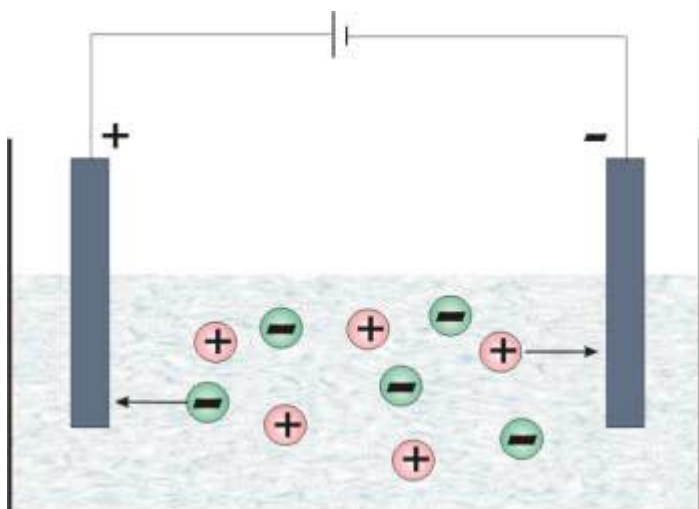


## 5.2 Przewodnictwo elektrolitów

(przewodnictwo właściwe, opór właściwy, przewodnictwo równoważnikowe, prawo niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha)

Obecność jonów jest przyczyną przewodnictwa elektrolitycznego roztworów. **Rys. 5.2** przedstawia ruch jonów w polu elektrycznym. Jony dodatnie (kationy) przemieszczają się w kierunku bieguna ujemnego, natomiast jony ujemne (aniony) w kierunku bieguna dodatniego (anody).



Rys.5.2. Ruch jonów w polu elektrycznym zapewniający przewodnictwo elektrolityczne roztworu.

Miara przewodnictwa elektrolitu jest przewodnictwo właściwe, które definiujemy jako przewodnictwo 1cm<sup>3</sup> roztworu. **Przewodnictwo właściwe**  $\kappa$  można obliczyć ze wzoru:

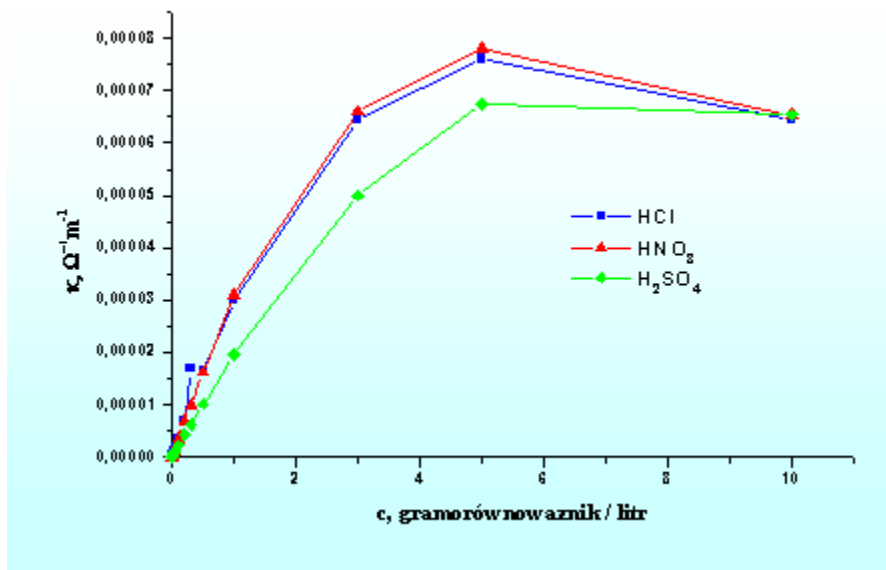
$$(5.18) \quad \kappa = \frac{1}{R \cdot S}$$

gdzie  $R$  [om] jest oporem warstewki elektrolitu o przekroju  $S$  [cm<sup>2</sup>] i długości  $l$  [cm].

Odwrotnością przewodnictwa właściwego jest **opór właściwy**  $\rho$ :

$$(5.19) \quad \rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{R \cdot S}{l}$$

Przewodnictwo roztworu zależy od stężenia i ruchliwości jonów. Ta ostatnia wielkość limitowana jest rodzajem jonu (wielkość, ładunek) oraz rodzajem rozpuszczalnika. Dla roztworów rozcieńczonych wzrost stężenia powoduje wzrost przewodnictwa. W przypadku roztworów stężonych wzajemne oddziaływanie jonów ogranicza ich ruchliwość i może powodować zmniejszenie przewodnictwa. **Rys. 5.3.** ilustruje wpływ stężenia na przewodnictwo właściwe wybranych wodnych roztworów elektrolitów.



Rys. 5.3. Wpływ stężenia na przewodnictwo wodnych roztworów elektrolitów.

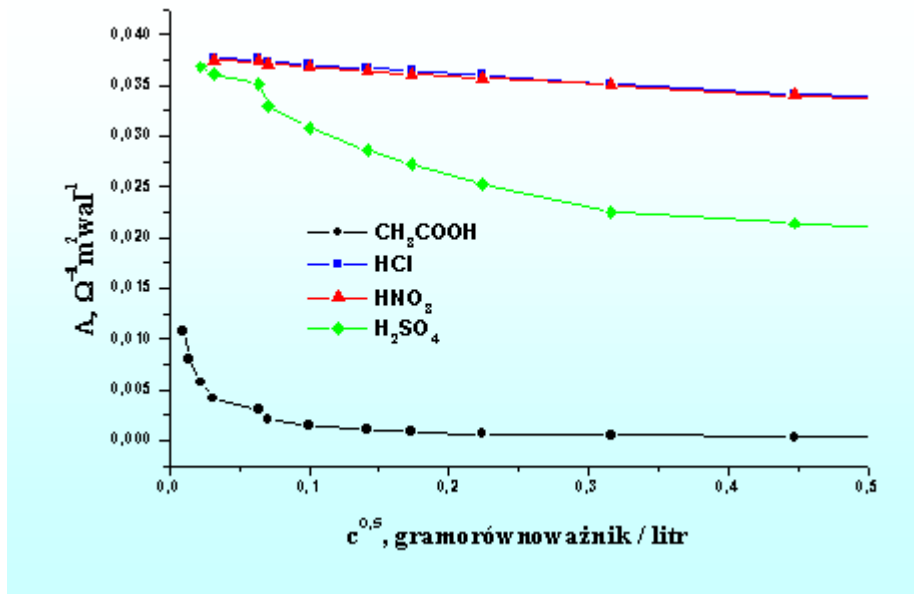
W celu porównania przewodnictwa roztworów wprowadzono pojęcie **przewodnictwa równoważnikowego**. Jest to przewodnictwo właściwe odniesione do przewodnictwa centymetrowej warstewki roztworu zawierającej jeden **gramorównoważnik** substancji.

**Przewodnictwo równoważnikowe można zatem wyrazić wzorem:**

$$(5.20) \quad \Lambda = 1000 \cdot \frac{\kappa}{c}$$

gdzie **c** oznacza stężenie normalne roztworu.

**Rys.5.4.** przedstawia przewodnictwo równoważnikowe mocnych elektrolitów ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oraz elektrolitu słabego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) w funkcji  $\sqrt{c}$ .



Rys.5.4. Wpływ stężenia elektrolitu na przewodnictwo równoważnikowe roztworu.

Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu zależy od jego stopnia dysocjacji  $\alpha$  oraz ruchliwości jonów dodatnich  $u_+$  i ujemnych  $u_-$ :

$$(5.21) \quad \Lambda = \alpha(v_+ F u_+ + v_- F u_-)$$

gdzie  $F$  jest stałą Faradaya, a  $n_+$  i  $n_-$  są ilością jonów dodatnich i ujemnych powstałych wskutek dysocjacji elektrolitu.

Iloczyny  $F u_+ = \lambda_+$  i  $F u_- = \lambda_-$  noszą nazwę **równoważnikowych przewodnictw jonowych**. Przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu jest więc proporcjonalne do równoważnikowych przewodnictw jonowych oraz do stopnia dysocjacji:

$$(5.22) \quad \Lambda = \alpha(v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-)$$

Zależność przewodnictwa równoważnikowego od stężenia elektrolitu jest skomplikowana. W najprostszym przybliżeniu można ją wyrazić **równaniem Debye'a-Hückla-Onsagera**:

$$(5.23) \quad \Lambda = \Lambda_0 - (A + B \Lambda_0) \sqrt{c}$$

Stałe  $A$  i  $B$  są zależne od rodzaju rozpuszczalnika. Dla wody w 25°C wynoszą odpowiednio 60,20 i 0,229. **Wartość  $\Lambda_0$ , którą można uzyskać przez ekstrapolację równania (5.23) do stężenia**

równego zeru (rozcieńczenia nieskończenie wielkiego  $\sqrt{c} \rightarrow 0$ ), nosi nazwę **granicznego przewodnictwa równoważnikowego**. Jest ono sumą granicznych równoważnikowych przewodnictw jonowych  $\lambda_{0+}$  i  $\lambda_{0-}$ :

$$(5.24) \quad \Lambda_0 = \nu_+ \lambda_{0+} + \nu_- \lambda_{0-}$$

**Opisana zależność nosi nazwę prawa niezależnej wędrówki jonów Kohlrauscha.**

Mówi nam ona, że w roztworze nieskończenie rozcieńczonym jony poruszają się swobodnie bez wzajemnego oddziaływania.

W miarę rozcieńczania roztworu ( $\sqrt{c} \rightarrow 0$ ) stopień dysocjacji elektrolitu dąży do jedności. Ponieważ dla roztworów tych  $\Lambda \rightarrow \Lambda_0$ , można stopień dysocjacji wyznaczyć przy pomocy pomiarów przewodnictwa stosując zależność:

$$(5.25) \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

czyli z ilorazu przewodnictwa równoważnikowego dla danego stężenia elektrolitu i granicznego przewodnictwa równoważnikowego.

Równanie (5.25) jest słuszne gdy założymy, że ruchliwość jonów jest niezależna od stężenia. Założenie to jest słuszne tylko dla roztworów rozcieńczonych. Z **rysunku 5.3** wynika, że przy wysokich stężeniach przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem koncentracji elektrolitu. W stężonych roztworach maleje bowiem „aktywność” jonów co jest spowodowane zmniejszeniem ich ruchliwości wskutek wzajemnego oddziaływania. Założenie niezależnej wędrówki jonów nie jest już słuszne.