



Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»



# Фізична хімія

## Лекція 15

### Електропровідність розчинів.

Харків 2023

# 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  $\chi$** , 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  $\chi$  – величина, обернена до питомого опору  $\rho$  :

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

# 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  $1\text{см}^2$ ,  $i=I/S$ .

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

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

де  $\lambda$ ,  $[\text{м}^2/(\text{Ом}\cdot\text{моль-екв})]$  – коефіцієнт пропорційності, що має спеціальну назву **еквівалентна електропровідність** і є формальним значенням питомої електропровідності при одиничній концентрації  $C = 1$  моль-екв/см<sup>3</sup>.

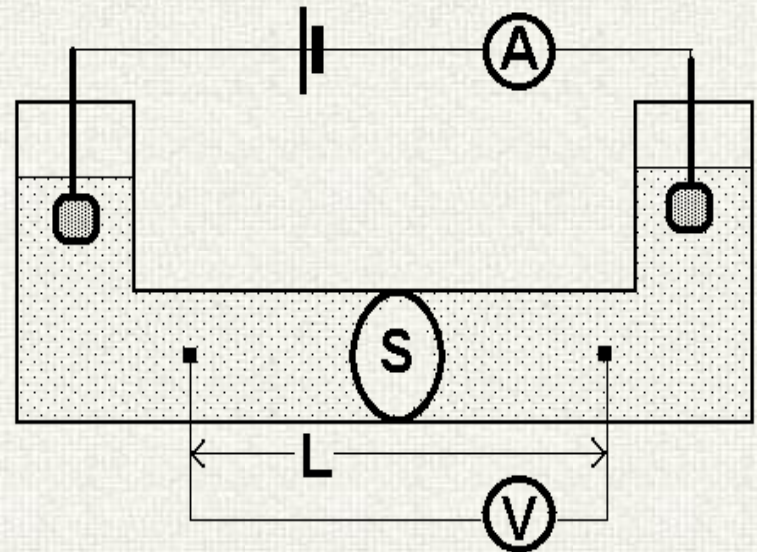


# Закон Ома для розчинів

- 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

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

В круглих дужках - загальна **еквівалентна електропровідність електроліту  $\lambda$**



# Правило Кольрауша: висновки (II)

- Особливістю коефіцієнта  $\lambda$  у формулах є те, що він не є константою, а залежить від концентрації іонів в розчині. При поступовому розведенні розчину значення  $\lambda$  зростає, наближаючись до деякої постійної величини  $\lambda_{\infty}$ , яка носить назву **гранична еквівалентна електропровідність** або **електрохімічна рухливість**.
- Величина  $\lambda_{\infty}$  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 <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	
$\lambda_{\infty}$ , 10 <sup>4</sup> см·м <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	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**

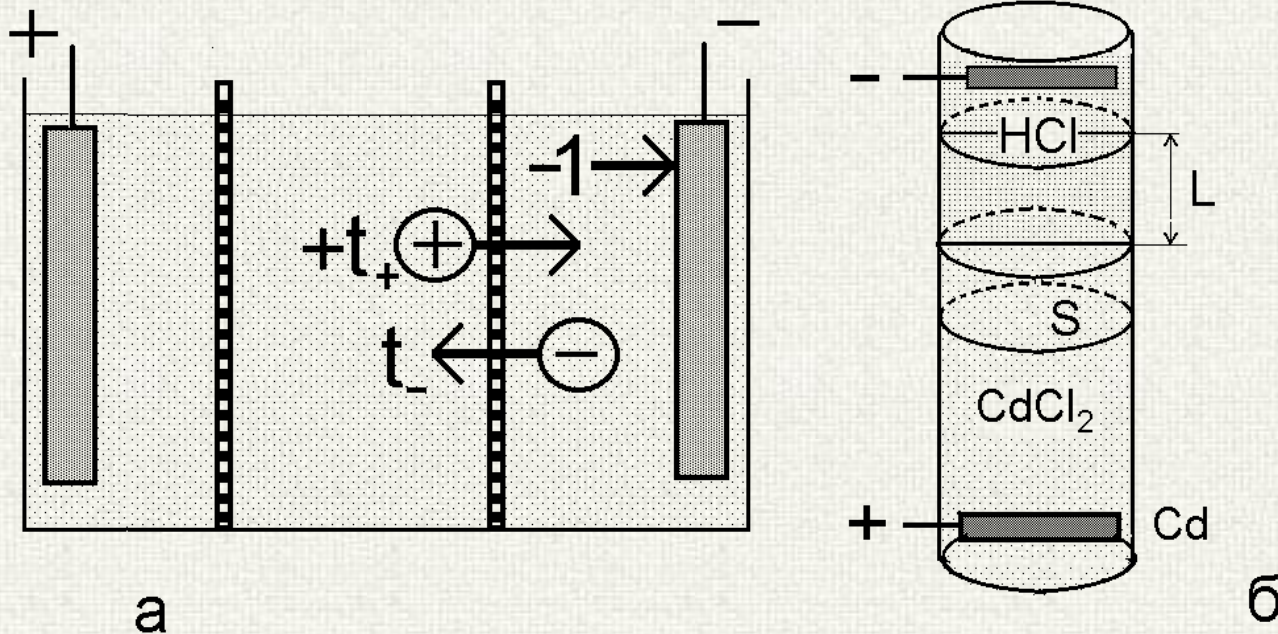


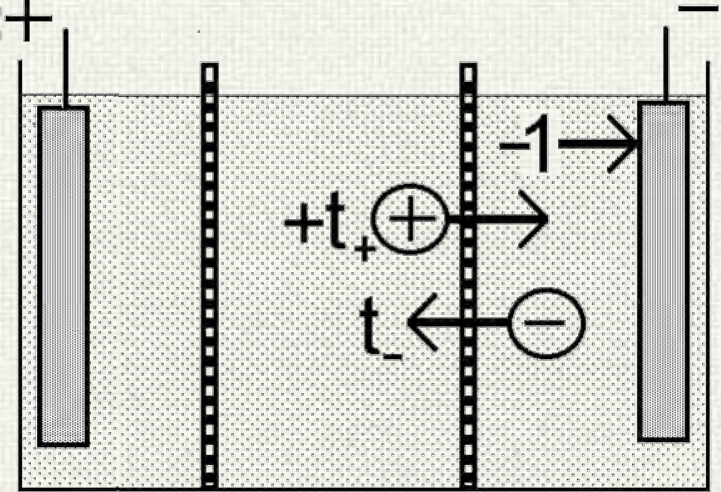
Схема вимірювання чисел переносу за методом Гітторфа (а)  
та методом рухомої межі (б)



# 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  $\Delta C$  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 CdCl<sub>2</sub> (забарвлений) і HCl. В реакторі ідуть реакції:

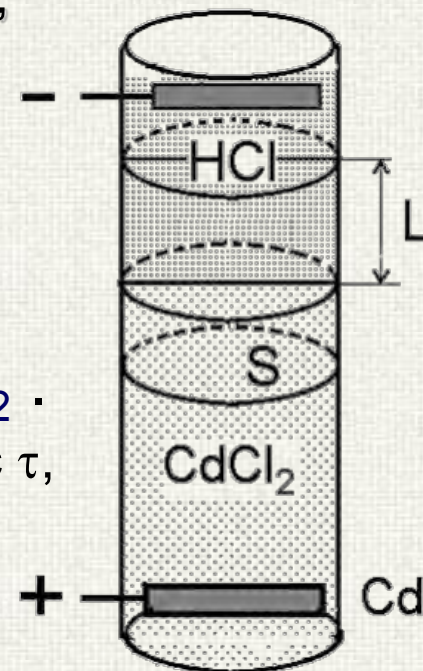


- Кількість CdCl<sub>2</sub>, що утворилася струмом  $I$  за час  $\tau$ , пропорційна кількості пропущеної електрики  $I \cdot \tau$

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

- 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.*