego titrantem, najczęściej w postaci roztworu mianowanego z biurety)) reagującego z substancją oznaczaną (analitem) z równoczesnym śledzeniem postępów reakcji z wykorzystaniem dodatkowej techniki pomiarowej, co ma na celu wykrycie momentu stechiometrycznego zmieszania titranta i analitu. Moment ten nazywa się punktem równoważnikowym. Faktyczny punkt zakończenia miareczkowania zwany jest punktem końcowym. Im mniejsza rozbieżność między nimi, tym mniejszy błąd miareczkowania.

Chem. Fiz. TCH II/14

9

Miareczkowanie konduktometryczne (2)

Miareczkowania dzielimy według:

- reakcji analitycznej (kwasowo zasadowe, strąceniowe, kompleksometryczne, redoks)
- sposobu kontroli przebiegu reakcji – wykrycia PK (wizualne – ze wskaźnikami barwnymi, potencjometryczne, **konduktometryczne**, spektrofotometryczne, i inne)
- sposobu dozowania titranta (klasyczne, roztwór wzorcowy + biureta oraz kulometryczne).

Możliwe są jeszcze inne podziały, ze względu na szczegóły techniki.

Chem. Fiz. TCH II/14

10

Miareczkowanie konduktometryczne (3)

Krzywa miareczkowania:

Krzywa miareczkowania (doświadczalna lub wyliczona – modelowa) jest to wykres pewnej wielkości, będącej właściwością roztworu miareczkowanego, jako funkcji ilości (objętości roztworu wzorcowego, ładunku elektrycznego, a w ostatecznym rozrachunku zawsze liczby moli) titranta. W przypadku miareczkowania konduktometrycznego jest to wykres:

$$R=f(V_t) \text{ lub } G=f(V_t) \text{ lub } \kappa=f(V_t) \text{ lub } \lambda=f(V_t)$$

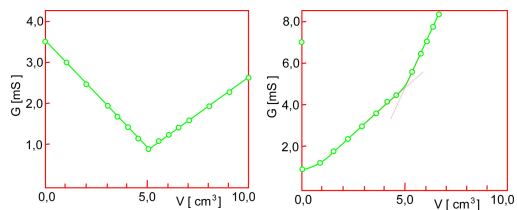
Chem. Fiz. TCH II/14

11

Miareczkowanie konduktometryczne (4)

mocny kwas – mocną zasadą

słaby kwas – mocną zasadą



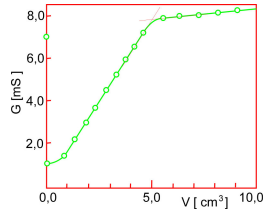
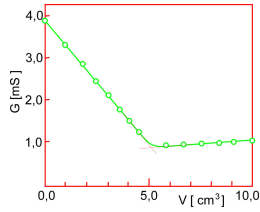
Chem. Fiz. TCH II/14

12

Miareczkowanie konduktometryczne (5)

mocny kwas – słabą zasadą

słaby kwas – słabą zasadą



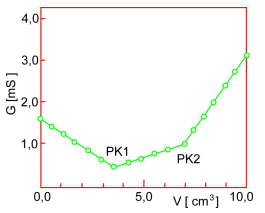
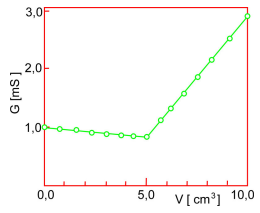
Chem. Fiz. TCH II/14

13

Miareczkowanie konduktometryczne (6)

NH_4Cl – mocną zasadą (NaOH)

słaby kwas dwukarboxylowy –
mocną zasadą

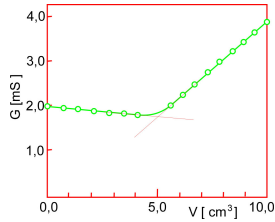


Chem. Fiz. TCH II/14

14

Miareczkowanie konduktometryczne (7)

miareczkowanie strąceniowe
chlorki azotanem(V) srebra(I)



Chem. Fiz. TCH II/14

15
