

Визначення концентрації

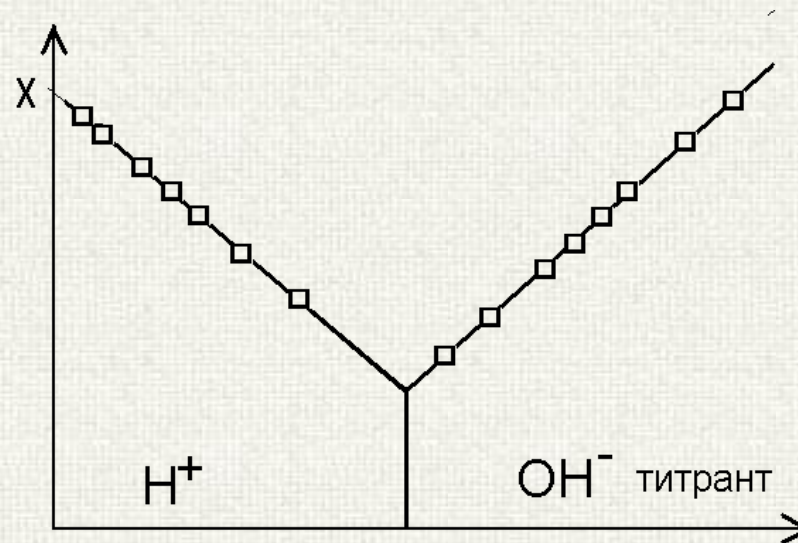
- Електропровідність розчинів електролітів пропорційна концентрації носіїв заряду, тому її можна використовувати як параметр, пропорційний концентрації.
- У неідеальних розчинах спочатку будують калібрувальну залежність $\chi = f(C)$, і по вимірюваннях χ обчислюють значення концентрації C .
- В розведених 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

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

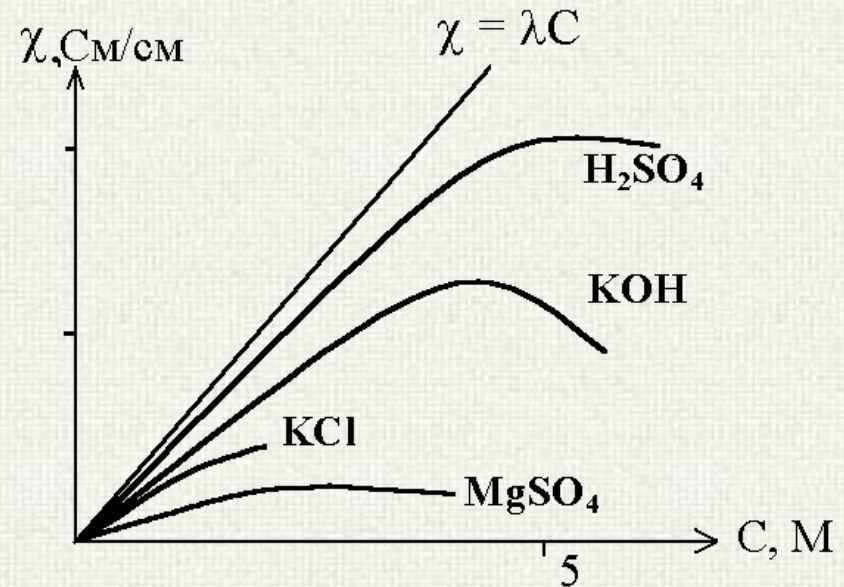
Обчислене по величині χ і заданій аналітичній концентрації C речовини значення еквівалентної електропровідності $\lambda = \chi/C$ відрізняється від теоретичної величини λ_{∞} , яка обчислюється за табличними даними, через неповну дисоціацію речовини ($\alpha < 1$). Ступінь дисоціації розраховується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

Теорія електропровідності Дебая – Онзагера

Передумови

- Перше пояснення відхилень експериментальної від теоретичної концентраційної залежності електропровідності було запропоновано ще в теорії дисоціації Арреніуса:

$$\chi = \lambda^{\infty} \cdot C \cdot \alpha$$

і пов'язано з уявленням про неповну дисоціацію розчиненої речовини ($\alpha < 1$). Проте наведене співвідношення справедливе тільки в дуже розведених розчинах (ним і користуються при визначенні ступеню дисоціації).

У більш концентрованих розчинах рівняння не тільки не точне, але й невірне. Дійсно, якщо перетворити рівняння для K_D за умов $\alpha \rightarrow 1$, то

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad \text{при } \alpha \rightarrow 1 \quad \text{отримаємо } K_D \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \alpha C$$

Теорія електропровідності Дебая – Онзагера.



- Ґрунтується уявленнях про будову електролітів (теорія Дебая - Гюккеля), причиною відхилень дослідних даних від співвідношення $\chi = \lambda \cdot C$ є електростатична взаємодія між зарядженими іонами.
- Формальним результатом теорії електропровідності Дебая-Онзагера є рівняння

$$\lambda_C = \lambda^\infty \cdot \alpha \cdot f_\lambda$$

де α – ступінь дисоціації, $f_\lambda < 1$ – коефіцієнт електропровідності, за змістом схожий з коефіцієнтом активності, є поправкою до рівняння електропровідності ідеального електроліту. Для слабких електролітів $\alpha < 1$, $f_\lambda \rightarrow 1$, тобто маємо варіант, коли діє співвідношення Арреніуса. У сильних електролітах $\alpha \approx 1$, і електропровідність відповідає співвідношенню Дебая – Онзагера.



Вплив будови електролітів на електропровідність

1- **Електрофоретичний ефект гальмування**: кожний іон рухається в напрямі, протилежному руху своєї іонної атмосфери, і на цей рух діє **механічний опір** середовища. Ефект має дві складові: механічне гальмування нерухомого середовища, і додаткове гальмування за рахунок зустрічного руху середовища.

2- **Ефект релаксації**. Під час руху в електричному полі іонна атмосфера безперервно перебудовується і оновлюється з деякою кінцевою швидкістю, тобто утворюється із запізненням по відношенню до центрального іона. В результаті його положення під час руху зміщене щодо центру іонної атмосфери з протилежним зарядом. Таким чином виникає **електростатичний опір** руху центрального іона. Кількісна характеристика цього механізму - **час релаксації (або утворення) іонної атмосфери**:

$$\tau_{PEL} = \frac{k_{TP} \cdot r_A^2}{kT}$$

де k_{TP} – коефіцієнт тертя, r_A – радіус іонної атмосфери. Для 1-1 електроліту матимемо $\tau_{TP} \approx 10^{-10}/C$ секунд.

Вплив будови електролітів на електропровідність: рівняння Онзагера

- Перше наближення теорії Дебая-Онзагера відповідає умовам першого наближення теорії Дебая-Гюккеля ($C \leq 10^{-3}$ М), враховує сумарну дію електрофоретичного і релаксаційного ефектів і має вигляд

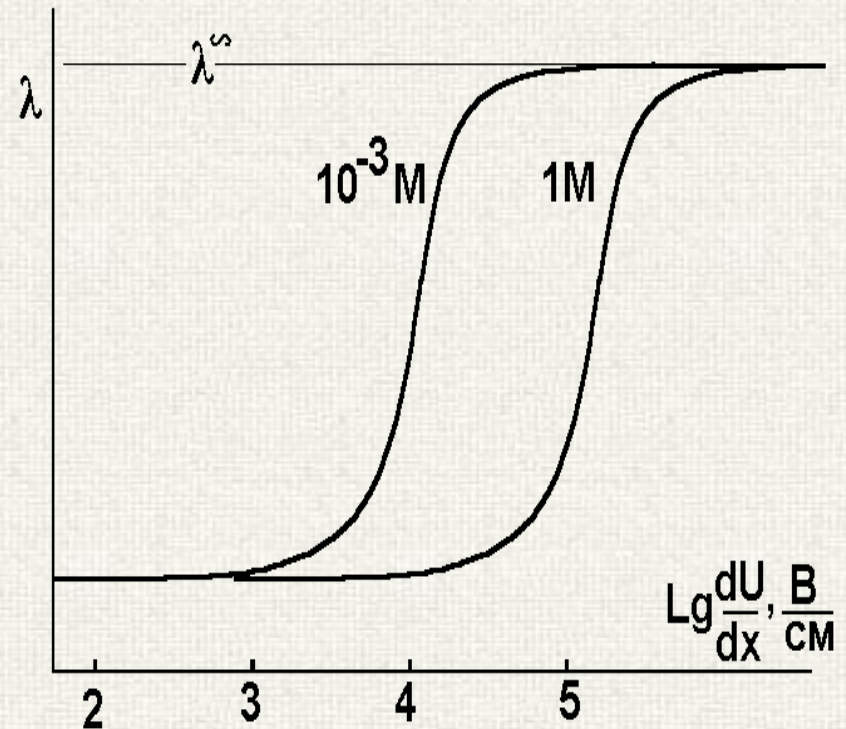
$$\lambda = \lambda_{\infty} - \lambda_{\infty} \cdot a \cdot \sqrt{C} - b \cdot \sqrt{C}$$

де a , b – складні вирази з констант (ε , ε_0 , z_1 , z_2 , e , v_1^0 , v_2^0), T .
Для електроліту 1-1 при 25°C $a \approx 0.224$, $b \approx 50.5$.

З рівняння видно, що **еквівалентна електропровідність в області першого наближення лінійно залежить від кореня квадратного з концентрації, тобто відповідає експериментальним даним Кольрауша**

Аномалія електропровідності. Ефект Віна

- У 1928 р. Віном було виявлено аномалію електропровідності λ при коротких, але потужних імпульсах струму (великі струми і напруга). При досягненні **певної напруженості поля виникає стрибок електропровідності**. Критична напруженість поля, при якій виникає стрибок, тим більша, чим вище концентрація електроліту.
- При великій напруженості поля dU/dx (10^4 - 10^6 В/см) іон рухається так швидко, що іонна атмосфера через повільність утворення не встигає сформуватися навколо нього. Тоді ефект релаксації зникає повністю, а з електрофоретичного ефекту зникає гальмування, зв'язане із зустрічним рухом іонної атмосфери.



Залежність еквівалентної
електропровідності
від напруженості електричного поля

Аномалія електропровідності. Ефект Дебая-Фалькенгагена

- Ефект був передбачений теоретично, а потім виявлений дослідно. Ефект полягає в тому, що **еквівалентна електропровідність електроліту, виміряна на змінному струмі, стрибкоподібно зростає при досягненні певної частоти.**
- Механізм ефекту фактично аналогічний попередньому. При критичній частоті f_{KP} за половину періоду змінного струму $\tau_{KP} = 1/2 f_{KP}$ іон проходить шлях $v_{KP} \cdot \tau$. Чим вище частота (тобто менший напівперіод), тим менший шлях проходить іон за напівперіод. Якщо частота коливань напруги перевищує критичну f_{KP} , іон проходить за напівперіод шлях, менший від радіусу іонної атмосфери, тобто коливається усередині неї. Сама іонна атмосфера при цьому не руйнується і не перебудовується. Тому електрофоретичне (механічне) гальмування залишається незмінним, а релаксація (електростатичне гальмування) – зникає.

Теорія електропровідності : сучасний стан.

