



Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Фізична хімія

Лекція 4

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ. ДИФУЗІЯ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Лектор - проф. Сахненко М.Д.

Харків 2023

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ

Зміст

1. Головні визначення.
2. Закон Ома для розчинів
3. Швидкість електродної реакції
4. Правило Кольрауша
5. Числа переносу іонів і способи їх вимірювання.
6. Застосування кондуктометрії
7. Вплив окремих чинників на електропровідність розчинів
8. Теорія електропровідності Дебая – Онзагера
9. Аномалії електропровідності.

Визначення

- **Електропровідність** – здатність середовища проводити електричний струм, тобто переносити заряди. Електропровідність забезпечується тим, що заряджені частинки середовища можуть рухатись в ній під дією електричного поля (*градієнта потенціалу dE/dx*).
- **Питома електропровідність χ** , розмірність [См/см=1/(Ом·см)]. Це кількісна характеристика електропровідного середовища, її сенс – електропровідність кубу з розміром ребра $L=1$ см і площею поперечного перетину $S=L \times L=1\text{см}^2$:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad \text{або} \quad X = \chi \frac{S}{L}$$

$$X=1/R, [\text{Сіменс}], [\text{См}] = [1/\text{Ом}]$$

Питома електропровідність χ – величина, обернена до питомого опору ρ :

$$\chi = 1/\rho.$$

Закон Ома для розчинів

- Закон Ома для електропровідного середовища в диференційній формі записують як

$$i = \chi \frac{dE}{dx}$$

звідки витікає, що при одиничному градієнті потенціалу $dE/dx=1$ В/см питома електропровідність чисельно дорівнює густині струму, який протікає через ділянку площею 1см^2 , $i=I/S$.

Дослідним шляхом було встановлено, що *питома електропровідність електроліту пропорційна концентрації в ньому іонів - носіїв заряду:*

$$\chi = \lambda \cdot C$$

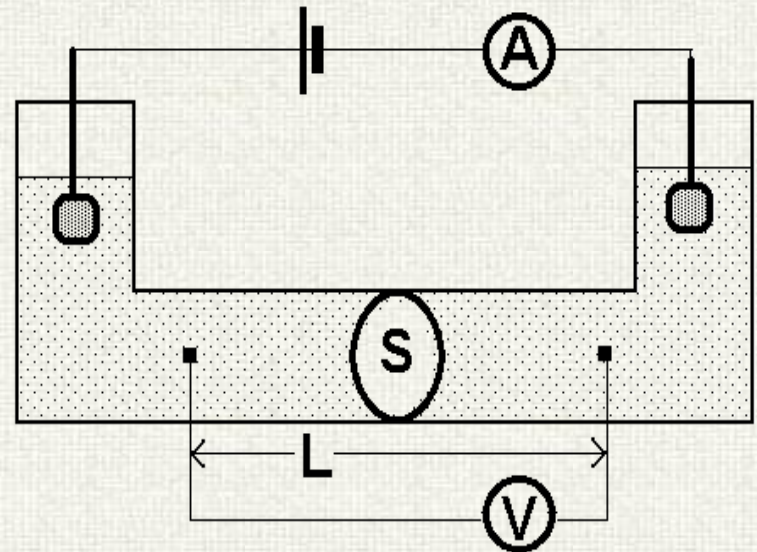
де λ , $[\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{моль-екв})]$ – коефіцієнт пропорційності, що має спеціальну назву **еквівалентна електропровідність** і є формальним значенням питомої електропровідності при одиничній концентрації $C = 1$ моль-екв/см³.

Закон Ома для розчинів

- Кожен іон несе заряд i і рухається під дією електричної сили – напруженості поля (або градієнта потенціалу dE/dx [В/см]) із швидкістю

$$v_i = v_i^0 \cdot \frac{dE}{dx}$$

- Швидкість іона при одиничному значенні градієнта потенціалу $dE/dx=1$ В/см (v_i^0) називається "**рухливістю**".



Вимірювання питомої електропровідності електроліту на постійному струмі

Швидкість електродної реакції

Оскільки струм – це потік зарядів, $[A] = [Кл/с]$, то його можна зв'язати із швидкістю руху іонів v_i см/с:

$$i_+ = v_+ \cdot (C_+ \cdot N_A) \cdot (z_+ e)$$

де добуток $C \cdot N_A$ – кількість зарядів в одиниці об'єму, $[1/см^3]$, в других дужках – величина одного заряду.

Оскільки $F = eN_A$, бо 1 фарадей – це заряд одного моль-еквівалента зарядів, то остаточно одержимо:

$$i_+ = v_+ \cdot C_+ \cdot z_+ \cdot F$$

Правило Кольрауша

- В електричному полі рухаються всі заряди, причому позитивні і негативні – в протилежних напрямках, тому в перенесенні струму в електроліті беруть участь всі присутні іони. Таким чином, струм є сумою потоків всіх зарядів, і можна записати:

$$i = i_+ + i_- \quad \text{або} \quad \lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Це співвідношення і носить назву **правила Кольрауша**.

Правило Кольрауша: висновки (I)

- Якщо його застосувати до виразу для струму, отримаємо у разі симетричного електроліту ($z_+ = z_-$)

$$i = (v_+ + v_-) \cdot C \cdot z \cdot F = (v_+^0 + v_-^0) \cdot \frac{dE}{dx} \cdot C \cdot z \cdot F$$

У цьому виразі можна відокремити величину $v^0 \cdot F = \lambda$

яку називають **еквівалентною електропровідністю**

З її урахуванням можна переписати рівняння загального струму у формі

$$i = \left[(\lambda_+ z_+ + \lambda_- z_-) \cdot \frac{dE}{dx} \right] \cdot C$$

В круглих дужках - загальна **еквівалентна електропровідність електроліту λ**

Правило Кольрауша: висновки (II)

- Особливістю коефіцієнта λ у формулах є те, що він не є константою, а залежить від концентрації іонів в розчині. При поступовому розведенні розчину значення λ зростає, наближаючись до деякої постійної величини λ_{∞} , яка носить назву **гранична еквівалентна електропровідність** або **електрохімічна рухливість**.
- Величина λ_{∞} є характерною константою, індивідуальною для кожного виду іонів і електроліту в цілому, вона залежить від розміру і заряду іонів, саме вона наводяться у довідниках.

Граничні еквівалентні електропровідності деяких іонів в водних розчинах

Іон	H ⁺	OH ⁻	Ag ⁺	Cl ⁻	F ⁻	
λ_{∞} , 10 ⁴ см . м ² . моль ⁻¹	350	198	61.9	76.3	55.4	

Числа переносу іонів

- Можна відокремити *частки загального струму, які переносять окремі види іонів*, використовуючи співвідношення Кольрауша для бінарного електроліту, які називають *числами переносу іонів*:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{i_+}{i_+ + i_-} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Для будь-яких інших електролітів і їх сумішей з n типами іонів правило Кольрауша дозволяє одержати більш загальні співвідношення:

$$t_n = \frac{\lambda_n C_n}{\sum_{n=1}^N (\lambda_n C_n)} \quad \sum_{n=1}^N t_n = 1$$

Вимірювання чисел переносу іонів

- **Вимірювання чисел переносу методом Гітторфа**
 - **Вимірювання чисел переносу методом рухомої межі**

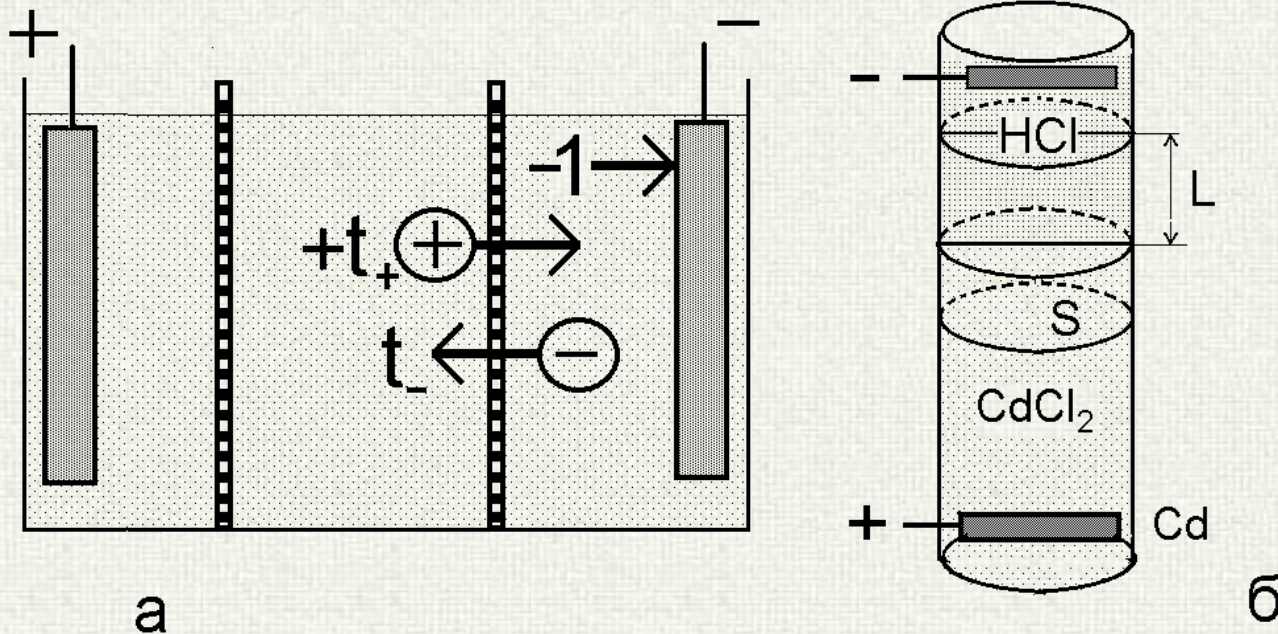
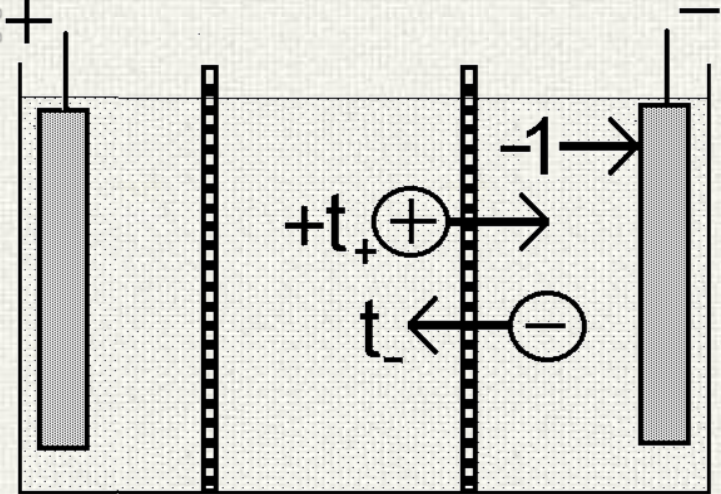


Схема вимірювання чисел переносу за методом Гітторфа (а)
та методом рухомої межі (б)

Вимірювання чисел переносу іонів за методом Гітторфа

- Електроліз в електрохімічній системі: +
(анод) Hg, K | KCl | K, Hg (катод)

- При проходженні $1F$ електрики в катодній камері 1 моль іонів K^+ буде відновлено і він перейде з розчину в металеву фазу, в катодну камеру буде внесено електроміграцією $1 \cdot t^+$



молів з середньої камери, а сумарна зміна кількості молів K^+ в катодній камері буде дорівнювати

$$\Delta n = -1 + t_+ = -(1 - t_+) = -t_-$$

- Вимірюють концентрацію KCl до і після електролізу, і за ΔC обчислюють число переносу аніона

$$\Delta n = \Delta C \cdot V = -t_-.$$

Вимірювання чисел переносу іонів методом рухомої межі

- Систем з Cd - анодом (знизу) і Pt - катод (зверху), електроліт - розчини CdCl₂ (забарвлений) і HCl. В реакторі ідуть реакції:

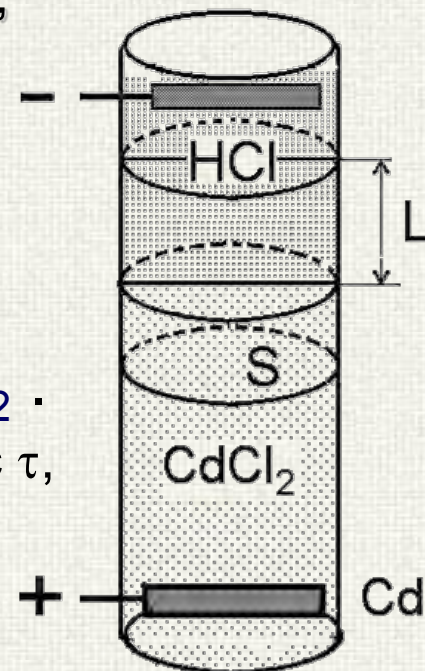


- Кількість CdCl₂, що утворилася струмом I за час τ , пропорційна кількості пропущеної електрики $I \cdot \tau$

$$\Delta n = I\tau / F$$

- Зміна об'єму розчину $\Delta V = LS$ пропорційна числу переносу:

$$\Delta n = C \cdot \Delta V = C \cdot L \cdot S = (I\tau / F) \cdot t^+,$$



Застосування кондуктометрії (методу електропровідності)

- *Визначення концентрації*
- *Визначення точки еквівалентності в аналітичній хімії*
- *Визначення розчинності малорозчинної сполуки*
- *Визначення ступеню дисоціації малодисоційованої сполуки.*

Визначення концентрації

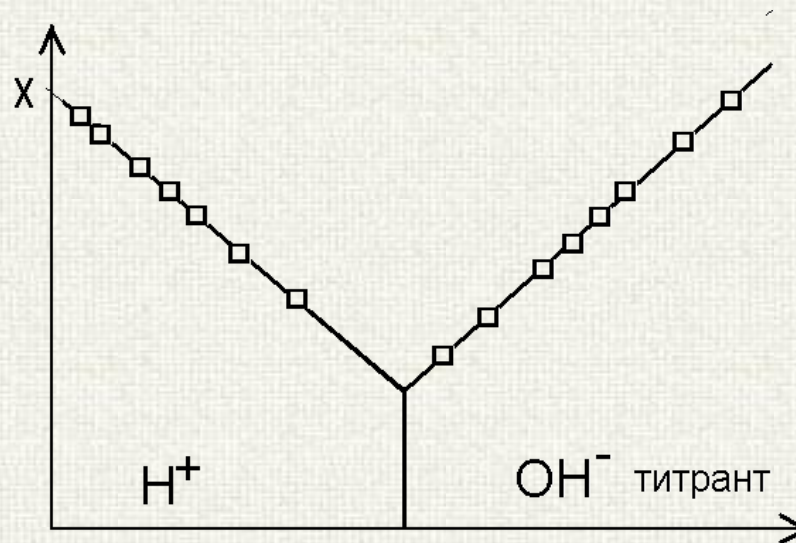
- Електропровідність розчинів електролітів пропорційна концентрації носіїв заряду, тому її можна використовувати як параметр, пропорційний концентрації.
- У неідеальних розчинах спочатку будують калібрувальну залежність $\chi = f(C)$, і по вимірюваннях χ обчислюють значення концентрації C .
- В розведених розчинах, тобто коли можна розглядати розчин як ідеальний, застосовують лінійне рівняння з табличним значенням граничної еквівалентної електропровідності електроліту λ_{∞} .

$$\chi = \lambda \cdot C$$

Визначення точки еквівалентності

- Електропровідність кислот і лугів в 4-8 разів вища, ніж солей, тому в аналітичній хімії при кислотно- лужному титруванні можна **визначати точку еквівалентності** за мінімумом електропровідності. При відхиленні від точки еквівалентності в будь-який бік електропровідність суміші зростатиме за рахунок появи надлишку кислоти (лугу).

Точка еквівалентності відповідає такому стану, коли в розчині відсутні іони H^+ та OH^- .



Визначення розчинності малорозчинної сполуки

- Розчин, який містить надлишок твердої фази малорозчинної сполуки, насичений і сильно розведений (близький до ідеального).
- Для питомої електропровідності розчину можна застосовувати вираз:

$$\chi = (\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}) \cdot C$$

в якому через незначну концентрацію також використовують табличні значення граничних еквівалентних електропровідностей іонів.

- В такий спосіб легко обчислити концентрацію і добуток розчинності речовини.

Визначення ступеня дисоціації малодисоційованої сполуки

- Метод ґрунтується на тому, що розчин малодисоційованої сполуки близький до ідеального, тому для питомої електропровідності розчину можна записати вираз

$$\chi = (\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}) \alpha \cdot C$$

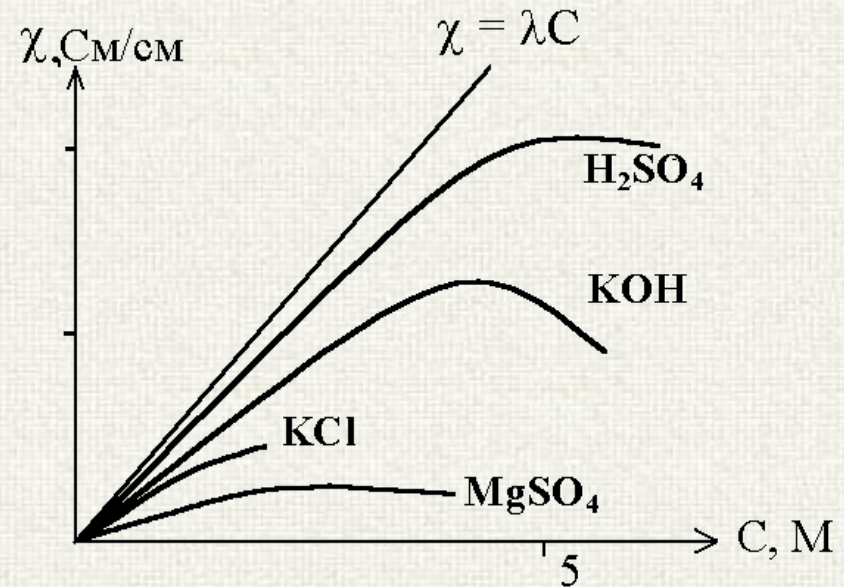
Обчислене по величині χ і заданій аналітичній концентрації C речовини значення еквівалентної електропровідності $\lambda = \chi/C$ відрізняється від теоретичної величини λ_{∞} , яка обчислюється за табличними даними, через неповну дисоціацію речовини ($\alpha < 1$). Ступінь дисоціації розраховується як відношення

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

Вплив на електропровідність розчинів окремих чинників: концентрація речовини

- При низьких концентраціях електропровідність всіх електролітів пропорційна концентрації $\chi = \lambda \cdot C$
- Відхилення від теоретичної залежності починаються при $C \approx 10^{-3}$ М, а за високих концентрацій (технологічні процеси) залежності навіть якісно відрізняються від лінійних. Головна причина:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - A\sqrt{C}$$



Концентраційні залежності електропровідності

Вплив на електропровідність розчинів окремих чинників: температура

- Електропровідність електролітів з підвищенням температури зростає приблизно на 2-3 % на градус. Дослідна залежність, апроксимована поліномом 2-го ступеня, має вигляд

$$\lambda \approx \lambda_{25} \cdot \left[1 + a \cdot (t - 25) + b \cdot (t - 25)^2 \right]$$

Коефіцієнти (**a**, **b**) залежать від природи електролітів. Наприклад, коефіцієнт **a** для кислот складає ≈ 0.016 , для лугів – 0.019, для солей – 0.022 (2.2% на градус). Для солей електропровідність сильніше залежить від температури, ніж для кислот і лугів.