

## Тема: ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

### 1. Питома і молярна електричні провідності

У залежності від природи провідника носіями електричного струму, тобто частинками, які переносять заряд у системі, можуть бути електрони або йони. У першому випадку, коли електрична провідність забезпечується електронами, речовини є *провідниками першого роду*, до них належать метали. До *провідників другого роду* належать розчини електролітів, розплави, тверді електроліти, йонізовані гази. Перенесення зарядів у таких системах пов'язане з переносом речовини, тому проходження електричного струму може викликати зміни у провідниках з йонною провідністю.

Здатність провідника проводити електричний струм характеризується його *електричною провідністю*  $L$ , яку можна визначити як кількість електрики, яка переноситься через переріз провідника за одиницю часу при напрузі 1 В. Електрична провідність чисельно зворотна до опору провідника  $R$ . Опір

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

$\rho$  — питомий опір провідника,  $l$  — довжина провідника,  $S$  — площа поперечного перерізу провідника. Отже, електрична провідність

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$$

$\chi = 1/\rho$  — питома електрична провідність.

У разі розчинів електролітів величина  $S$  являє собою площу електродів, між якими знаходиться розчин, а  $l$  - відстань між ними. Питома електрична провідність  $\chi$  дорівнює електричній провідності провідника з одиничними розмірами ( $S = 1, l = 1$ ), її виражають в  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (основна одиниця), або  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ . ( $1 \text{ Ом}^{-1} = 1 \text{ См}$  — *сименс*). Для розчинів електролітів часто використовується також вираз  $\chi$  в  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , тобто  $\chi$  представляє електричну провідність розчину, який міститься між плоскими паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 см один від одного.

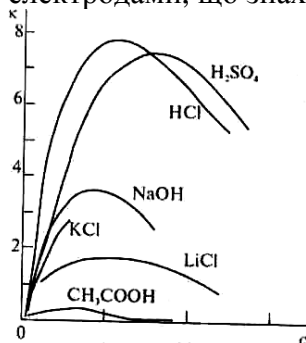


Рис.8.1. Залежність пит. ел-пров-сті ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}10^{-1}$ ) від конц-ї (моль/л)

Питома електрична провідність залежить від природи електроліту і розчинника, температури, концентрації електроліту. На рис. 8.1 наведений приклад залежності питомої електричної провідності розчинів деяких електролітів від концентрації. Для розчинів сильних електролітів характерною є наявність максимуму на кривій залежності  $\chi - c$ .

Це пов'язано з тим, що при сталих температурі і напрузі електричного поля електрична провідність зумовлена числом носіїв зарядів, тобто йонів, а також швидкістю їх переміщення. В області розбавлених розчинів швидкість руху іонів мало залежить від концентрації, і питома електрична провідність зростає майже прямо пропорційно концентрації. По мірі збільшення; концентрації посилюється міжйонна взаємодія, зростає густина йонної атмосфери, що призводить до зменшення швидкості руху йонів. Цей ефект починає переважати над збільшенням числа іонів, тому при високих концентраціях питома електрична провідність зменшується.

У розчинах слабких електролітів йонна концентрація невелика і швидкість руху

іонів мало залежить від концентрації, але зі зміною концентрації змінюється ступінь дисоціації електроліту, а отже, і концентрація іонів, якою і визначається величина питомої електричної провідності.

Нарівні з питомою електричною провідністю використовуються також величини молярної електричної провідності:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \chi V$$

$$\lambda = \frac{\chi M}{\rho} \text{ - для розплавів}$$

**Молярна електрична провідність** - це провідність розчину такого об'єму, в якому міститься один моль електроліту, і розчин вміщений між плоскими паралельними електродами, що знаходяться на одиничній відстані один від одного.

Одиницею молярної електричної провідності у СІ є  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$ , їй відповідає концентрація  $\text{моль/м}^3$ . На практиці як одиницю молярної електричної провідності часто використовують, також  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ . Якщо виразити  $\kappa$  в  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , а концентрацію в  $\text{моль/л}$ , то

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C}$$

При виконанні чисельних розрахунків  $\lambda$  важливо знати, молярна концентрація якої частинки розглядається. Часто вказують електричну провідність частинки, яка відповідає її хімічному еквіваленту, тобто концентрація виражається в одиницях нормальності. Тому використовується також поняття *еквівалентної електричної провідності*  $\lambda^*$ :

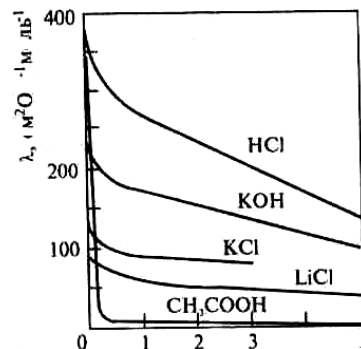
$$\lambda^* = \frac{\lambda}{|z_+|v_+} \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{|z_-|v_-}$$

$v_+$  і  $v_-$  - число катіонів та аніонів, що утворюються при дисоціації молекул.

$z_+$  і  $z_-$  - їх заряди.

Наприклад, концентрацію сірчаної кислоти можна виразити в моль-екв/л, тобто через концентрацію частинок  $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ . У разі 1-1-валентних електролітів молярна та еквівалентна електропровідності збігаються.

Молярна електрична провідність зменшується при підвищенні концентрації електроліту. (рис. 8.2). У розчинах сильних електролітів це пов'язано з тим, що при збільшенні концентрації підсилюються міжіонні взаємодії і швидкість руху йонів при цьому зменшується. Кількість іонів у розбавлених розчинах при цьому не змінюється, тому що для визначення молярної електричної провідності завжди беруть такий об'єм розчину, в якому знаходиться 1 моль електроліту. При значних концентраціях можлива іонна асоціація, яка призводить до зменшення кількості частинок, що проводять електричний струм; і, отже, до зменшення електричної провідності.



У разі слабких електролітів при зростанні концентрації меншає ступінь дисоціації, і число йонів в об'ємі розчину зменшується.

Кольрауш експериментально встановив, що в області розбавлених розчинів молярна електрична провідність лінійно зменшується зі збільшенням кореня квадратного з концентрації, що виражається емпіричним рівнянням Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}$$

де  $\lambda_0$  — гранична молярна електрична провідність, тобто електрична провідність при нескінченному розведенні ( $\lambda \rightarrow \lambda_0$ ;  $C \rightarrow 0$ ),  $A$  — емпірична константа, що залежить від

природи розчину.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

**Закон розведення Освальда:**

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

## 2. Рухливість йонів

Електрична провідність визначається числом йонів, які проходять через поперечний переріз провідника за одиницю часу. Загальна сила струму  $I$ , що проходить через розчин, зумовлена тією кількістю електрики, яка переноситься за одиницю часу катіонами і аніонами:

$$I = I_+ + I_-$$

**Рухливість йона** – це абсолютна швидкість його руху при напруженості поля  $1 \text{ В/см}$ .

$$l = [m^2/(Vs)]$$

$$\lambda_+ = F \cdot u_+$$

$$\lambda_- = F \cdot u_-$$

**Закон Кольрауша:** молярна електропровідність даного електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі парціальних мольних електропровідностей йонів (рухливостей), які складають даний електроліт при нескінченному розведенні.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$$

## 3. Залежність молярної електричної провідності від концентрації

Швидкості руху йонів залежать від міжйонної взаємодії. В електричному полі в залежності від знаку заряду йони переміщуються вздовж поля або проти нього, внаслідок чого йон і його йонна атмосфера рухаються у різних напрямках. Йони при русі захоплюють також сусідні молекули розчинника, все це призводить до того, що обидва потоки спричиняють взаємне гальмування (сила тертя між потоками пропорційна концентрації йонів розчину), і швидкість руху йонів меншає. Це явище отримало назву *електрофоретичного (катафоретичного) ефекту*.

При переміщенні йона безперервно відбувається руйнування старої йонної атмосфери і утворення нової. Хоча ці процеси відбуваються досить швидко, все ж відновлення сферичної симетрії йонної атмосфери після зміщення центрального йона у нове положення відбувається із деяким запізненням. Порушення симетрії йонної атмосфери веде також до додаткового гальмування руху йонів. Цей явище носить назву *релаксаційного (ефекту асиметрії)*. (Чим більша концентрація йонів, тим більша шуба і тим більше гальмування).

## 4. Вплив напруженості електричного поля на електропровідність

У 1927 р. Він виявив зростання електричної провідності у розчинах сильних електролітів при високій напруженості електричного поля ( $=10^5 \text{ В/см}$ ) — *перший ефект Віна*. Це явище пов'язане з тим, що у таких полях швидкість руху йонів дуже висока і йонна атмосфера навколо йона не утворюється. За цих умов і електрофоретичний, і релаксаційний ефекти відсутні. Із зростанням напруженості електричного поля електрична провідність збільшується до граничного значення.

Підвищення електричної провідності спостерігається також у розчинах слабких електролітів при збільшенні напруженості поля. Цей *другий ефект Віна* вказує на те, що в електричному полі ступінь дисоціації електроліту збільшується.

## 5. Кондуктометричне титрування

Методи дослідження властивостей розчинів електролітів, засновані на визначенні електричної провідності, називаються кондуктометричними (кондуктометриєю). Найчастіше кондуктометрия використовується для визначення концентрації розчинів електролітів (кондуктометричне титрування), визначення констант дисоціації (або йонної асоціації) електролітів, у фізико-хімічному аналізі.

При кондуктометричному титруванні будують криві титрування – залежність електричної провідності розчину від об'єму титранта, що додається до досліджуваного розчину у процесі титрування. При цьому можна використати реакції нейтралізації, осадження, комплексоутворення та інші. Точку еквівалентності визначають за зламом на кривій титрування. Кондуктометричне титрування можна використати у разі забарвлених або каламутних розчинів, коли застосування індикаторів утруднене або неможливе.

Як приклад розглянемо зміну електричної провідності розчину у процесі реакції нейтралізації (кисотно-основне титрування). Якщо титрувати сильну кислоту (н-д, хлоридну) сильною основою (NaOH), йони  $\text{H}_3\text{O}^+$ , реагуючи з йонами  $\text{OH}^-$ , утворюють молекули води, що практично не дисоціюють, а у розчині замість йонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  з'являється еквівалентна кількість йонів  $\text{Na}^+$ . Рухливість йонів Натрію значно менша за рухливість йонів Гідрогену, електрична провідність розчину різко зменшується (рис.2, ділянка ab). Кількість йонів хлору у процесі титрування залишається незмінною, і вони практично не впливають на зміну електричної провідності. Після досягнення точки еквівалентності b при подальшому додаванні лугу провідність збільшується (ділянка bc) за рахунок загального зростання йонної концентрації йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{OH}^-$ . Рухливість йонів  $\text{OH}^-$  також значно більша за рухливість інших йонів, тому спостерігається різке збільшення електричної провідності, хоча нахил прямої bc все ж менший за абсолютним значенням, ніж нахил прямої ab.

У разі титрування слабкої кислоти, наприклад, оцтової, сильною основою (рис.3) до точки еквівалентності відбувається деяке збільшення електричної (ділянка ab), оскільки у цьому випадку замість слабо дисоціуючої кислоти утворюється еквівалентна кількість добре дисоціуючої солі та йонна концентрація зростає. Після точки еквівалентності b сильне збільшення електричної провідності обумовлене, як і в попередньому випадку, накопиченням у розчині йонів  $\text{OH}^-$  з високою рухливістю та йонів  $\text{Na}^+$ .

Рис. 2. Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою

Рис. 3. Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою

Рис. 4. Крива кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот сильною основою