

## ZALEŻNOŚĆ PRZEWODNICTWA OD STĘŻENIA

Podział przewodników na elektronowe (metaliczne) oraz jonowe (elektrolityczne) wynika z różnego rodzaju nośnika przy przepływie prądu przez ośrodek. Do grupy przewodników jonowych (ładunek jest przenoszony przez jony) należą sole w stanie stałym lub stopionym oraz roztwory soli, kwasów i zasad, natomiast do grupy przewodników elektronowych (ładunek jest przenoszony przez elektrony) należą przede wszystkim metale i ich stopy w stanie stałym i ciekłym.

Zdolność materiału przewodnika do przewodzenia prądu elektrycznego charakteryzuje opór właściwy, określony równaniem wynikającym z drugiego prawa Ohma

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

gdzie: R - opór przewodnika, l - długość przewodnika S - powierzchnia przekroju poprzecznego

Elektrolityczne przewodniki prądu najczęściej charakteryzuje się przewodnictwem właściwym ( $\kappa$ ), równym odwrotności oporu właściwego:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

Przyjmując, że  $R=U/I$ , gdzie  $U$  jest napięciem a  $I$  natężeniem prądu, oraz uwzględniając, że  $U/l = E$  (natężenie pola elektrycznego), natomiast  $I/S=i$  (gęstość prądu), otrzymujemy:

$$\kappa = \frac{i}{E}$$

Najczęściej stosowaną w elektrochemii jednostką przewodnictwa właściwego jest  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  lub  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (w układzie SI -  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  lub  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), przy czym S (simens) jest jednostką przewodnictwa (L), zdefiniowanego jako odwrotność oporu ( $L = R^{-1}$ ).

Pomiar przewodnictwa roztworu elektrolitu polega na wyznaczeniu jego oporu przy pomocy mostka Wheatstone'a - Kohlrauscha. Różni się on od zwykłego mostka Wheatstone'a, stosowanego do pomiarów siły elektromotorycznej ogniw tym, że źródło zasilania stanowi generator symetrycznego prądu zmiennego o wysokiej częstotliwości (około 1000 Hz). Dzięki temu

unikania się zachodzenia procesu elektrolizy oraz polaryzacji elektrod i związanych z nimi zjawisk, uniemożliwiających poprawny pomiar oporu. Zastosowanie prądu zmiennego wymusza dołączenie, równoległe do oporu kalibracyjnego, pojemności kalibracyjnej (kondensator o zmiennej pojemności), umożliwiającej zrównoważenie impedancji naczynka elektrolitycznego do pomiaru przewodnictwa jak również, zastosowanie w miejsce galwanometru prądu stałego fazoczułego wskaźnika zera. W przyrządach do pomiaru przewodnictwa roztworów (konduktometrach) stosuje się mostki pomiarowe automatyczne, w których doprowadzenie mostka do stanu równowagi następuje samoczynnie.

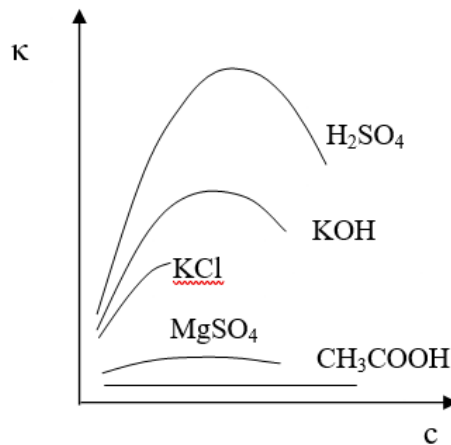
Naczynka do pomiaru przewodnictwa mogą mieć różny kształt, ale muszą zapewniać możliwie najmniejszą pojemność elektryczną układu i zachowywać ściśle określone warunki geometryczne (równoległości powierzchni elektrod, określony i jednolity przekrój poprzeczny słupka elektrolitu). Praktycznie niemożliwa jest konstrukcja dwóch identycznych naczynek i dlatego pomiary przewodnictwa mają charakter porównawczy. Każde naczynko charakteryzuje się ściśle określoną wartością stosunku  $l/S = k$ , nazywaną stałą naczynka lub jego pojemnością oporową, którą wyznacza się z równania

$$k = \kappa_{wz} \cdot R_{wz}$$

mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym o dokładnie znanym przewodnictwie właściwym, wyznaczonym drogą pomiarów bezpośrednich (są to zwykle roztwory KCl lub  $H_2SO_4$ ). Znając stałą naczynka i mierząc przewodnictwo roztworu badanego, można obliczyć jego przewodnictwo właściwe ze wzoru

$$\kappa_x = k \cdot R_x^{-1} = k \cdot L_x$$

W większości przypadków, krzywe zależności przewodnictwa od stężenia wykazują charakterystyczny przebieg przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 1. Zależność przewodnictwa właściwego elektrolitów od ich stężenia w roztworze.

W zakresie niskich stężeń elektrolitu wzrost przewodnictwa właściwego ze stężeniem jest wynikiem wzrostu liczby jonów w jednostce objętości roztworu. W zakresie wyższych stężeń zaczynają dominować czynniki prowadzące do obniżania przewodnictwa ze wzrostem stężenia. Należą do nich przede wszystkim wzrastające oddziaływania międzyjonowe (efekt elektroforetyczny i relaksacyjny), powodujące zmniejszenie ruchliwości jonów oraz malejący ze wzrostem stężenia stopień dysocjacji.

W sposób bardziej bezpośredni związane jest ze zmianami zachodzącymi w roztworach elektrolitów przewodnictwo molowe lub równoważnikowe, zdefiniowane równaniem

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Przewodnictwo molowe odnosi się do przewodnictwa roztworu, którego stężenie wyrażone jest w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast w przypadku przewodnictwa równoważnikowego stężenie wyrażone jest w  $\text{val} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Związek między przewodnictwem równoważnikowym ( $\Lambda$ ) a przewodnictwem molowym ( $\Lambda_{\text{mol}}$ ) przedstawia równanie

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{\text{mol}}}{z_+ \nu_+} = \frac{\Lambda_{\text{mol}}}{|z_-| \nu_-}$$

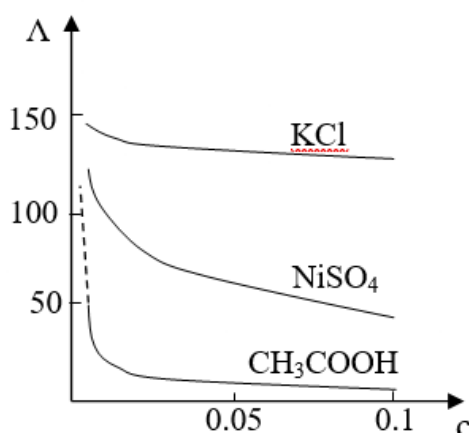
gdzie:  $z_+$ ,  $z_-$  - wartościowości jonów,  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  - liczba jonów na jaką dysocjuje elektrolit.

Dla elektrolitów 1-1 wartościowych przewodnictwo równoważnikowe jest równe przewodnictwu molowemu. Jednostką podstawową przewodnictwa molowego jest  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , a przewodnictwa równoważnikowego  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{val}^{-1}$ , czemu odpowiada wyrażanie  $\kappa$  w  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,

a stężenia  $c$  odpowiednio w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  lub  $\text{val}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Często stosowaną w praktyce jednostką przewodnictwa molowego i równoważnikowego jest  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  i  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{val}^{-1}$ . Jeżeli jednocześnie  $\kappa$  wyraża się w  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a stężenie w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  lub  $\text{val}\cdot\text{dm}^{-3}$ , to równanie  $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$  należy zapisać w postaci

$$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c}$$

Biorąc pod uwagę zależność przewodnictwa od stężenia, wszystkie elektrolity można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią elektrolity, których przewodnictwo równoważnikowe szybko spada ze wzrostem stężenia (elektrolity słabe), natomiast w drugiej grupie obserwuje się znacznie mniejszy wpływ stężenia na zmiany przewodnictwa równoważnikowego (elektrolity mocne). Zmiany przewodnictwa równoważnikowego w zależności od stężenia, przedstawiono dla trzech wybranych elektrolitów na rysunku 2.



Rysunek 2. Zależność przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów od ich stężenia w roztworach wodnych.

W roztworze o nieskończenie dużym rozcieńczeniu  $\Lambda$  osiąga wartość graniczną  $\Lambda_0$  (tzw. graniczne przewodnictwo równoważnikowe). Jest to przewodnictwo roztworu zawierającego 1 val jonów w tak dużym rozcieńczeniu, że nie występują żadne oddziaływania między jonami.  $\Lambda_0$  jest sumą granicznych przewodnictw jonowych kationu i anionu, co świadczy o tym, że jony w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wędrują w sposób niezależny. Jest to tzw. prawo niezależnego ruchu jonów Kohlrauscha.

Dla elektrolitów mocnych Kohlrausch ustalił empiryczną zależność przewodnictwa równoważnikowego od pierwiastka kwadratowego stężenia

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \cdot \sqrt{c}$$

gdzie:  $\Lambda_0$  (graniczne przewodnictwo równoważnikowe) i  $a$  - są stałymi doświadczalnymi.

Ta prostoliniowa zależność jest spełniana w obszarze niskich stężeń i umożliwia wyznaczenie granicznego przewodnictwa równoważnikowego elektrolitów mocnych na drodze ekstrapolacji.

Onsager wyprowadził podobne równanie zakładając, że jony w polu elektrycznym poruszają się z jednostajną szybkością, będącą wynikiem równowagi sił zewnętrznego pola elektrycznego i sił hamujących, na które składają się: siła tarcia, siła efektu elektroforetycznego i siła efektu relaksacyjnego:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[ \frac{2,8 \cdot 10^6 |z_+ \cdot z_-| q}{(\varepsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \Lambda_0 + \frac{41,25(|z_+| + |z_-|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \times \left( \frac{|z_+| + |z_-|}{2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{I}$$

lub w postaci uproszczonej:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B\Lambda_0 + A)\sqrt{I}$$

gdzie:  $\varepsilon$  - przenikalność dielektryczna,  $z_+$ ,  $z_-$  - ładunek kationu i anionu  $T$  - temperatura w K,  $\eta$  - lepkość rozpuszczalnika,  $I$  - siła jonowa roztworu,

$$q = \frac{|z_+ \cdot z_-|(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)}{(|z_+| + |z_-|)(|z_+|\lambda_-^0 + |z_-|\lambda_+^0)}$$

Występujące w równaniu, nazywanym równaniem Debye'a-Hückela-Onsagera, współczynniki liczbowe, wynikają z wartości liczbowych stałych uniwersalnych  $\varepsilon_0$ ,  $R$ ,  $N_A$ . Dla elektrolitu 1-1 wartościowego ( $|z_+| = |z_-| = 1$  i  $q = 0,5$ ), w roztworze wodnym ( $\varepsilon = 80$ ,  $\eta = 0,0089$  puaza) w temperaturze 298 K stała  $A$  ma wartość 60,65, a stała  $B = 0,23$ , natomiast siła jonowa roztworu jest równa jego stężeniu. Po podstawieniu tych wartości do równania otrzymamy:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0,23\Lambda_0 + 60,65)\sqrt{c}$$

Równanie Debye'a-Hückela-Onsagera jest równaniem granicznym, mającym zastosowanie dla stężeń roztworów wodnych mniejszych od 0,001 M. Shedlovsky zauważył, że dla wyższych stężeń elektrolitu  $\Lambda_0$  nie jest stałe, lecz zmienia się prawie liniowo ze stężeniem

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^{Sh} + Cc$$

Wykres zależności wartości  $\Lambda_0$  obliczonych z powyższego równania od stężenia  $c$  daje po ekstrapolacji do  $c = 0$  wartość granicznego przewodnictwa równoważnikowego  $\Lambda_0^{Sh}$ . Wartość tą definiuje empiryczny wzór Shedlovsky 'ego:

$$\Lambda_0^{Sh} = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc$$

w którym  $C$  jest stałą empiryczną.

Przekształcając równanie, otrzymuje się nową zależność wiążącą przewodnictwo równoważnikowe roztworu z jego stężeniem:

$$\Lambda = \Lambda_0^{Sh} - (A + B\Lambda_0^{Sh})\sqrt{c} + Cc(1 - B\sqrt{c})$$

W roztworach silnie rozcieńczonych mocnych elektrolitów (warunki odpowiadające roztworom idealnym)  $\Lambda$  ma wartość stałą, równą granicznemu przewodnictwu równoważnikowemu  $\Lambda_0$ . Wraz ze wzrostem stężenia coraz większego znaczenia nabierają oddziaływania między jonami oraz jonami i rozpuszczalnikiem, prowadzące do odstępstw od zachowania idealnego. Miarą tego może być tzw. współczynnik przewodnictwa ( $g$ ), zdefiniowany jako stosunek przewodnictw równoważnikowych przy danym stężeniu i rozcieńczeniu nieskończenie wielkim

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = g$$

Dla wielu silnych elektrolitów, w znacznym zakresie stężeń, istnieje liniowa zależność przewodnictwa równoważnikowego od  $c^{3/2}$ . Natomiast słabe elektrolity, np. kwas octowy, nie dają liniowej zależności. Dla tych elektrolitów przewodnictwo równoważnikowe wzrasta gwałtownie, gdy stężenie dąży do zera (krzywa zbliża się asymptotycznie do osi rzędnych, nie przecinając jej).

Zastosowanie równania Debye'a-Hückela-Onsagera do słabych elektrolitów jest możliwe, jeśli będzie ono dotyczyło tylko części zdysocjowanej, którą to część można obliczyć, jeśli znany jest stopień dysocjacji  $\alpha$ . Mamy wówczas

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c}$$

gdzie:  $\Lambda'$  oznacza przewodnictwo równoważnikowe części zdysocjowanej elektrolitu o stężeniu rzeczywistym równym  $\alpha c$ . Zatem przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu słabego, traktowanego jako całość, określone będzie równaniem

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda' = \alpha [\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c}]$$

Z równania tego wynika, że stopień dysocjacji  $\alpha$  jest określony zależnością,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha \cdot c}}$$

która przechodzi w równanie Arrheniusa  $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$  wtedy, kiedy  $\alpha \rightarrow 0$ , tzn. w przypadku elektrolitów bardzo słabych. Stopień dysocjacji wyznacza się z równania na  $\alpha$ , obliczając metodą kolejnych przybliżeń poprawną wartość  $\Lambda'$ .

Na przewodnictwo roztworu wpływa też rodzaj rozpuszczalnika poprzez zmiany lepkości roztworu i zmiany promienia jonowego związanej z różną solwatacją cząstek. Jeżeli ze zmianą lepkości nie zmienia się efektywny promień jonów i nie następuje asocjacja jonów wówczas dla takich roztworów spełniona jest reguła Waldena

$$\Lambda \cdot \eta = const$$

Dla roztworów soli, które są mocnymi elektrolitami, można na podstawie bezpośrednich pomiarów przewodnictwa właściwego wyznaczyć ich stężenie. Korzysta się z tej możliwości szczególnie przy oznaczaniu niewielkich ilości elektrolitu w różnych roztworach niewodnych.