**ТЕМА 2 : ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

**П Л А Н**

1. Питома електропровідність.

2. Залежність питомої електропровідності від концентрації.

3. Еквівалентна електропровідність. Залежність еквівалентної електропроводності від розбавлення.

4. Гранична електропровідність при нескінченному розбавленні.

Рухливість іонів. Закон Кольрауша.

5. Числа переносу.

6. Практичне використання електропровідності. Кондуктометричне титрування.

**1 питання**

**Електропровідність** розчину електроліту **— це його здатність проводити електричний струм під дією електричної напруги.**

Існує два види електропровідності:

1. **електронна –носії заряду електрони;**
2. **іонна – носії заряду іони**

У відповідності з цим провідники ділять на дві групи – першого та другого роду.

До **першого роду** відносяться всі метали, карбіди, нітриди металів, графіт та деякі оксиди.

До **другого роду** відносяться розчини та розплави солей,основ, кислот. Їх електропровідність набагато менше, ніж у провідників першого роду.

Причина – швидкість руху електронів у металах набагато вища ніж іонів у розчинах та розплавах.

**Електропровідність — це величина обернена до опору**:

;

;

де ***L*** - електропровідність, ***R*,** - відповідно опір розчину, питомий опір розчину, ***S*** - проща поперечного перерізу, ***l*-** довжина провідника.

Опір провідника розраховується за формулою:



де ρ - питомий опір, який дорівнює опору провідника довжиною *l*=1см із площею поперечного перетину S = 1 см2;

Величина, **обернена до питомого опору**, називається **питомою електро­провідністю**:

; 

де  - питома електропровідність розчину.

K=*l* ***/****S ,*

де К – це ***константа ємності чарунку (сосуду)*** є дуже важливим показником приладу (кондуктометру) , бо дозволяє стандартизувати інструментальні виміри електропровідності в розчинах.

Тоді,

 = К / R ;

За законом Ома R= U/ I .

Звідси:

******=  I \*  *l*

S \* U

або

******= I / S = i / Х

U/ *l*

де і – густина току, А/ см2

Х – градієнт потенціалу, в/ см

*Розмірність* 

де — ******питома електропровідність.

**Питома електропровідність — це електропровідність 1 м3 розчину, який знаходиться між електродами площею , розташованими на відстані  один від одного.**

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, температури, концентрації іонів у розчині

****

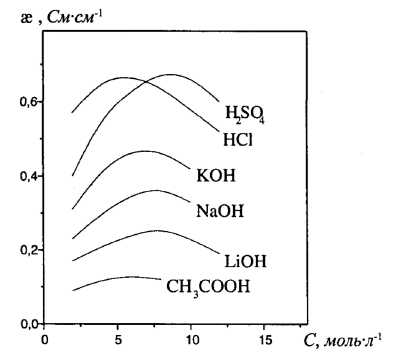
де *с*— концентрація електроліту моль/л, — ступінь дисоціації електроліту, F— число Фарадея, абсолютні швидкості катіонів та аніонів.

**2 питання**.

З *підвищенням температури* питома електропровідність зменшується. Причина — зменшення в’язкості середовища (внаслідок чого зростає швидкість руху іонів) та підвищення ступеню іонізації.

У розбавлених розчинах питома електрична провідність із збільшенням концентрації зростає, при деякій досить високій концентрації (10-5 – 10-7М) досягає максимуму і потім зменшується. На рис.1. наведено типові приклади даної залежності.

*При збільшені концентрації розчинів* ***:***



**Рис.1. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту**

**1) У випадку сильних електролітів**

спочатку зростає до максимального значення ( *причина:* зростання концентрації носіїв заряду) , а далі , при подальшому підвищенні концентрації, падає ( *причина:* релаксаційне та електрофоретичне гальмування).

**2) У випадку слабких електролітів:**

збільшення електропровідності при зростанні концентрації по’вязане зі зростанням концентрації іонів ( носіїв заряду). Подальше зростання концентрації електроліту призводить до *зниження ступеня дисоціації електроліту (закон розбавлення Оствальда).*

**3 питання**

Окрім питомої електропровідності, застосовується ще один параметр для характеристики електричних властивостей розчинів — **еквівалентна електропровідність.**

**Еквівалентна електропровідність** **— це електропровідність розчину, який містить 1 кг – екв. електроліту, розташованого між двома електродами площею** , **відстань між якими .**

Очевидно, що між параметрами  існує зв'язок:

****

Якщо між електродами, що мають площу  і розташовані на відстані , розмістити розчин однонормального електроліту (), то виконується співвідношення:

 = ******\*V\*1000,

де розведення (V)— це об’єм розчину, який містить 1 екв.електроліту:



Коли концентрація виражається в одиницях моль/л, використовують поняття **молярної електричної провідності** . Взаємозвязок між молярною та еквівалентною електропровідністю виражається рівнянням:

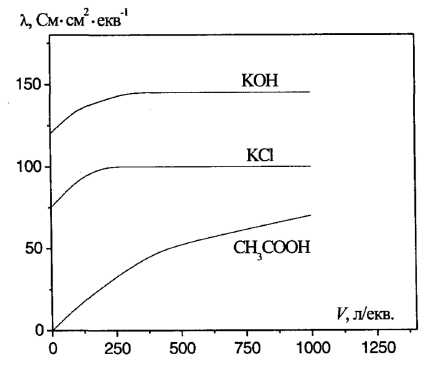
;  ,

де та –величини зарядів катіонів та аніонів,що утворились при дисоціації молекули; та - число катіонів і аніонів,що утворилось.

*Еквівалентну електропровідність можна розглядатиі як функцію розведення V.*

При додаванні великої кількості розчинника еквівалентна електропровідність за рахунок повної дисоціації зростає і досягає максимального значення ****. [Cм\*см2\*г-екв-1]

Цю величину називають **граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні, або граничною електропровідністю.**



**Рис. 2. Зміна еквівалентної електропровідності електроліту з розведенням розчину.**

У випадку **сильних електролітів**  при подальшому розведенні **λV** не змінюється, тобто в цих умовах **λV = λ∞ =соnst**.

У випадку **слабких електролітів**  при подальшому розведені **λV**  недосягає постійного значення ( *причина:*ступінь дисоціації для них завжди меньше 100%, або 1).

**В розбавленних розчинах сильних електролітів** виконується емпіричний ***закон Кольрауша ( закон квадратного корня):***

**λV = λ∞  - А\*\/с**

**А –** константа, щозалежитьвід температури, природи розчинника, зарядуелектроліту ;

**А\*\/с -** член рівняння, що характеризує зменшення електропровідності розчину внаслідок електрофоретичного та релаксаційного гальмування іонів.

Рівняння ***закону квадратного корня*** – це рівняння прямої в координатах **λV ---- \/с**. Побудувавши графік залежності **λV**  від **\/с** та екстраполюючи її до нульової концентрації, отримуємо значення **λ∞** для конкретного електроліту як відрізок, що відсікається на вісі ординат.

Для **слабких електролітів** така екстраполяція неможлива по причині нелінійності залежності **λV**  від **\/с** .

Для **слабких** електролітів відношення **λV/ λ∞** характеризує істинне значення ***ступеня дисоціації (рівняння Арреніуса):***

**α = λV/ λ∞,**

а для **сильних** електролітів - уявний ступінь іонізації.

Для слабких електролітів виконується, крім того , *закон розбавлення Оствальда*:

К= **α2\*с / 1 -** **α**

Підставляючи в останнє рівняння рівняння Ареніуса, ми отримаємо ще одну форму закона розбавлення Оствальда:

К= **λV** **2\*с / λ∞ (λ∞ -** **λV )**

Після перетворень отримаємо :

1 **=** 1 + **λV\_\* с \_\_\_\_\_\_\_\_**

**λV λ∞  К\* (λ∞) 2**

Таким чином, побудувавши графік залежності **1/ λV** від **λV\* с**, ми отримаємо графік із тангенсу нахилу якого знайдемо К :

**tg= 1/ К\* (λ∞) 2**

а за відрізком, що відсікається на вісі ординат, знаходимо **1/λ∞**  .

Для розчинів сильних електролітів вводять поняття **коефіцієнта електропровідності**



Параметр  за своїм фізичним змістом близький до поняття ступеня дисоціації слабких електролітів:

****

**4 питання.**

При нескінченно великому розведенні розчину електроліту кожний з іонів рухається неза­лежно від інших, і еквівалентна електропровідність у такому випадку може бути представлена як сума електропровідності іонів.

Та частина еквівалент­ної електропровідності, яка припадає на один з видів іонів, називається **рухливіс­тю іону ( *l+, l****-****)***, відповідно рухливість катіону, рухливість аніону.

**Еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні розчину ( гранична електропровідність)** дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

**λ∞ = *l***k+***l***a

де ***l***k - рухливість катіону;

***l***a - рухливість аніону.

Ця рівність називається ***законом незалежного руху іонів (законом Кольрауша):* при нескінченному розведенні розчину електроліту іони рухаються незалежно один від одного, а електрична провідність дорівнює сумі рухливостей катіону та аніону даного електроліту.**

***Який фізичний сенс рухливості іонів?***

Відповідь на це питання допоможе дати емпірічне рівняння Арреніуса для електропровідності, на якому побудовано багато теоретичних розрахунків:

λV = α\*F \*( Uk + Ua)

де F - число Фарадея;

Uk і Ua - абсолютні швидкості руху катіону і аніону відповідно при градієнті потенціалу

1 в/см

При нескінченному розведенні : V**🡪** ∞; α **🡪** 1; λV **🡪**λ∞

В цих умовах рівняння Арреніуса набуває вигляду:

λ∞= F \*( Uk + Ua)

За законом незалежного руху іонів Кольрауша :

λ∞ = *l*k+*l*a

Тоді отримуємо: *l*k+*l*a = F \*( Uk + Ua)

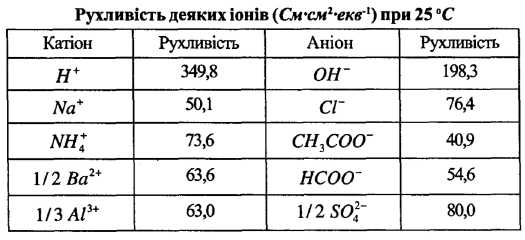
Звідси:

**lk=Uk · F**

***l*a=Ua · F**

***Тобто, рухливість іонів пропорційна абсолютній швидкості їх руху в електричному полі.***

Чисельні значення *l*k та *l*a  зведеніу таблицю та дозволяють розрахувати величину граничної електропровідності відповідного електроліту.



Закон Кольрауша дозволяє на основі даних з таблиць визначати еквіва­лентну електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні.

Наприклад,



Визначивши дослідним шляхом еквівалентну електропровідність елект­роліту (λV), можна розрахувати ступінь і константу іонізації слабкого елект­роліту:

; 

****

**5 питання**

Для знаходження рухливості іонів ( lk - рухливість катіону;

la - рухливість аніону) необхідно знати вклад кожного виду іонів у загальну електропровідність.

Нагадаємо, що:

λ∞=lk+la

Для цього розраховують для конкретного електороліту **числа переносу**

***Числа переносу – це доля струму, що переноситься даним сортом (видом) іонів.***