

Электрическая проводимость растворов электролитов.

Электрохимия

Электрохимия изучает свойства систем, содержащих подвижные ионы (растворов, расплавов, твердых электролитов), и явления, возникающие на границе раздела фаз вследствие переноса заряженных частиц.

Она рассматривает, с одной стороны, влияние электрического поля на движение заряженных частиц и протекание химических реакций в таких системах.

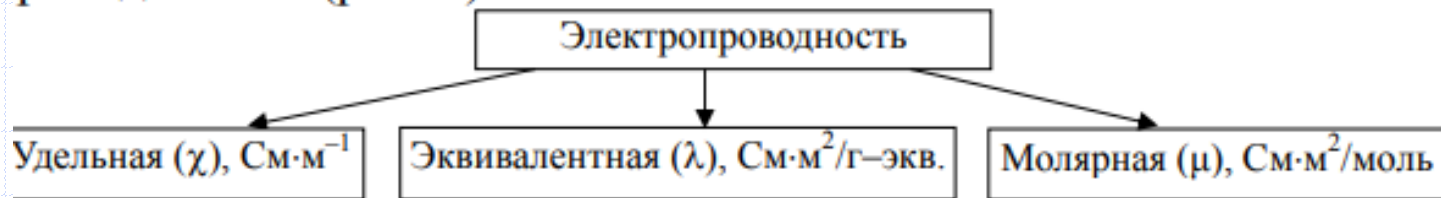
С другой - возникновение на границе раздела фаз электрического поля в результате движения через нее заряженных частиц или протекания на ней окислительно-восстановительных реакций.

1. Электродика – учение об ЭДС

2. Ионика – учение об электрической проводимости растворов электролитов

Учение об электрической проводимости электролитов

Виды электрической проводимости растворов электролитов и их характеристика



Практические аспекты использования кондуктометрических измерений в биологических исследованиях

Подвижность иона характеризует его способность преодолевать сопротивление среды при направленном движении в электрическом поле.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют *удельной (χ) и эквивалентной электропроводностью (λ) (молярной электрической проводимостью (λ_m)).*

Удельная электрическая проводимость (χ) – это электропроводность раствора электролита, между электродами площадью 1 м^2 , помещенных на расстоянии 1 м , т.е проводимость 1 м^3 раствора электролита, находящегося в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м .

$$R = \rho \frac{l}{S}; \quad L = \frac{1}{R}; \quad [\text{Ом}^{-1} = \text{См (Сименс)}]$$

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l}; \quad \frac{1}{\rho} = \chi \quad (\text{каппа})$$

$$L = \frac{1}{R} = \chi \frac{S}{l}$$

R – сопротивление проводника

ℓ – длина

S – площадь поперечного сечения

ρ – удельное сопротивление – это сопротивление проводника длиной 1 м и поперечным сечением 1 м²

$$\chi = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{\text{М}}{\text{Ом} \cdot \text{М}^2} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{М}^{-1} \quad \text{Ом}^{-1} \cdot \text{М}^{-1} = \text{См} \cdot \text{М}^{-1}$$

Для слабых электролитов:

$$\chi = F \cdot c \cdot \alpha (\omega_A + \omega_K)$$

Для сильных электролитов:

$$\chi = F \cdot c \cdot f_a (\omega_A + \omega_K)$$

где, F - число Фарадея, c – концентрация (моль / м³)

α - степень диссоциации, f_a – коэфф. активности

ω - абс. скорость движения ионов [м² · В⁻¹ · с⁻¹]

Абсолютная скорость движения (ω) или предельные подвижности ионов (λ°) и предельная молярная электрическая проводимость (λ) или подвижность (U) ионов при 25⁰С

Катион	$(\lambda^\circ) \omega \cdot 10^{-8},$ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$(\lambda)U \cdot 10^{-4},$ $\text{м}^2 \cdot \text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$	Анион	$(\lambda^\circ) \omega \cdot 10^{-8},$ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$(\lambda)U \cdot 10^{-4},$ $\text{м}^2 \cdot \text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$
H⁺	36,3	349,8	ОН⁻	20,6	199,2
Li⁺	4,0	38,7	F ⁻	5,7	55,4
Na ⁺	5,2	50,3	Cl ⁻	7,9	76,3
K ⁺	7,6	73,5	Br ⁻	8,1	78,4
Rb ⁺	8,0	77,5	I ⁻	8,0	76,9
Cs ⁺	8,0	77,5	NO ₃ ⁻	7,4	71,5
NH ₄ ⁺	7,6	73,5	CH₃COO⁻	4,2	40,9
Mg ²⁺	5,5	106,1	CO ₃ ²⁻	7,2	138,6
Al ³⁺	6,5	183,2	SO ₄ ²⁻	8,3	159,6

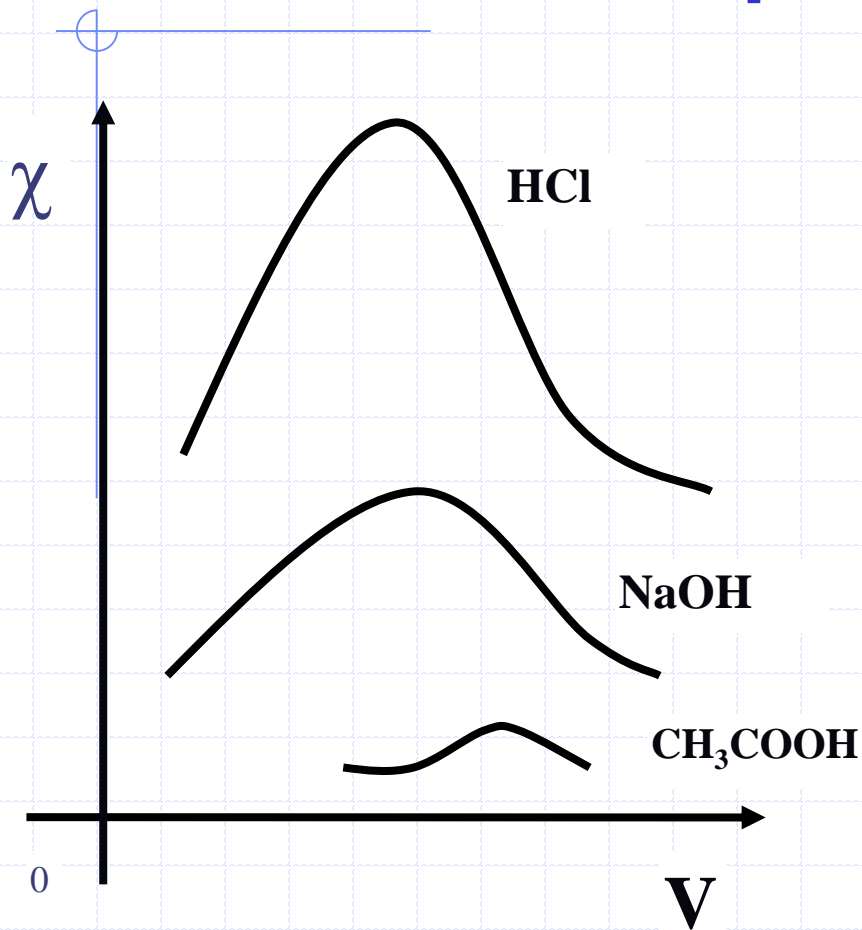
Удельная электрическая проводимость (χ) биологических жидкостей и тканей

Биосубстрат	χ , См · м ⁻¹
Моча	2,00
Спинно-мозговая жидкость	1,80
Плазма крови	1,55
Желудочный сок	1,15
Мышечная ткань	0,70
Цельная кровь	0,54
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

Удельная электрическая проводимость (χ) зависит от:

- ◆ Природы электролита
- ◆ Температуры ($\uparrow T$, $\downarrow \eta$, разрушается гидратная оболочка иона, $\omega \uparrow$)
- ◆ Давления ($\uparrow P$, $\uparrow \eta$)
- ◆ Разведения

Изменение удельной электрической проводимости χ растворов электролитов при их разведении



$$V = \frac{1}{C} \text{ (разведение)}$$

для слабых электролитов :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

для сильных электролитов :

$$-\lg f_a = 0,5Z_i^2 \sqrt{I}$$

по мере разбавления $I \downarrow$, а $f_a \uparrow$

Эквивалентная электропроводность (λ)
или молярная электрическая
проводимость (λ_m)— это
электропроводность раствора,
содержащего одну молярную массу
эквивалента (*1 кг-экв*) и помещенного
между одинаковыми электродами,
расположенными на расстоянии 1 м.

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

$$\lambda_m = \frac{\chi}{C}; \quad \frac{\text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\lambda_m = \frac{\chi}{C \cdot 1000}; \quad C (\text{моль} / \text{л})$$

$$\chi = F \cdot C \cdot \alpha (\omega_K + \omega_A)$$

$$\chi = F \cdot C \cdot f_a (\omega_K + \omega_A)$$

$$\lambda_m = \frac{\chi}{C} = \frac{F \cdot C \cdot \alpha (\omega_K + \omega_A)}{C} = F \cdot \alpha (\omega_K + \omega_A)$$

$$\lambda_m = F \cdot f_a (\omega_K + \omega_A)$$

λ_m не должно зависеть от C

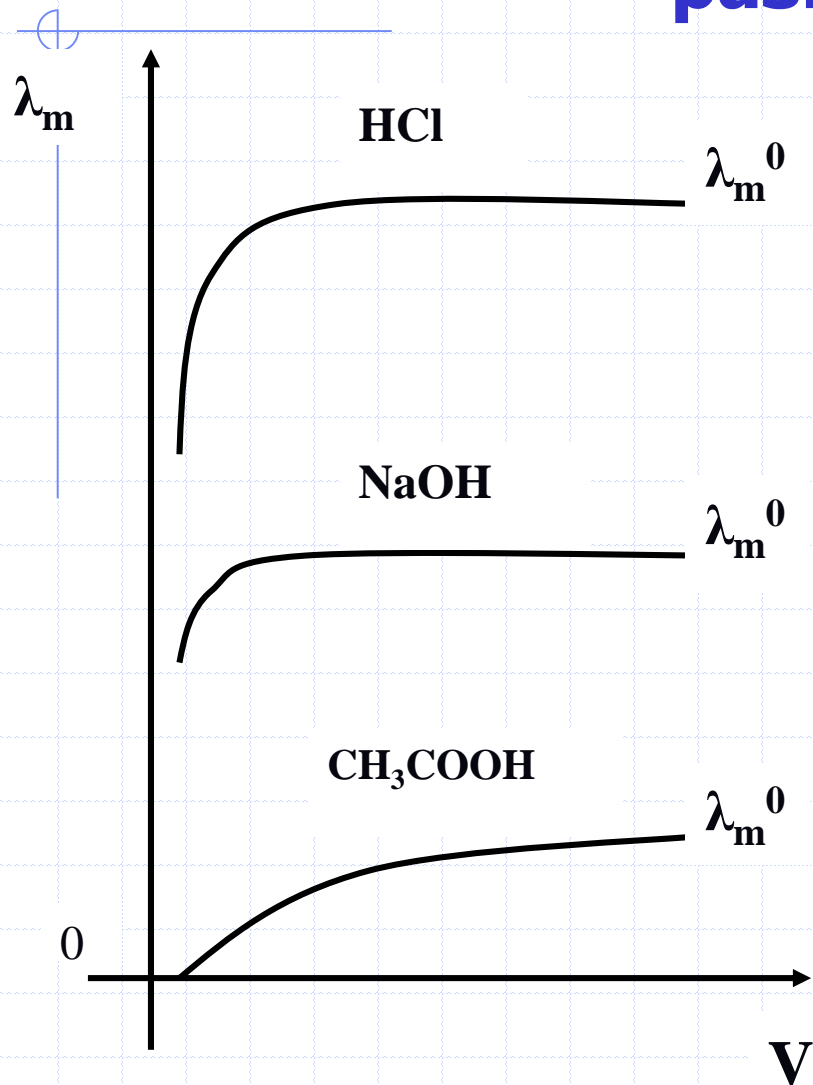
Для слабых электролитов:

$\uparrow V$, $\uparrow \alpha$, \uparrow число ионов, $\uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – полная ионизация ($\alpha=1$)

Для сильных электролитов:

$\uparrow V$, \downarrow сила межоионного взаимодействия,
 $\uparrow f_a$, $\uparrow \lambda_m$;
 λ_m^0 – полное отсутствие межоионного
взаимодействия ($f_a = 1$)

Зависимость молярной электрической проводимости растворов электролитов от разведения



λ_m^0 – предельная молярная электрическая проводимость.

Предельной молярной электрической проводимостью электролита (λ°) называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение λ° при $c \rightarrow 0$ связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ($\alpha \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$), т. е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре.

Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоциация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения λ° для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

$$\lambda_m^0 = F (\omega_A + \omega_K)$$

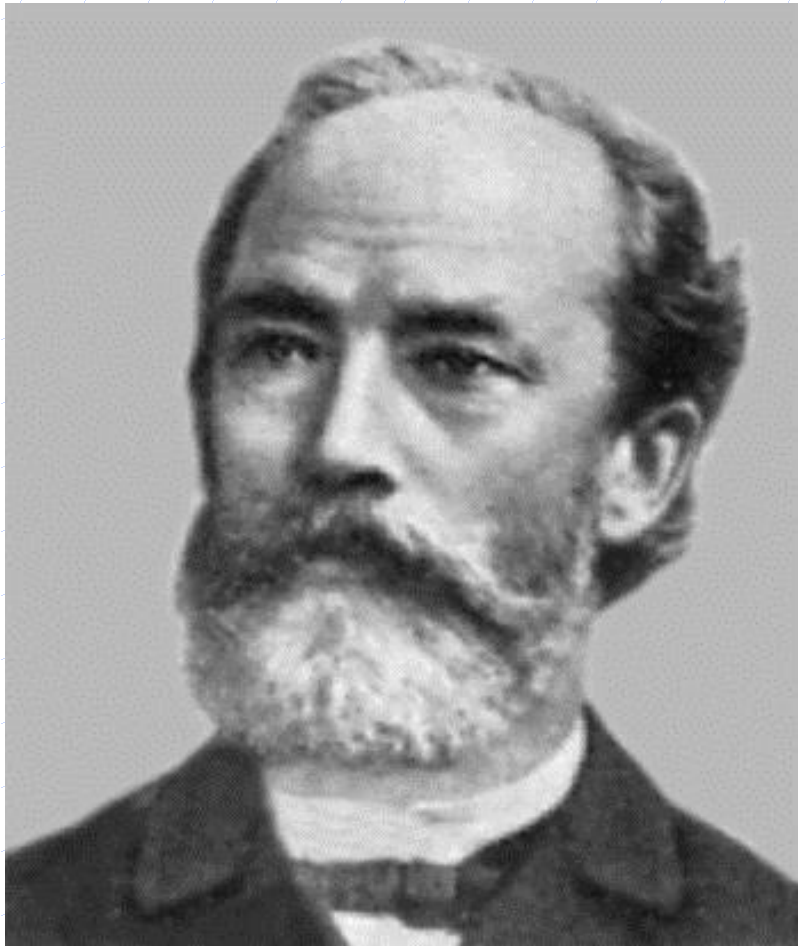
(как для сильных, так и для слабых электролитов.)

λ_m^0 – молярная эл. проводимость при таком сильном разведении, когда слабые электролиты полностью диссоциируют на ионы, а у сильных - отсутствует межионное взаимодействие.

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ° .

Отношение λ/λ° характеризует:

- для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$;
- для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$;
- коэффициент электрической проводимости характеризует межйонные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении $f_{эл} \rightarrow 1$.



(1840-1910)

КОЛЬРАУШ

Фридрих Вильгельм Георг

немецкий физик, член Берлинской АН (1895). В 1863 окончил Гёттингенский университет, с 1866 профессор там же. С 1870 профессор в Цюрихе, с 1888 в Страсбурге. После смерти Г. Гельмгольца директор Физико-технического института в Берлине (1895-1905). Научные труды К. - в области электрических и магнитных измерений, а также по электролизу и термоэлектричеству. Предложил способ определения электрического сопротивления электролитов,

установил закон

независимости

движения ионов в

электролитах

Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша:

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа $K_t A_n$, диссоциирующему по уравнению $K_t A_n \leftrightarrow nK^{m+} + mA^{n-}$,

закон Кольрауша записывается так:

$$\Lambda^\circ(K_t A_n) = n\lambda_+^\circ(K^{m+}) + m\lambda_-^\circ(A^{n-}),$$

где n и m – формульные индексы;

$\lambda_+^\circ(K^{m+})$ и $\lambda_-^\circ(A^{n-})$ – предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.

На основе экспериментально определенной величины Λ для исследуемого раствора и величины Λ° , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе $\alpha = \Lambda/\Lambda^\circ$;
- 2) константу его диссоциации $K = c\alpha^2/(1 - \alpha) = c(\Lambda/\Lambda^\circ)^2/(1 - \Lambda/\Lambda^\circ)$;
- 3) коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе $f_{эл} = \Lambda/\Lambda^\circ$.

Закон Кольрауша

$$U = F \omega$$

(подвижность иона,
справочник)

(абсолютная скорость
движения иона)

$$\lambda_m^0 = U_A + U_K$$

$$U(\text{H}^+) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$U(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = U(\text{H}^+) + U(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$$

$$= 390,7 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

ЗАДАЧА

Удельная электрическая проводимость (χ) раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрация $0,0109$ кмоль/ м^3 равна $1,22 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹.

Вычислить молярную электрическую проводимость (λ) этого раствора.

Решение.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой по уравнению: $\lambda = \chi / C$.

Отсюда $\lambda = 1,22 \cdot 10^{-2} / 0,0109 = 1,119$ См·м²·кмоль⁻¹.

ЗАДАЧА.

В растворе CH_3COOH , концентрация (C) которого равна $0,0102$ кмоль/ м^3 , молярная электрическая проводимость (λ) при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ равна $4,815\text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$. Определить степень диссоциации CH_3COOH и pH раствора при этой концентрации.

Решение.

CH_3COOH диссоциирует по уравнению:



$\alpha = \lambda / \lambda_0$; по закону независимого движения ионов (Кольрауша)

$$\lambda_0 = \lambda_{0\text{H}^+} + \lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}.$$

Подставим значения $\lambda_{0\text{H}^+}$ и $\lambda_{0\text{CH}_3\text{COO}^-}$:

$$\lambda_{0\text{CH}_3\text{COOH}} = 35,00 + 3,40 = 38,40\text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}.$$

$$\alpha = 4,815 / 38,40 = 0,125$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = 0,125 \cdot 0,0102 = 1,28 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg (1,28 \cdot 10^{-3}) = 2,89.$$

Факторы,

влияющие на подвижность ионов:

◆ Вязкость растворителя (чем $\uparrow \eta$, тем, $\downarrow U$)

◆ Заряд иона (чем \uparrow заряд, тем $\uparrow U$)

$$U(\text{Na}^+) = 50,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$U(\text{Mg}^{2+}) = 106,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$


$$U(\text{Al}^{3+}) = 183 \cdot 10^{-4} \quad \text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

◆ Температура ($T \uparrow$, $U \uparrow$, т.к. $\eta \downarrow$, степень гидратации \downarrow)

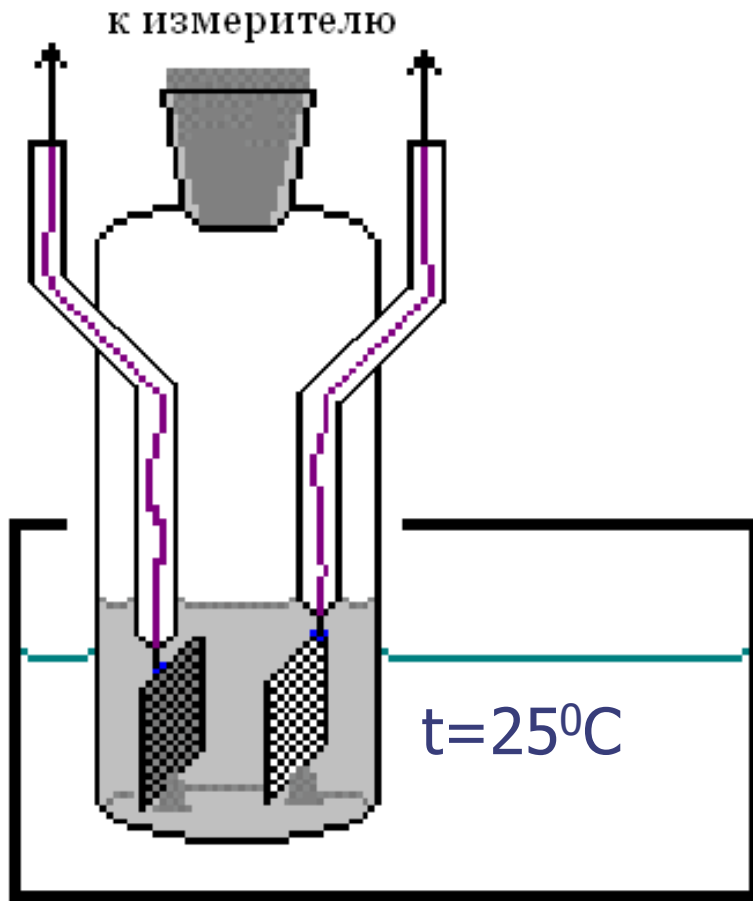
◆ Размер иона: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$ \rightarrow

Ионный радиус растет, но гидродинамический уменьшается

\rightarrow Подвижность увеличивается



Использование кондуктометрических измерений в физико- химических и биологических исследованиях



Кондуктометрия - это совокупность ф.-х. методов исследования, основанных на измерении сопротивления (электропроводимости) изучаемых объектов, представляющих собой проводники электрического тока второго рода. Экспериментально определив электропроводность, можно оценить силу электролита.

Физико-химические исследования:

1. Определение α и K_d слабого электролита

χ определяется экспериментально (кондуктометр)

$$\chi = F \cdot C \cdot \alpha (\omega_k + \omega_a) \quad (1)$$

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_m^0} = \alpha$$

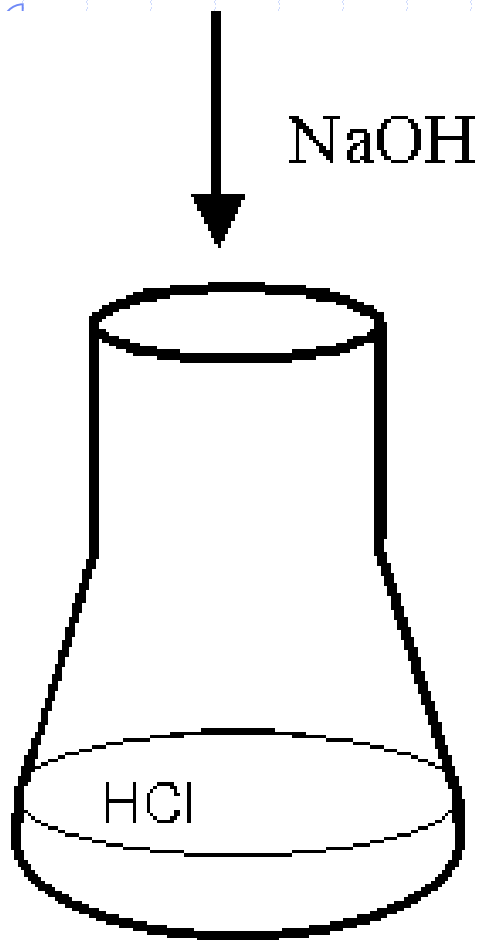
$$\lambda_m = F \cdot \alpha (\omega_k + \omega_a) \quad (2)$$

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_k + \omega_a) \quad (3)$$

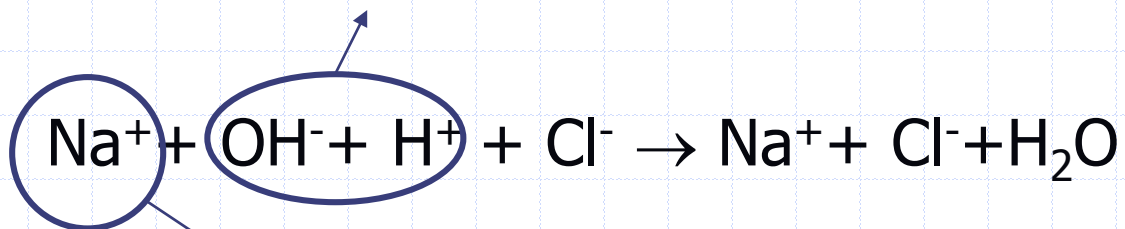
$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

$$K_d = \frac{\lambda_m^2 \cdot C}{(\lambda_m^0)^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_m^0}\right)}$$

2. Кондуктометрическое титрование

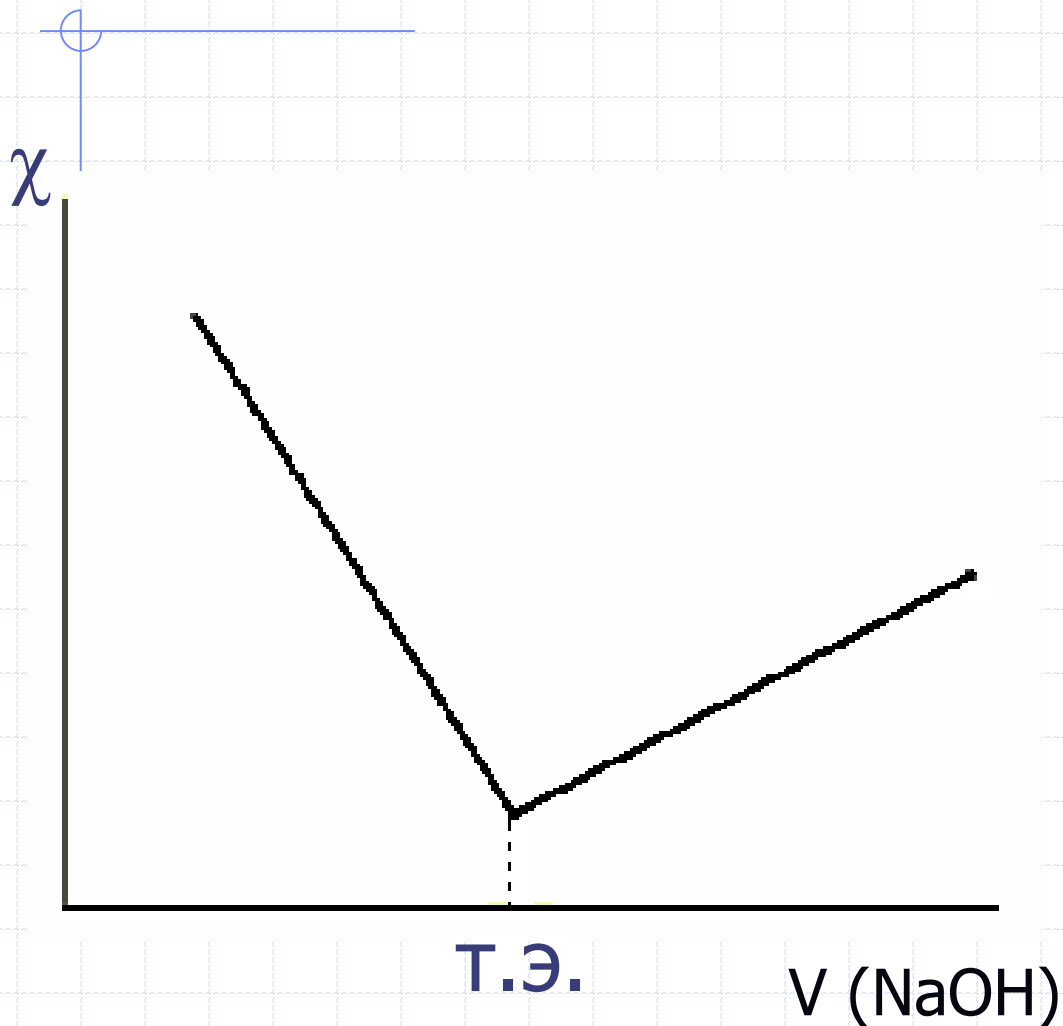


Уходят высокоподвижные ионы
($199,2 \cdot 10^{-4}$)



Приходит
малоподвижный
ион ($50,3 \cdot 10^{-4}$)

Кривая титрования **сильной** кислоты щелочью



Т. Э. на графике находится пересечением двух прямых. Одна прямая (до т.э.) отражает изменение концентрации анализируемого иона и ионов титранта, а другая (после т.э.) является следствием увеличения концентрации ионов титранта.



Спасибо за внимание!