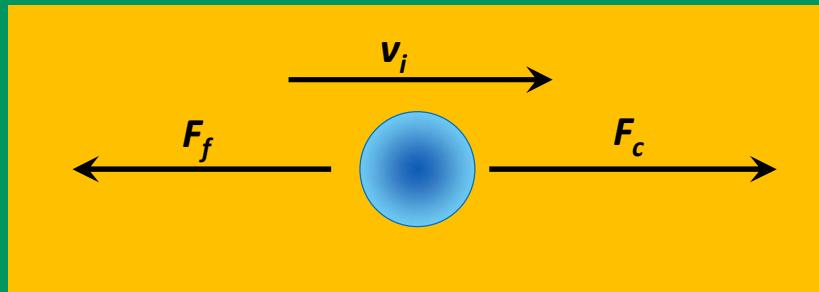


Sähkön kuljetus ja johtokyky

Liuoksissa ionit kuljettavat sähkövirran. Tarkastellaan alla olevan kuvan mukaista tilannetta. Partikkeli (ioni), jonka sähkövaraus on $q_i = z_i e$, kokee sähkökentässä E coulombisen voiman $F_c = z_i e E$, joka saa sen liikkumaan nopeudella $v_i = u_i E$, jossa u_i on sen liikkuvuus.



Kitkavoima $F_f = -f_i v_i$ vastustaa liikettä; f_i on kitkakerroin, joka jo esiteltiin diffuusion yhteydessä (Einstein 1905):

$$f_i = \frac{k_B T}{D_i}$$

Vakiotilassa kitkavoima ja coulombinen voima kumoavat toisensa:

$$z_i e E = \frac{k_B T}{D_i} v_i \quad \Rightarrow \quad v_i = \frac{z_i e D_i}{k_B T} E = \frac{z_i F D_i}{RT} E \quad \Rightarrow \quad u_i = \frac{z_i F D_i}{RT}$$

A”

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Varattujen partikkelien liikettä sähkökentässä kutsutaan migraatioksi tai elektroforeesiksi.

Ohmin lain mukaan sähkövirrantiheys $j = \kappa E$, jossa κ on liuoksen johtokyky eli konduktiivisuus. Se voidaan kirjoittaa liuoksen kaikkien ionien molaaristen johtokykyjen, λ_i , ja konsentraatioiden, c_i , avulla:

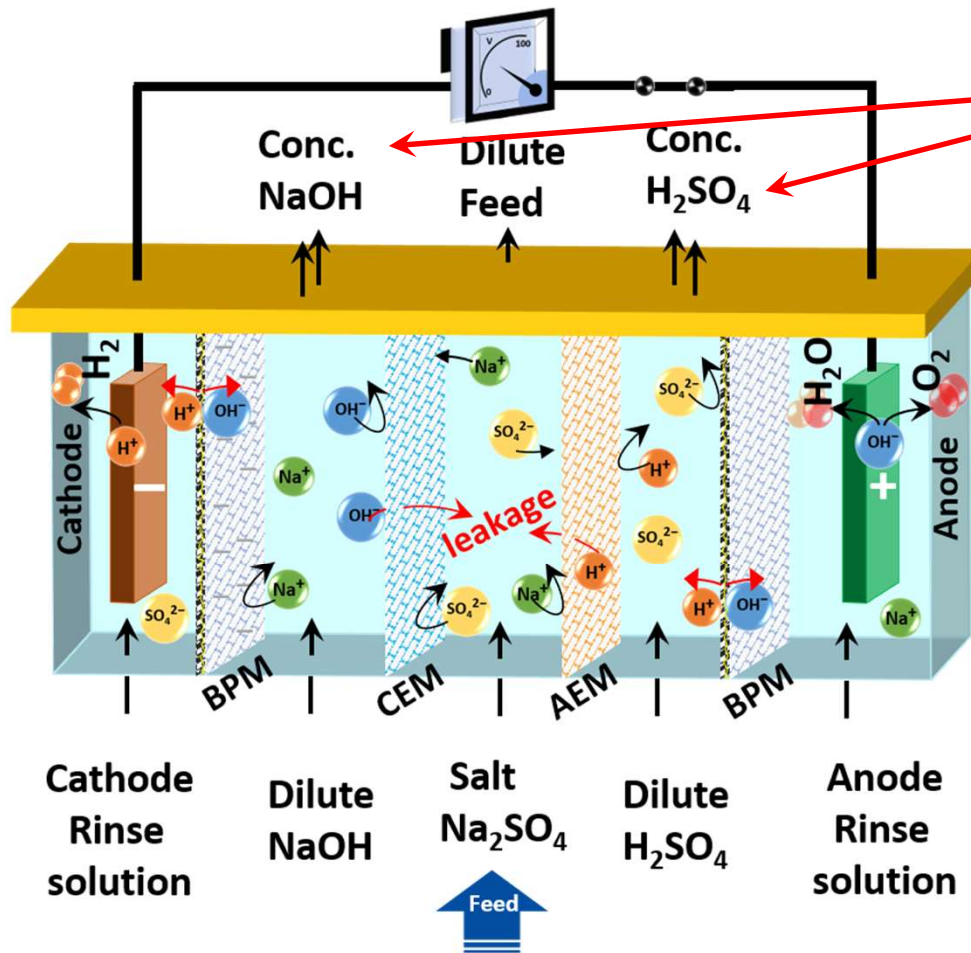
$$\kappa = \sum_k c_k \lambda_k$$

Liuoksessa sähkövirrantiheys on kaikkien ionien vuotiheyksien summa:

$$j = F \sum_k z_k J_k = F \sum_k z_k v_k c_k = \frac{F^2}{RT} \sum_k z_k^2 D_k c_k \cdot E$$

Vertaamalla yo. yhtälöä Ohmin lakiin nähdään että $\lambda_i = \frac{F^2 z_i^2 D_i}{RT}$, tai että $\lambda_i = F z_i u_i$.

Johtokyvyn mittaaminen on yksi fysikaalisen kemian perusmittauksista. Sen avulla voidaan seurata *in-situ* liuosten konsentraatioita ja sitä kautta esim. reaktion edistymistä. Se on myös hyvin yksinkertainen ja halpa menetelmä. Johtokyvyn yksikkö on S m^{-1} (eli $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).



Kaavakuva elektrodialyysisysteemistä. Tuotevirtojen pitoisuudet mitataan johtokyvyn avulla.



Johtokykymittari

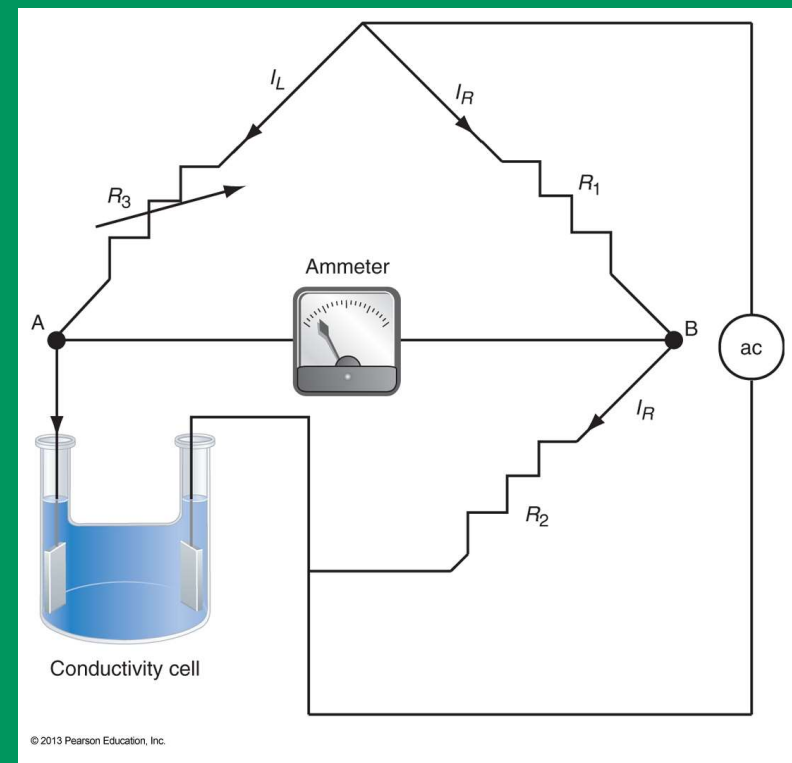
Johtokykymittaus on vastusmittaus, jonka periaate on esitetty oheisen Wheatstonen sillan avulla. Sätövastusta R_3 muutetaan niin, ettei pisteiden A ja B välillä kulje virtaa, ts. pisteet ovat samassa potentiaalissa. Niinpä $R_3 I_L = R_1 I_R$ ja $R_{cell} I_L = R_2 I_R$. Jakamalla nämä puolittain voidaan eliminoida virrat I_L ja I_R , ja saadaan tasapainossa:

$$R_{cell} = \frac{R_2 R_3}{R_1}$$

Kennon vastus on

$$R_{cell} = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\ell}{Area} \right),$$

jossa ℓ on elektrodien välinen etäisyys ja *Area* pinta-ala. Johtokyvyn κ käänteisarvoa kutsutaan resistiivisyydeksi, $\rho = 1/\kappa$. Kennovakio $\ell/Area$ saadaan kalibroimalla mittari elektrolyyttiliuoksella, jonka johtokyky on tunnettu tarkasti, kuten 0,1 M KCl.



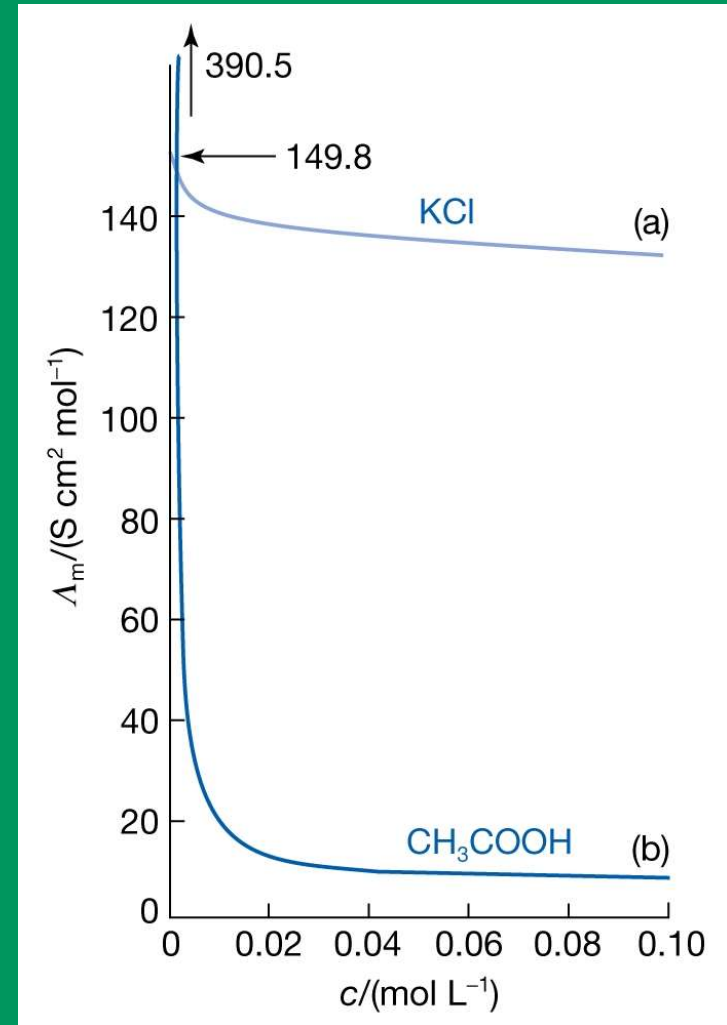
Molaarinen konduktiivisuus

Elektrolyttiliuoksen johtokyky kasvaa elektrolyytin konsentraation kasvaessa.

Otetaan käyttöön elektrolyytin molaarinen konduktiivisuus Λ_m

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

jossa c on elektrolyytin konsentraatio. Λ_m riippuu elektrolyytistä, liuottimesta ja lämpötilasta. Se riippuu myös elektrolyytin konsentraatiosta; tämä riippuvuus on erilainen (a) vahvoilla (esim. KCl) ja (b) heikoilla (esim. etikkahappo) elektrolyyteillä.



Jotta ymmärtäisimme edellisten käyrien muodon, täytyy tilannetta tarkastella ionien kautta. Elektrolyytin molaarinen johtokyky on summa ionien johtokyvystä. Vahvat elektrolyytit dissosioituvat täydellisesti ioneiksi, jolloin elektrolyytin $\nu_+ \nu_-$ molaarinen johtokyky on

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

Vahvojen elektrolyyttien molaarisen johtokyvyn on havaittu noudattavan Kohlrauschin lakia:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K \sqrt{c / c_0} ,$$

jossa Λ_m^0 on molaarinen johtokyky äärettömässä laimennuksessa, ts. kun $c \rightarrow 0$. K on elektrolyytin stoikiometriasta riippuva vakio ja c_0 standardikonsentraatio $\equiv 1,0$ M. Laki voidaan perustella ottamalla huomioon, että diffuusion ajava voima on oikeasti kemiallisen potentiaalin gradientti. 1:1-elektrolyyttille (esim. NaCl):

$$J_i = -L_i \nabla \mu_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \nabla \mu_i = -D_i c_i (\nabla \ln c_i + 2 \nabla \ln \gamma_{\pm}) = -D \nabla c_i \left(1 + 2 \frac{\nabla \ln \gamma_{\pm}}{\nabla \ln c_i} \right) \quad (L_i \text{ on ns. fenomenologinen kerroin.})$$

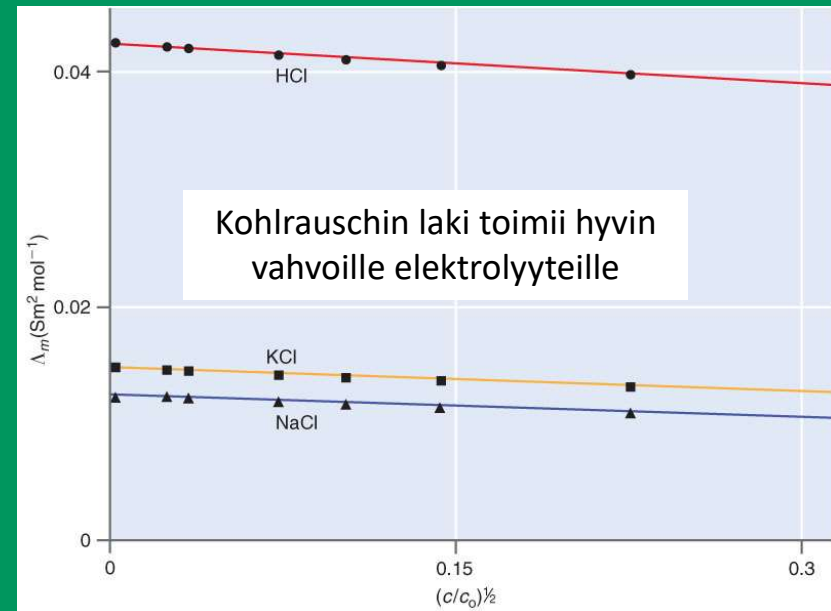
Keskiaktiivisuuskertoimen konsentraati riippuvuus saadaan Debye-Hückelin rajalaista (1:1-elektrolyytti): $\ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{c_i}$, jossa A on eräs vakio (katso oppikirjasta). Yhdistämällä tämä edellisen yhtälön kanssa saadaan Kohlrauschin laki.

Heikoilla elektrolyyteillä tilanne on komplisoidumpi, koska elektrolyytin dissosiaatio riippuu konsentraatiosta. Tarkastellaan esim. etikkahappoa, HAc. Sen dissosiaatiovakio (happovakio) on $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$ M. Merkitään dissosiaatioastetta α :lla:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$[H^+] = [Ac^-] = \alpha c$, ja $[HAc] = (1 - \alpha)c$. Koska sähkövaraukseton HAc ei kuljeta virtaa,

$$\kappa = c_+ \lambda_+ + c_- \lambda_- = \alpha c (\lambda_+ + \lambda_-) \Leftrightarrow \Lambda_m = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$$

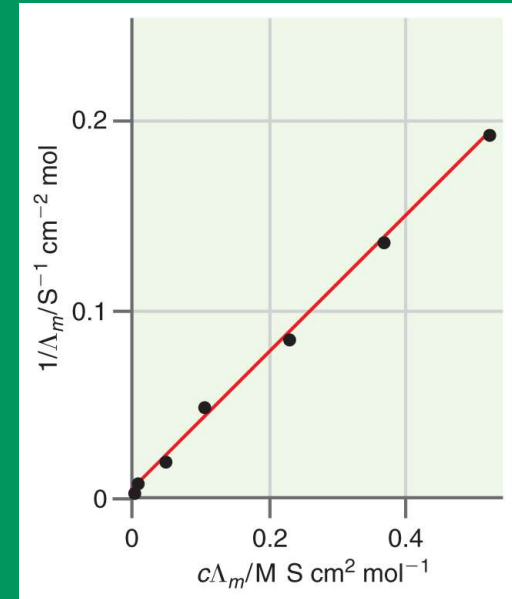


Kun $c \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, jolloin $\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$. Niinpä α saadaan riittävän laimeissa konsentraatioissa, joissa $\lambda_i^0 \approx \lambda_i$, yksinkertaisesti $\alpha \approx \Lambda_m / \Lambda_m^0$. Sijoittamalla tämä dissosiaatiotasapainon lausekkeeseen saadaan

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{\alpha^2 c} - \frac{1}{\alpha c} = \left(\frac{\Lambda_m^0}{\Lambda_m} \right)^2 \frac{1}{c} - \frac{\Lambda_m^0}{\Lambda_m} \frac{1}{c} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c \Lambda_m}{K_a (\Lambda_m^0)^2}$$

Tämä riippuvuus tunnetaan Ostwaldin laimennuslakina.

Piirtämällä $1/\Lambda_m = c/\kappa$ κ :n funktiona saadaan oheinen kuva, jonka ekstrapoloidusta leikkauspisteestä saadaan Λ_m^0 ja kulmakertoimesta K_a .



Ostwaldin laimennuslain käyttö etikkahapolle.

Oppikirjassa on annettu oheinen taulukko, jossa on ionisia molaarisia johtokykyjä äärettömässä laimennuksessa. Mutta on syytä korostaa, että **mitään ionisia suureita ei voida määrittää itsenäisesti**, se olisi vastoin termodynamiikkaa. Ionisten johtokykyjen (tai diffuusiokertoimien) määrittämiseksi tarvitaan jokin lisämittaus.

TABLE 34.2 Ionic Equivalent Conductance Values for Representative Ions

Ion	λ (S m ² mol ⁻¹)	Ion	λ (S m ² mol ⁻¹)
H ⁺	0.0350	OH ⁻	0.0199
Na ⁺	0.0050	Cl ⁻	0.0076
K ⁺	0.0074	Br ⁻	0.0078
Mg ²⁺	0.0106	F ⁻	0.0054
Cu ²⁺	0.0107	NO ₃ ⁻	0.0071
Ca ²⁺	0.0119	CO ₃ ²⁻	0.0139

Määrittämällä ionin kuljetusluku t_i , sen kuljettaman sähkövirran osuus kokonaisvirrasta, ja elektrolyytin johtokyky κ , saadaan seuraavasti:

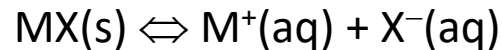
$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{\kappa} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_i = \frac{t_i \kappa}{c_i}$$

Kuljetusluvun määrittämiseksi on muutama helppo menetelmä, mutta jätetään asia sähkökemian kurssille.

Johtokykymittauksen sovellutuksia

1. Niukkaliukoisen elektrolyytin liukoisuuden määrittäminen:

Olkoon MX tutkittava niukkaliukoinen suola. Tällöin systeemissä vallitsee tasapaino



Koska kysymyksessä on vahva elektrolyytti, on liennut suola vesiliuoksessa täysin dissosioituneena. Tällöin liunneen aineen konsentraatio eli liukoisuus c on

$$c = [\text{M}^+]_{eq} = [\text{X}^-]_{eq}$$

Mitataan kyllästetyn liuoksen johtokyky κ . Koska liuos on erittäin laimea vähäisestä liukoisuudesta johtuen, pätee

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \approx \Lambda_m^0 \quad \Rightarrow \quad c = \frac{\kappa}{\Lambda_m^0}$$

Λ_m^0 saadaan tutkittavalle elektrolyyttille taulukoista. Liukoisuuden ollessa erittäin vähäistä täytyy liuottimena olevan veden aiheuttama johtokyky ottaa korjauksena huomioon: $\kappa = \kappa_{\text{mitattu}} - \kappa_{\text{vesi}}$.

2. Konduktometrinen titraus:

Konduktometrinen happo-emästitraus perustuu OH^- - ja H^+ -ionin poikkeuksellisen suureen johtokykyyn.

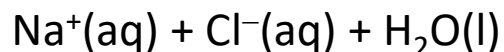
Esim. HCl :n vesiliuoksen titraaminen NaOH -liuoksella.

Lisätään HCl -liuokseen NaOH

$\Rightarrow \text{H}^+$ -ionit korvautuvat hitailla Na^+ -ioneilla

$\Rightarrow \kappa$ laskee

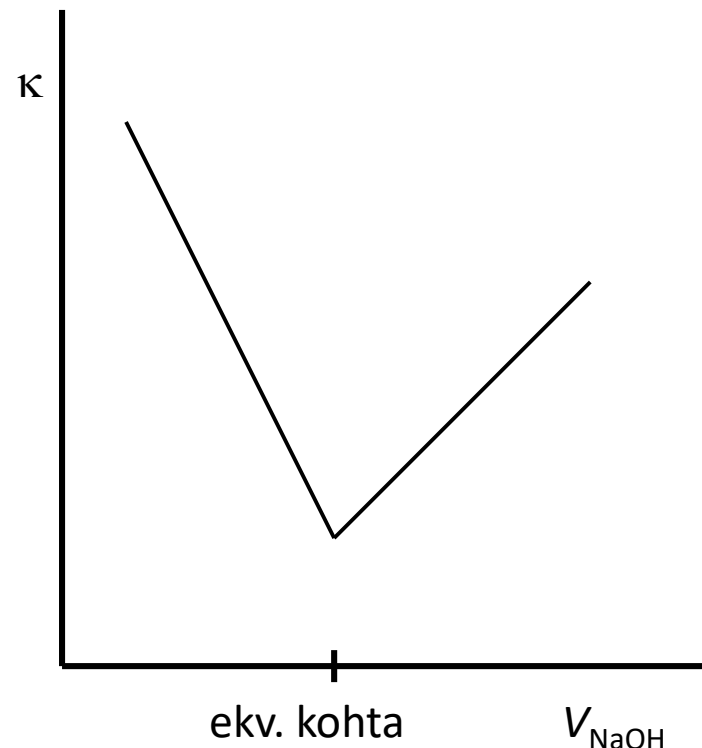
Ekvivalenttikohdassa neutraloituminen on täydellistä:



$\Rightarrow \kappa$ minimissään

Lisätään ylimäärin NaOH

$\Rightarrow \kappa$ kasvaa, koska OH^- -ionit suhteellisen nopeita.



HCl :n vesiliuoksen konduktometrinen titraus NaOH :lla.