

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Διεργασίες μεταφοράς

Σ' όλες τις διεργασίες μεταφοράς χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η ροή (ή πυκνότητα ροής) J , η οποία ορίζεται ως το ποσόν του μεταφερόμενου μεγέθους (q) ανά μονάδα επιφάνειας (A) κάθετης στην διεύθυνση μεταφοράς ανά μονάδα χρόνου (t), δηλ.

$$J = \frac{dq}{A dt} \quad (1)$$

Η ροή από άποψη μονάδων εκφράζεται σε ποσόν μεταφερομένου μεγέθους ανά m^2s .

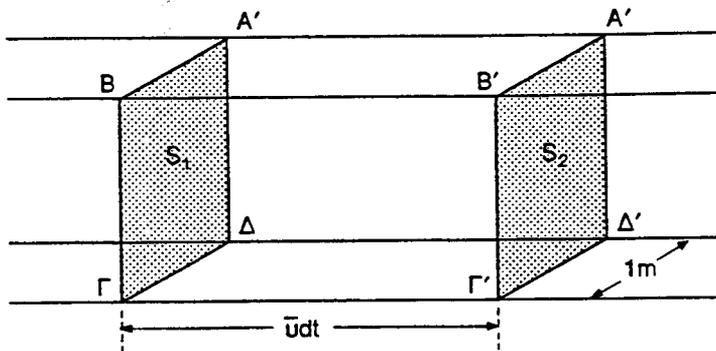
Οι διεργασίες μεταφοράς αφορούν στην μεταφορά ύλης, ενέργειας, φορτίου ή ορμής και η ροή εκφράζεται αντιστοίχως σε kg/m^2s , J/m^2s , Cbs/m^2s , kg/m^2s .

Σύμφωνα με τον γενικό νόμο της μεταφοράς, η ροή εκφράζεται συναρτήσει της μεταβολής του μεταφερομένου μεγέθους συστήματος κατά την διεύθυνση μεταφοράς, δηλ.

$$J_z = B \left(- \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \quad (2)$$

όπου B συντελεστής αναλογίας και $(\partial Y/\partial z)$ η βαθμίδα της μεταβολής του μεγέθους Y ως προς την απόσταση z κατά την διεύθυνση ροής. Η παράγωγος $(-\partial Y/\partial z)$ θεωρείται ως η "δρώσα δύναμη" της ροής δεδομένου ότι η ροή πραγματοποιείται κατά την διεύθυνση θετικής τιμής της παραγώγου $(-\partial Y/\partial z)$ δηλ. κατά την κατεύθυνση μείωσης του μεγέθους Y αυξανομένης της αποστάσεως z .

Στην περίπτωση μεταφοράς μάζης εάν η ροή πραγματοποιείται σε αγωγό που έχει σχήμα παραλληλεπίπεδου διατομής $1 m^2$ (Σχήμα 1) και όλοι οι φορείς κινούνται κατά την διεύθυνση του βέλους με μέση ταχύτητα u , τότε κάθε ένας από αυτούς διανύει σε χρόνο dt , διάστημα $u dt$. Έτσι όλοι οι φορείς στο στοιχειώδες παραλληλεπίπεδο $AB\Gamma\Delta A'B'\Gamma'\Delta'$ θα έχουν περάσει από την επιφάνεια S_2 σε χρόνο dt .



Σχήμα 1. Ροή σε αγωγό σχήματος παραλληλεπίπεδου.

Εάν \dot{n} είναι ο αριθμός των φορέων ανά 1 m^3 τότε ο αριθμός των φορέων που διέρχονται από την επιφάνεια S_2 (1 m^2) σε χρόνο dt , δεδομένου ότι όγκος του παραλληλεπίπεδου είναι $\bar{u}dt$ (σε μονάδες m^3), δίνεται από την εξίσωση

$$dn = \dot{n} \bar{u} dt \quad (3)$$

Εάν το ποσόν του μεταφερόμενου μεγέθους από κάθε φορέα είναι q , σύμφωνα με την εξίσωση (1), η ροή ανά μονάδα επιφανείας και μονάδα χρόνου δίνεται από την εξίσωση,

$$J = \dot{n} \bar{u} q \quad (4)$$

η οποία είναι σχέση γενική εφαρμοζόμενη σε οποιαδήποτε διεργασία μεταφοράς.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η αντίσταση R ηλεκτρικού αγωγού μήκους l και διατομής A ως συνάρτηση των γεωμετρικών του στοιχείων δίνεται από την εξίσωση,

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (5)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του αγωγού.

Αν καλέσουμε αγωγιμότητα L τον λόγο $1/R$ και ειδική αγωγιμότητα κ τον λόγο $1/\rho$ δηλ.,

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{και} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

η εξίσωση (5) γράφεται,

$$L = \kappa \frac{A}{l} \quad (7)$$

όπου κ και l εξαρτώνται μόνον από την φύση του αγωγού. Μονάδα μετρήσεως της αγωγιμότητας είναι Ohm^{-1} ή mho και της ειδικής αγωγιμότητας $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ή S.cm^{-1} (S : Siemens)

Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει αγωγό αντιστάσεως R στα άκρα του οποίου αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού $\Delta\phi$ δίνεται από την εξίσωση (Νόμος του Ohm),

$$i = \frac{\Delta\phi}{R} \quad (8)$$

η δε ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται δίνεται από την σχέση,

$$E = - \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right) = \frac{\Delta\phi}{l} \quad (9)$$

Από τις σχέσεις ορισμού της εντάσεως ρεύματος ($i = dq/dt$) και ροής σε αγωγό σταθερής διατομής ($J = dq/Adt = i/A$) έχουμε,

$$J = \frac{E}{\rho} \quad (10a)$$

και δεδομένου ότι $\rho = 1/\kappa$

$$J = \kappa E \quad (10\beta)$$

όπου οι εξισώσεις (10a) και (10β) αποτελούν εκφράσεις του νόμου του Ohm.

Στα μέταλλα η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων, όπου κάθε ένα μεταφέρει το στοιχειώδες αρνητικό φορτίο e και μόνον δεδομένου ότι η μάζα των ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Σύμφωνα με την εξίσωση (4), εάν u η ταχύτητα του ηλεκτρονίου έχουμε,

$$J = \dot{n} u e \quad (11)$$

από την οποία βάσει της εξίσωσης (10β), προκύπτει ότι,

$$\kappa = \frac{\dot{n} u e}{E} \quad (12)$$

Η ειδική αγωγιμότητα για δεδομένο μέταλλο είναι σταθερή και είναι προφανές ότι εφόσον n και e είναι δεδομένα, μεταβάλλοντας την ένταση του πεδίου E μεταβάλλεται η ταχύτητα κινήσεως των e στο μέταλλο. Δηλ. η ταχύτητα κινήσεως των ηλεκτρονίων είναι ανάλογη της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου, ήτοι

$$u = uE \quad (13)$$

όπου η σταθερά αναλογίας μ ονομάζεται ευκινησία του ηλεκτρονίου και γενικά του οποιουδήποτε φορέως φορτίου.

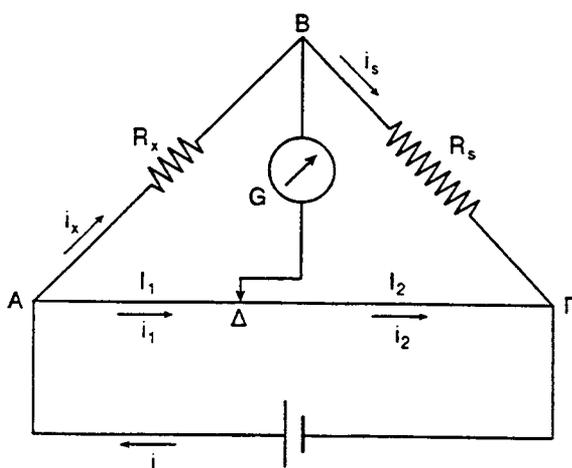
Στα διαλύματα ηλεκτρολυτών η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των θετικών και αρνητικών ιόντων του διαλύματος. Κατά την κίνηση των ιόντων παρατηρείται όχι μόνον μεταφορά φορτίου αλλά και μάζης. Δεδομένου ότι το φορτίο που μεταφέρουν τα θετικά και αρνητικά ιόντα δεν είναι ισοδύναμο, εντός του διαλύματος αναπτύσσεται βαθμίδα συγκέντρωσης ($\partial c/\partial x$) στην κατεύθυνση εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Τα ιόντα φθάνοντας στην περιοχή των ηλεκτροδίων αποβάλλουν το φορτίο τους μέσω της μεσεπιφάνειας διαλύματος-ηλεκτροδίου. Πραγματοποιείται δηλ. χημική αντίδραση (ηλεκτρόλυση) στα δύο ηλεκτρόδια.

Τα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου διακρίνονται επομένως σ' αυτά που πραγματοποιούνται σ' όλη την έκταση του διαλύματος και μελετώνται στο κεφάλαιο αυτό και σ' αυτά που πραγματοποιούνται στην μεσεπιφάνεια διαλύματος-ηλεκτροδίου και αναπτύσσονται στο κεφάλαιο "Ηλεκτρικά φαινόμενα στην μεσεπιφάνεια".

Μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων ηλεκτρολυτών

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας, το μέγεθος που στην πραγματικότητα πρέπει να προσδιορισθεί είναι, σύμφωνα με την εξίσωση (7) η αντίσταση R , εφόσον ο λόγος (I/A) είναι γνωστός.

Η μέθοδος της μετρήσεως άγνωστης αντιστάσεως στηρίζεται στο τροποποιημένο κύκλωμα της γέφυρας Wheatstone, απλοποιημένη μορφή του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.



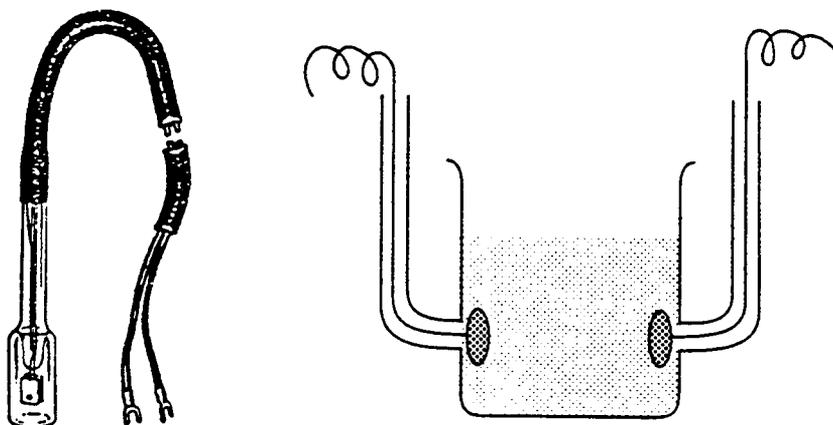
Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση κυκλώματος (γέφυρα Wheatstone) για τη μέτρηση της τιμής άγνωστης αντιστάσεως R_x .

Στο κύκλωμα αυτό R_x είναι η άγνωστη αντίσταση, R_S μία σταθερή αντίσταση, I_1 και I_2 τμήματα μιας ρυθμιστικής αντιστάσεως. Σε κάποια θέση του δρομέα Δ πάνω στη ρυθμιστική αντίσταση ΑΓ δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού στα άκρα Β και Δ, δηλαδή δεν διέρχεται ρεύμα δια του γαλβανόμετρου G και ισχύει, μετά από εφαρμογή των δύο νόμων του Kirchhoff,

$$R_x = R_S \cdot (I_2 / I_1) \quad (14)$$

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται και η αντίσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού υπό ορισμένες όμως τροποποιήσεις, που είναι απαραίτητες λόγω της διαφορετικής φύσεως των ηλεκτρολυτικών από τους ηλεκτρονικούς αγωγούς.

Ο ηλεκτρολυτικός "αγωγός" που παίρνει τη θέση της άγνωστης μεταλλικής αντιστάσεως τοποθετείται σε "δοχεία αγωγιμότητας", που αποτελούνται από γυαλί πολύ μικρής διαλυτότητας στο νερό: Εντός του δοχείου αγωγιμότητας έχουν τοποθετηθεί αντιδιαμετρικά δύο ηλεκτρόδια από λεπτά πλακίδια Pt επικαλυμμένα με ηλεκτροεναπόθεση με λεπτά διαμελισμένο μέλανα Pt (Σχήμα 3). Η αγωγιμότητα, η οποία μετρείται, αναφέρεται στον όγκο του διαλύματος που περιέχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Για την μέτρηση της αγωγιμότητας ασθενούς ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται δοχεία, τα οποία έχουν ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας και απέχουν μικρή μεταξύ τους απόσταση, δηλ. έχουν μικρή σταθερά δοχείου, C, της τάξεως των $0.50-0.02 \text{ cm}^{-1}$. Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας διαλυμάτων ισχυρών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται δοχεία, τα οποία έχουν ηλεκτρόδια με μικρή επιφάνεια και απέχουν αρκετά μεταξύ τους.



Σχήμα 3. Διάφοροι τύποι δοχείων (στοιχείων) αγωγιμότητας.

Σύμφωνα με την εξίσωση (7) η αγωγιμότητα L διαλύματος εξαρτάται από το εμβαδόν A των ηλεκτροδίων και τη μεταξύ τους απόσταση, l . Για ένα δεδομένο δοχείο αγωγιμότητας τα μεγέθη A και l είναι σταθερά, ο δε λόγος l/A ονομάζεται "σταθερά του δοχείου (ή στοιχείου) αγωγιμότητας" C ,

$$C = l/A \quad (15)$$

Η σταθερά C δύσκολα μπορεί να μετρηθεί άμεσα με ακρίβεια. Προσδιορίζεται συνήθως έμμεσα με μέτρηση της αγωγιμότητας πρότυπων διαλυμάτων γνωστής ειδικής αγωγιμότητας κ . Ως πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιείται διάλυμα χλωριούχου καλίου. Μερικές τιμές της ειδικής αγωγιμότητας διαλύματος KCl συγκεντρώσεως 0.01 N συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 1).

Πίνακας 1. Τιμές ειδικής αγωγιμότητας κ διαλύματος KCl 0.01 N συναρτήσει της θερμοκρασίας.

θ (°C)	κ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	θ (°C)	κ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)
20.0	1278	26.0	1440
21.0	1305	27.0	1476
22.0	1332	28.0	1494
23.0	1359	29.0	1522
24.0	1386	30.0	1549
25.0	1413		

Μία επίσης βασική τροποποίηση στις μετρήσεις σε ηλεκτρολυτικούς αγωγούς είναι η χρησιμοποίηση εναλλασσόμενου ρεύματος, δεδομένου ότι το συνεχές προκαλεί ηλεκτρόλυση του διαλύματος, με αποτέλεσμα την πόλωση των ηλεκτροδίων και την μεταβολή της συνθέσεως του ηλεκτρολύτη στην πολύ κοντινή περιοχή των ηλεκτροδίων. Μεταξύ των ηλεκτροδίων και του διαλύματος δημιουργείται διαφορά δυναμικού (αντίρροπη ΗΕΔ) και η αντίσταση που μετρείται είναι μεγαλύτερη της πραγματικής. Η συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ $1000\text{-}3000\text{ c/sec}$ (Hz), ώστε η μικρής εκτάσεως ηλεκτρόλυση που πραγματοποιείται κατά το πρώτο ήμισυ του κύκλου, να είναι απόλυτα αντιστρεπτή κατά το δεύτερο ήμισυ του κύκλου.

Σημαντικός είναι επίσης ο έλεγχος της θερμοκρασίας λόγω της αυξήσεως της θερμοκρασίας από την δίοδο του ρεύματος.

Τέλος το χρησιμοποιούμενο H_2O για την παρασκευή των διαλυμάτων πρέπει να είναι απόλυτα καθαρό δεδομένου ότι η παρουσία προσμίξεων αυξάνει συνήθως την τιμή της αγωγιμότητας, αλλά μπορεί επίσης να επηρεάσει τον ιονισμό του διαλύτη.

Η ειδική αγωγιμότητα κ του καθαρότερου νερού που έχει επιτευχθεί είναι $5 \cdot 10^{-8} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ στους 25°C . Οι τιμές της αγωγιμότητας πρέπει να διορθώνονται ανάλογα με τη φύση του ηλεκτρολύτη και οπωσδήποτε, εφ' όσον πρόκειται για αραιά διαλύματα.

Σε αραιά διαλύματα η διόρθωση της αγωγιμότητας, L , γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$L_{\text{ηλεκτρολύτη}} = L_{\text{διαλύματος}} - L_{\text{διαλύτη}} \quad (16)$$

Μοριακή και ισοδύναμη αγωγιμότητα

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα το φορτίο που διέρχεται από οποιοδήποτε ηλεκτρικό αγωγό είναι ανάλογο του αριθμού των φορέων του. Συνεπώς στα διαλύματα ηλεκτρολυτών η αγωγιμότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος. Είναι φανερό ότι έχει μεγάλη πρακτική σημασία να υπάρξει σχέση που να συνδέει την αγωγιμότητα με την συγκέντρωση, ώστε να εξασφαλίζεται η συγκρισιμότητα των αγωγιμοτήτων των διαφόρων ηλεκτρολυτών και των διαφόρων συγκεντρώσεων του ίδιου ηλεκτρολύτη.

Έτσι εισάγεται η έννοια της μοριακής αγωγιμότητας Λ , η οποία ορίζεται ως η ειδική αγωγιμότητα της μονάδας του όγκου διαλύματος (1 m^3) που περιέχει 1 mole ηλεκτρολύτη, ήτοι,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (17)$$

όπου c ο αριθμός των moles στην μονάδα του όγκου, οπότε η Λ έχει μονάδες $\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Εάν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη c εκφράζεται σε mol dm^{-3} και η ειδική αγωγιμότητα στο σύστημα C.G.S. σε $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, η μοριακή αγωγιμότητα παρέχεται από την σχέση,

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} \quad (18)$$

όπου η Λ έχει μονάδες $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Εάν η συγκέντρωση εκφράζεται σε γραμμοίσοδύναμα ανά dm^3 , τότε η σχέση (18) παρέχει την "ισοδύναμη αγωγιμότητα" σε μονάδες $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ g} \cdot \text{eq}^{-1}$.

Κατά συνέπεια για να είναι συγκρίσιμες οι μοριακές αγωγιμότητες διαλυμάτων ουσιών θα πρέπει να προέρχονται από ποσά ουσιών που δίνουν κατά την διάσπαση τους στα υδατικά τους διαλύματα, τον ίδιο αριθμό

φορτίων. Π.χ. για την σύγκριση των μοριακών αγωγιμοτήτων υδατικών διαλυμάτων NaCl και ZnSO₄ χρησιμοποιείται 1 mol NaCl και 1/2 mol ZnSO₄. Σε 1 dm³ διαλύματος από κάθε ένα των ηλεκτρολυτών αυτών περιέχεται ίδιος αριθμός φορτίων και έτσι έχει έννοια η σύγκριση των μοριακών αγωγιμοτήτων των διαφόρων ηλεκτρολυτών. Υπό την έννοια αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιείται η ισοδύναμη αγωγιμότητα.

Πίνακας 2. Μοριακές αγωγιμότητες Λ διαλυμάτων ηλεκτρολυτών σε διάφορες συγκεντρώσεις στους 25°C.

M	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)		
	0.001	0.01	0.1
HCl	421.4	412.0	391.0
KCl	147.0	141.3	129.0
1/2 ZnSO ₄	114.5	84.9	52.6
LiOH	133.4	225.6	204.5
CH ₃ COOH	48.6	16.2	5.2

Αγωγιμότητα διαλυμάτων ηλεκτρολυτών

Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών αποτελεί εκδήλωση του φαινομένου μεταφοράς που οφείλεται στην κίνηση των ιόντων διά μέσου του διαλύματος και προκαλείται λόγω υπάρξεως βαθμίδας δυναμικού ή/και συγκεντρώσεως.

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό $\tilde{\mu}_i$ κάθε είδους ιόντος στο διάλυμα δίνεται από την εξίσωση

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi \quad (19)$$

όπου μ_i το χημικό δυναμικό ιόντος σθένους z_i στο διάλυμα και ψ το δυναμικό που αναπτύσσεται από το ιόν.

Αναλύοντας το ηλεκτροχημικό δυναμικό $\tilde{\mu}_i$ του ιόντος, θεωρώντας ότι το διάλυμα είναι αραιό ιδανικό, η εξίσωση (19) γράφεται,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \psi \quad (20)$$

όπου a η ενεργότητα του ιόντος, η οποία στην περίπτωση αυτή ισούται προσεγγιστικά προς την συγκέντρωση c_i .

Αυθόρμητη μετακίνηση του ιόντος στο διάλυμα πραγματοποιείται από περιοχή υψηλού προς περιοχή χαμηλού ηλεκτροχημικού δυναμικού του ιόντος με ταχύτητα ανάλογη της βαθμίδας του ηλεκτροχημικού δυναμικού ($\partial\tilde{\mu}_i/\partial x$) ως προς την κατεύθυνση κινήσεως x , δηλ.,

$$u_i = -k_i \left(\frac{\partial\tilde{\mu}_i}{\partial x} \right) \quad (21)$$

όπου k_i σταθερά ταχύτητας.

Βάσει της εξισώσεως (20), η (21) γράφεται,

$$u_i = -k_i \left[RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) + z_i F \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (22)$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (1) και (3) στην περίπτωση μεταφοράς ιόντος η ροή δίνεται από την εξίσωση,

$$j_i = \frac{dn_i}{dt} = c_i u_i \quad (23)$$

όπου n_i ο αριθμός των γραμμοίωντων, c_i η συγκέντρωση και u_i η ταχύτητα κινήσεως του ιόντος στο διάλυμα και επομένως η ροή εκφράζεται σε $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$.

Βάσει των εξισώσεων (22) και (23) η ροή παρέχεται από την σχέση,

$$j_i = -k_i c_i \left[RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) + z_i F \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right] \quad (24)$$

η οποία εκφράζει την συνεισφορά της βαθμίδας συγκεντρώσεως και της βαθμίδας δυναμικού στη ροή.

Εάν η ροή πραγματοποιείται υπό την επίδραση της βαθμίδας συγκεντρώσεως μόνον και δεν υπάρχει στο διάλυμα βαθμίδα δυναμικού, $(\partial\psi/\partial x) = 0$, έχουμε

$$j_i = -k_i c_i RT \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} \right) = -k_i RT \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (25)$$

ή

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (26)$$

Η εξίσωση (26) αποτελεί έκφραση του πρώτου νόμου διαχύσεως του Fick όπου D_i ο συντελεστής διαχύσεως που ορίζεται από την

$$D_i = k_i RT \quad (27)$$

και έχει μονάδες m^2 / s .

Εάν η βαθμίδα συγκεντρώσεως είναι μηδέν, η ροή καθορίζεται από την βαθμίδα δυναμικού και εκφράζεται από την,

$$j_i = k_i c_i z_i F \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (28)$$

ή

$$j_i = \frac{D_i}{RT} c_i z_i F \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (29)$$

Δεδομένου ότι ένα γραμμοϊόν χημικού είδους i σθένους z_i μεταφέρει φορτίο $|z_i F|$ (όπου F η σταθερά Faraday), η πυκνότητα ροής φορτίου J είναι,

$$J = z_i F j_i = \frac{D_i}{RT} c_i z_i^2 F^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (30)$$

Από την σχέση (30), λαμβάνοντας υπόψη ότι,

$$\kappa = J/E = \frac{i/A}{\Delta \phi/l}$$

έχομε

$$\kappa_i = \frac{J}{(\partial \psi / \partial x)} = \frac{c_i D_i z_i^2 F^2}{RT} \quad (31)$$

ή

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = \frac{D_i z_i^2 F^2}{RT} \quad (32)$$

όπου ο όρος λ_i ορίζεται ως η ιοντική αγωγιμότητα του ιόντος.

Κίνηση ιόντων επί την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ιοντικό διάλυμα, τα ιόντα υπό την επίδραση του πεδίου τούτου επιταχύνεται, ενώ ταυτόχρονα κατά την κίνησή τους μέσα στο διάλυμα επιβραδύνονται από δυνάμεις τριβής, εξαρτώμενες κυρίως από το ιξώδες του διαλύτη.

Αν θεωρήσουμε το ιόν ως σφαίρα ακτίνας r , η δύναμη τριβής, \mathcal{F} , που δρα πάνω σ' αυτό, δίνεται από το νόμο του Stokes:

$$\mathcal{F} = 6\pi\eta\bar{u} \quad (33)$$

όπου η ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη και \bar{u} η μέση ταχύτητα του ιόντος.

Το ηλεκτρικό πεδίο E εξασκεί στο ιόν μία δύναμη f ίση με,

$$f = z e E \quad (34)$$

όπου z το σθένος του ιόντος, e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο (δηλ. ο όρος ze αποτελεί το φορτίο του ιόντος) και E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Όταν οι δύο αυτές δυνάμεις εξισωθούν ($\mathcal{F} = f$) το ιόν αποκτά σταθερή ταχύτητα \bar{u} με την οποία κινείται μέσα στο διάλυμα. Συνεπώς θα ισχύει,

$$z e E = 6\pi n r \bar{u} \quad (35)$$

οπότε η ταχύτητα του κατιόντος και ανιόντος παρέχονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις,

$$\bar{u}_+ = (z_+ e E) / (6\pi r_+ n) \quad (36a)$$

$$\bar{u}_- = (z_- e E) / (6\pi r_- n) \quad (36\beta)$$

Επομένως οι ταχύτητες των κατιόντων και ανιόντων u_+ , u_- είναι ανάλογες της εντάσεως E του ηλεκτρικού πεδίου,

$$\bar{u}_+ = u_+ E \quad (37a)$$

και

$$\bar{u}_- = u_- E \quad (37\beta)$$

όπου οι συντελεστές αναλογίας u_+ , u_- σύμφωνα με την εξίσωση (13) είναι η απόλυτη ιοντική αγωγιμότητα ή ευκινησία, u_+ , του κατιόντος, ή ευκινησία, u_- , του ανιόντος, αντίστοιχα:

$$u_+ = (z_+ e) / (6\pi r_+ n) \quad (38a)$$

και

$$u_- = (z_- e) / (6\pi r_- n) \quad (38\beta)$$

Η ευκινησία, u , ιόντος είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του είδους των και η αριθμητική τιμή της εξαρτάται από τις εξωτερικές συνθήκες, όπως θερμοκρασία, πίεση, είδος διαλύτη και συγκέντρωση ηλεκτρολύτη.

Ο Kohlrausch απέδειξε πειραματικά ότι "στην αγωγιμότητα ενός διαλύματος κάθε ιόν συμβάλλει χωριστά" (Νόμος ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων). Έστω λοιπόν, ότι n_+ , n_- είναι ο αριθμός, ανά m^3 , των θετικών και αρνητικών ιόντων αντίστοιχα, u_+ , u_- οι ταχύτητες αυτών και $z_+ e$, $z_- e$ τα φορτία τους (όπου z το σθένος, e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο).

Σύμφωνα με την εξίσωση μεταφοράς (4) έχουμε,

$$J = \dot{n}_+ \bar{u}_+ z_+ e + \dot{n}_- \bar{u}_- z_- \quad (39)$$

Στην περίπτωση ηλεκτρολύτη του τύπου $A_{V+} B_{V-}$ που δίδεται σύμφωνα με την εξίσωση,

$$A_{V+} B_{V-} = v_+ A^{Z+} + v_- B^{Z-} \quad (40)$$

ο αριθμός των μορίων που υπάρχουν σε 1 m^3 διαλύματος περιέχοντος c moles/ m^3 είναι

$$\dot{n} = N \dot{c} \quad (41)$$

όπου N η σταθερά Avogadro, ($N = 6.02210^{23}$) ενώ ο αριθμός των θετικών και αρνητικών ιόντων που υπάρχουν σε 1 m^3 είναι αντίστοιχα,

$$\dot{n}_+ = v_+ N \dot{c} \quad (42)$$

και

$$\dot{n}_- = v_- N \dot{c} \quad (43)$$

Επομένως η (39) γράφεται,

$$J = N \dot{c} e (v_+ \bar{u}_+ z_+ + v_- \bar{u}_- z_-) \quad (44)$$

Τα ιόντα που προέρχονται κατά την πλήρη διάσταση 1 mole ηλεκτρολύτη έχουν φορτίο $1 F$, όπου F είναι η σταθερά Faraday, η οποία ορίζεται ως η ηλεκτρική ποσότητα που αντιστοιχεί σε 1 mol "μοναδιαίων φορτίων", δηλ.

$$F = Ne = (6.022 \times 10^{23}) (1.6021 \times 10^{-19}) = 96487 \text{ C mol}^{-1} \quad (45)$$

Επομένως

$$J = F \dot{c} (v_+ \bar{u}_+ z_+ + v_- \bar{u}_- z_-) \quad (46)$$

Βάσει της εξίσωσης (13), η (46) γράφεται,

$$J = F \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) E \quad (47)$$

Εισάγοντας την ειδική αγωγιμότητα στην προηγούμενη σχέση από την εξίσωση (10β) έχουμε,

$$\kappa = F \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (48)$$

σύμφωνα δε με τον ορισμό της μοριακής αγωγιμότητας (εξίσωση (17)) έχουμε

$$\Lambda = v_+ F z_+ u_+ + v_- F z_- u_- \quad (49)$$

Εάν ορίσουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα δια των εξισώσεων,

$$\lambda_+ = Fz_+ u_+ \quad \text{και} \quad \lambda_- = Fz_- u_- \quad (50)$$

η εξίσωση (49) γράφεται

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (51)$$

Η εξίσωση (51) υποδηλώνει ότι η μοριακή αγωγιμότητα αποτελεί το άθροισμα της ανεξάρτητης συνεισφοράς κάθε είδους ιόντων στο διάλυμα και εκφράζει τον νόμο της ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων και μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα σωστό μόνον σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα άπειρου αραιώσεως ($c \rightarrow 0$), δεδομένου ότι τα φορτισμένα ιόντα σε μετρίως αραιά και φυσικά σε πυκνότερα διαλύματα αλληλεπιδρούν αμοιβαίως.

Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση συμβολίζεται με Λ^0 . Οι ιοντικές αγωγιμότητες λ_+^0 , λ_-^0 και οι ευκινήσεις u_+^0 , u_-^0 φθάνουν στις οριακές τους τιμές (μέγιστες) σε άπειρο αραιώση, οπότε οι εξισώσεις (50) και (51) γράφονται,

$$\lambda_+^0 = Fz_+ u_+^0, \quad \lambda_-^0 = Fz_- u_-^0 \quad (52)$$

και

$$\Lambda^0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 \quad (53)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει και εφαρμόζεται σε διαλύματα ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών. Τιμές ιοντικών αγωγιμοτήτων σε άπειρη αραιώση παρουσιάζει ο Πίνακας 3.

Στην περίπτωση ασθενούς ηλεκτρολύτη με βαθμό διαστάσεως α , οι εξισώσεις (46), (48) λαμβάνοντας υπόψη ότι,

$$\dot{n}_+ = v_+ N(\alpha \dot{c}) \quad \text{και} \quad \dot{n}_- = v_- N(\alpha c) \quad (54)$$

γράφονται,

$$J = F\alpha \dot{c} (v_+ z_+ \bar{u}_+ + v_- z_- \bar{u}_-) \quad (55)$$

και

$$\kappa = F \alpha \dot{c} (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (56)$$

Σε άπειρη αραιώση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, $\alpha = 1$, οπότε οι εξισώσεις (55), (56) δίνουν αντίστοιχα τις (46), (48).

Σε διάλυμα πολλών ηλεκτρολυτών η εξίσωση (48) μπορεί να γενικευθεί και γράφεται,

$$\kappa = \sum_i v_i \dot{c}_i \lambda_i \quad (57)$$

όπου η άθροιση αφορά όλα τα είδη των θετικών και αρνητικών ιόντων.

Πίνακας 3. Ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση σε θερμοκρασία 25°C.

Κατιόν	λ_+° ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Ανιόν	λ_-° ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
H ⁺	349.81	OH ⁻	198.00
Li ⁺	38.68	Cl ⁻	76.35
Na ⁺	50.11	Br ⁻	78.20
K ⁺	73.52	I ⁻	76.90
Rb ⁺	77.80	NO ₃ ⁻	71.44
Cs ⁺	77.3	ClO ₃ ⁻	64.60
Ag ⁺	61.92	BrO ₃ ⁻	55.80
NH ₄ ⁺	73.40	JO ₃ ⁻	40.50
1/2 Mg ²⁺	53.06	ClO ₄ ⁻	67.30
1/2 Ca ²⁺	59.50	IO ₄ ⁻	54.50
1/2 Sr ²⁺	59.46	HCOO ⁻	54.60
1/2 Ba ²⁺	63.64	CH ₃ COO ⁻	40.90
1/2 Cu ²⁺	54.00	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	35.80
1/2 Fe ³⁺	68.00	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	24.00
1/3 Fe ³⁺	68.00	1/2 SO ₄ ²⁻	80.00
1/3 Ce ³⁺	69.8	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	99.10

Από την εξίσωση (32) λύνοντας ως προς D_i έχουμε,

$$D_i = \frac{\kappa_i RT}{z^2 F^2 c_i} \quad (58)$$

και

$$D_i = \frac{\lambda_i RT}{z^2 F^2} \quad (59)$$

Εισάγοντας δε την σχέση (50) στην (59) έχουμε,

$$D_i = \frac{u_i RT}{zF} \quad (60)$$

Η σχέση (60) αποτελεί την εξίσωση Einstein.
Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (38), η (60) γράφεται,

$$D_i = \frac{RT}{6\pi r_i \eta} \left(\frac{e}{F} \right) \quad (61)$$

και

$$D_i = \frac{RT}{6\pi r_i \eta N} \quad (62)$$

Η σχέση (62) αποτελεί την εξίσωση Stokes-Einstein.
Συγκρίνοντας τις εξισώσεις Einstein και Stokes-Einstein λαμβάνομε,

$$u_i = \frac{z_i F}{6\pi r_i \eta N} \quad (63)$$

και

$$\lambda_i = \frac{z^2 Fe}{6\pi r_i \eta} \quad (64)$$

Σε άπειρη αραίωση έχουμε,

$$\lambda_i^0 \eta_0 = \frac{z^2 Fe}{6\pi r_i} \quad (65)$$

Η εξίσωση αυτή εκφράζει τον κανόνα του Walden και αποτελεί την θεωρητική του έκφραση. Ο κανόνας αυτός είχε διατυπωθεί ενωρίτερον επί εμπειρικής βάσεως κατά τον οποίο απλά διαπιστωνόταν ότι το γινόμενο $\lambda_i^0 \eta_0$ είναι σταθερό στα διαλύματα του ίδιου ηλεκτρολύτη σε διαφορετικούς διαλύτες (όπου η_0 το ιξώδες του καθαρού διαλύτη).

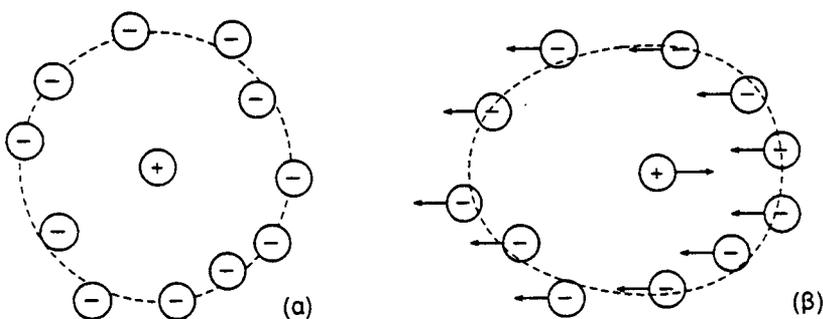
Αποκλίσεις από τον κανόνα του Walden παρουσιάζουν κυρίως διαλύματα που περιέχουν μικρά ιόντα, λόγω της εφυδατώσεως τους αφού είναι εντονότερη σ' αυτά και προκαλεί αύξηση της δραστηκής ακτίνας τους και συνεπώς μείωση της αγωγιμότητας.

Αλληλεπιδράσεις ιόντων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών

Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά την διάλυση τους διίστανται πλήρως στα ιόντα που αποτελούν τους στερεούς ιοντικούς τους κρυστάλλους. Όμως τα ιόντα αυτά στο διάλυμα δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν ανεξάρτητα από την επιρροή των άλλων ιόντων αλλά μόνον στην περίπτωση διαλύματος

απείρου αραιώσεως. Η τυχαία θερμική κίνηση των ιόντων στο διάλυμα επηρεάζεται από μια ιοντική ατμόσφαιρα αντιθέτου φορτίου που περιβάλλει κατά ένα μέσο χρονικό διάστημα κάθε θετικό και αρνητικό ιόν.

Υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου το κεντρικό ιόν κινείται σε αντίθετη κατεύθυνση από ότι η ιοντική ατμόσφαιρα που το περιβάλλει με αποτέλεσμα την συνεχή διάσπαση αλλά και επανασύσταση της ιοντικής ατμόσφαιρας γύρω από το ιόν καθώς κινείται κατά την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Όμως λόγω της υπάρξεως ενός χρόνου υστερήσεως μεταξύ της επανασυστάσεως της ιοντικής ατμόσφαιρας και της κινήσεως του κεντρικού ιόντος, προκαλείται παραμόρφωση της συμμετρικής μορφής της ιοντικής ατμόσφαιρας σε ασύμμετρη (Σχήμα 4). Συνεπώς το κεντρικό ιόν γίνεται έκκεντρο και έλκεται από την ιοντική του ατμόσφαιρα αντίθετα προς την κατεύθυνση κινήσεως με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητάς του. Η συμπεριφορά αυτή ονομάζεται "χαλαρωτική ή ασύμμετρη επίδραση" (relaxation ή asymmetry effect).



Σχήμα 4. Ιοντική ατμόσφαιρα θετικού κεντρικού ιόντος. (α) απουσία και (β) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Η ιοντική ατμόσφαιρα του κεντρικού ιόντος περιλαμβάνει επίσης και μόρια διαλύτη λόγω της επιδιαλυτώσεως (συνήθως εφυδατώσεως) των ιόντων της ιοντικής ατμόσφαιρας που προκαλεί παρεμπόδιση της κινήσεως του κεντρικού ιόντος δεδομένου ότι κινούνται επίσης αντίθετα προς αυτό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροφορητική επίδραση.

Είναι προφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σημαντικές όσον η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνει.

Στην περίπτωση διαλύματος σε απείρη αραιώση δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων ή ιόντος-μορίου-διαλύτη και τα ιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα παρέχοντας την μεγίστη τιμή αγωγιμότητας (Νόμος ανεξάρτητης οδεύσεως των ιόντων, εξίσωση (53)).

Είναι προφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σημαντικές όσον η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται. Η ηλεκτροφορητική επίδραση και

η επίδραση ασυμμετρίας έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της μοριακής αγωγιμότητας.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι τιμές της μοριακής αγωγιμότητας είναι σημαντικά μικρότερες από τις υπολογιζόμενες από την εξίσωση Onsager όπως επίσης και οι μέσοι συντελεστές ενεργότητας δεν υπολογίζονται επιτυχώς από την θεωρία Debye-Hückel.

Ο Bjerrum απέδωσε την αποκλίνουσα αυτή συμπεριφορά στον σχηματισμό ιοντικού ζεύγους μεταξύ των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων. Η βασική υπόθεση της θεωρίας Bjerrum της "συζεύξεως των ιόντων" είναι ότι τα ιόντα ακολουθούν την θεωρία Debye-Hückel και σχηματίζουν ιοντική ατμόσφαιρα, όταν απέχουν από το αντιθέτως φορτισμένο ιόν, απόσταση μεγαλύτερη της r όπου

$$r = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon K T} \quad (66)$$

όπου ϵ , ϵ_0 η διαπερατότητα του μέσου και στο κενό, K σταθερά Boltzmann.

Είναι προφανές επομένως ότι η σύζευξη των ιόντων ευνοείται στα μικρά ιόντα με μεγάλο φορτίο εντός διαλύτη με μικρή διηλεκτρική σταθερά. Για τον λόγο αυτό τέτοιες περιπτώσεις σε υδατικά διαλύματα με $\epsilon = 78.54 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ είναι σπάνιες.

Εξάρτηση της μοριακής αγωγιμότητας από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη

Στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών διακρίνονται τρεις περιπτώσεις συμπεριφοράς όσον αφορά στην αγωγιμότητα που παρουσιάζουν σε σχέση με την συγκέντρωση και συνεπώς πρόκειται για i) τα διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών, ii) τα διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών και iii) τα διαλύματα ηλεκτρολυτών, κυρίως ισχυρών, στα οποία τα ιόντα σχηματίζουν ζεύγη που συμπεριφέρονται πλέον ως ενιαία μονάδα αγωγής του ρεύματος, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των φορέων και συνεπώς την αγωγιμότητα.

i) Διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών

Στα διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών που διίστανται πλήρως, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση συνδέεται με το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων των ιόντων δεδομένου ότι μεταβάλλονται με την συγκέντρωση.

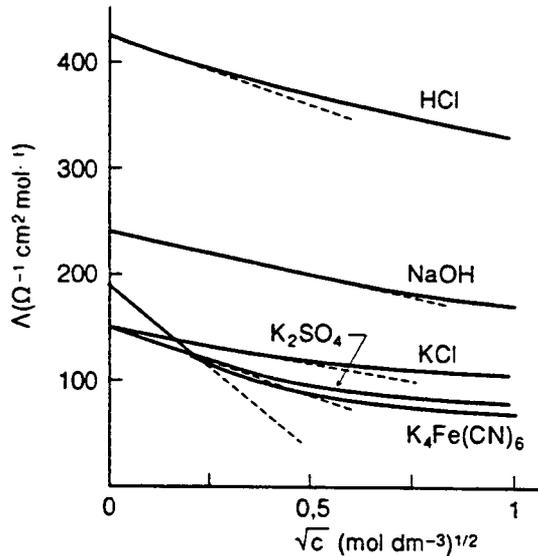
Από την εκτενέστατη μελέτη της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ο F. Kohlrausch (1900) συνήγαγε ότι η μοριακή αγωγιμότητα

εξαρτάται από την συγκέντρωση, η οποία στα αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \sqrt{c} \quad (67)$$

όπου k σταθερά εξαρτώμενη από την στοιχειομετρία (τύπο) του ηλεκτρολύτη και όχι από την φύση του και Λ^0 η οριακή τιμή της μοριακής αγωγιμότητας, δηλ. η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ($c \rightarrow 0$) όπου τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

Γραφική παράσταση της $\Lambda^0 = f(\sqrt{c})$ σειράς μετρήσεων διαφορετικών αραιών συγκεντρώσεων δίνει ευθεία γραμμή, προεκβολή της οποίας όταν $c \rightarrow 0$ παρέχει την τιμή της Λ^0 (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Γραφική παράσταση της $\Lambda = f(\sqrt{c})$ διαφόρων ισχυρών ηλεκτρολυτών.

Στα μή αραιά διαλύματα τα ιόντα υπόκεινται στην χαλαρωτική ή ασύμμετρη επίδραση λόγω της ιοντικής ατμόσφαιρας που περιβάλλει το κεντρικό ιόν και στην ηλεκτροφορητική επίδραση λόγω της εφυδατώσεως (γενικότερα επιδιαλυτώσεως) των ιόντων του ηλεκτρολύτη με μόρια ύδατος (γενικότερα του διαλύτη). Και οι δύο αυτές επιδράσεις καθίστανται εντονότερες με την αύξηση της συγκεντρώσεως και έχουν άμεση σχέση με την ιοντική ατμόσφαιρα και συνεπώς την θεωρία Debye-Hückel που περιγράφει την συμπεριφορά των ιοντικών διαλυμάτων.

Ο Onsager βάσει της θεωρίας Debye-Hückel διατύπωσε την εξίσωση που εκφράζει ποσοτικά τις δύο αυτές επιδράσεις. Η τελική έκφραση της

μοριακής αγωγιμότητας είναι αρκετά πολύπλοκη στην περίπτωση όμως 1:1 ηλεκτρολύτη γράφεται

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \left[\frac{8.249 \cdot 10^{-4}}{(\epsilon T)^{1/2} \eta} + \frac{8.20 \cdot 10^5 \Lambda^{\circ}}{(\epsilon T)^{3/2}} \right] \sqrt{c} \quad (68)$$

όπου η και ϵ το ιξώδες και η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, T η θερμοκρασία και c η συγκέντρωση σε mol/dm^3 του διαλύματος. Στην εξίσωση αυτή ο πρώτος αφαιρετέος αφορά στην ηλεκτροφορητική επίδραση και ο δεύτερος στην χαλαρωτική ή ασύμμετρη

Η γραφική παράσταση των πειραματικών τιμών της Λ ως προς $c^{1/2}$ αποτελεί έλεγχο της ισχύος της εξισώσεως (68) εφόσον η κλίση δίνει την ίδια τιμή μ' αυτή που υπολογίζεται από την (68). Η σύμπτωση των δύο αυτών τιμών είναι πολύ ικανοποιητική σε διαλύματα ηλεκτρολυτών 1:1 σε συγκεντρώσεις έως 0.02 M (Σχήμα 5).

Αποκλίσεις από την προβλεπόμενη τιμή στην κλίση της εξισώσεως Onsager, στους ηλεκτρολύτες με γινόμενο σθένους $|z_+ z_-| < 4$ παρατηρούνται και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ενώ αντιθέτως σε $|z_+ z_-| \geq 4$ παρατηρούνται αρνητικές αποκλίσεις που οφείλονται στο σχηματισμό ζεύγους ιόντων.

Στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων όπου $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$, $\eta = 8.937 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.008937 \text{ poise}$ και σε θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$, η εξίσωση Onsager γράφεται

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0.230 \Lambda_0 + 6.060 \cdot 10^{-3}) \sqrt{c} \quad (69)$$

ή γενικότερα

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{c} \quad (70)$$

Η εξίσωση Onsager υπό την μορφή της εξισώσεως (70) που προέκυψε θεωρητικά συμπίπτει με την εμπειρική σχέση του Kohlrausch που είχε εκφρασθεί ενωρίτερα.

ii) Διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών

Τα διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών δεν ακολουθούν την γραμμική εξάρτηση της αγωγιμότητας με την συγκέντρωση, αλλά απλά ο βαθμός διαστάσεως α του ηλεκτρολύτη μειώνεται με την συγκέντρωση. Ο Arrhenius έδειξε ότι ο βαθμός διαστάσεως παρέχεται από τον λόγο της μοριακής αγωγιμότητας του διαλύματος προς αυτή σε άπειρη αραιώση, δηλ.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} \quad (71)$$

Η σταθερά διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη δίνεται από την σχέση

$$k = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (72)$$

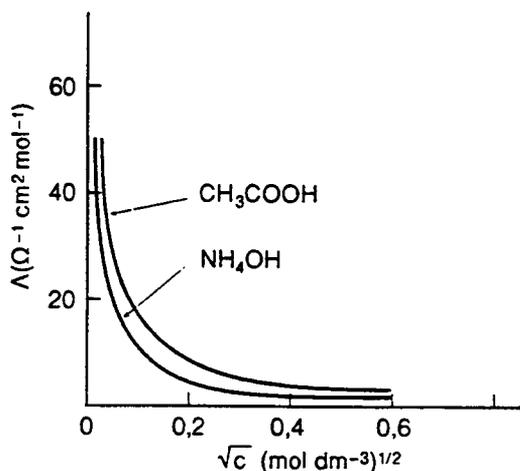
προσεγγιστικά δε, όταν $\alpha \ll 1$, $k = \alpha^2 c$.

Εισαγωγή της εξίσωσης (71) στην (72) δίνει,

$$k = \frac{\Lambda^2 c}{(\Lambda^0)^2 \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad (73)$$

Η τιμή της σταθεράς διαστάσεως που υπολογίζεται από την εξίσωση (73) είναι αρκετά ικανοποιητική παρά το ότι τα διαλύματα (ακόμη και τα αραιά) δεν είναι ιδανικά και οι αγωγιμότητες εξαρτώνται από την συγκέντρωση όχι όμως με μία γραμμική συνάρτηση $\Lambda = f(\sqrt{c})$ όπως στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες (Σχήμα 6).

Μικρές διορθώσεις μπορούν να γίνουν με την εισαγωγή του συντελεστή ενεργότητας σύμφωνα με την θεωρία Debye-Hückel.

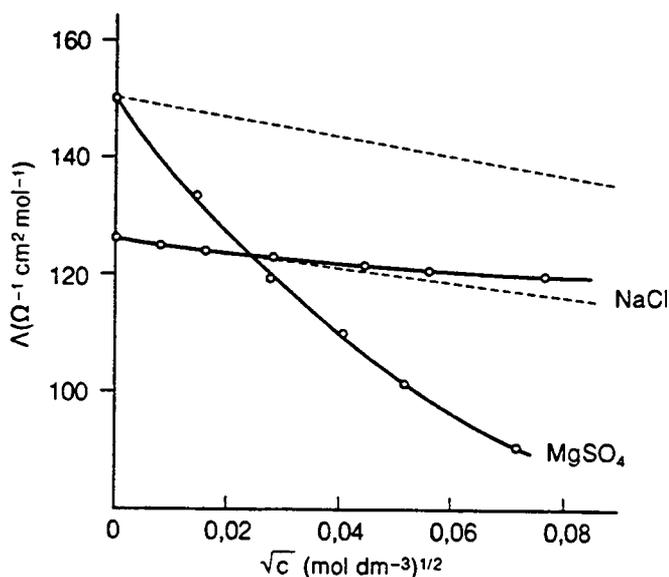


Σχήμα 6. Αγωγιμότητα ασθενών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της \sqrt{c} .

iii) Διαλύματα που εμφανίζουν σύζευξη ιόντων

Όπως προαναφέρθηκε για την ισχύ της εξίσωσης Onsager, σε μεγάλες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών με μονοσθενή ιόντα (1:1), οι μοριακές αγωγιμότητες που υπολογίζονται από πειραματικές μετρήσεις είναι υψηλότερες από τις προβλεπόμενες από την εξίσωση Onsager (Σχήμα 5), ενώ σε

ηλεκτρολύτες με γινόμενο σθένους $|z_+ z_-| \geq 4$, οι αποκλίσεις είναι σημαντικότερες και στα πλέον αραιά διαλύματα, οι δε πειραματικές υπολογιζόμενες μοριακές αγωγιμότητες είναι σημαντικά μικρότερες των προβλεπομένων από την εξίσωση Onsager (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Αγωγιμότητα ισχυρών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της \sqrt{c} .

Οι αποκλίσεις αυτές είναι ενδεικτικές δραστηκής μείωσης του αριθμού των φορέων στο διάλυμα γεγονός που αποδίνεται στην σύζευξη των ιόντων.

Η ενέργεια, η οποία αναπτύσσεται κατά την προσέγγιση δύο ιόντων σε απόσταση r , δίνεται από την σχέση

$$E = - \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (74)$$

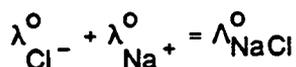
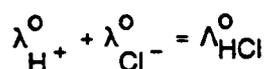
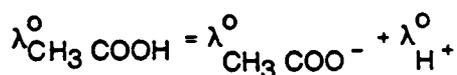
όπου ϵ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Είναι προφανές ότι στο H_2O με $\epsilon = 78.54 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ η ενέργεια από την αλληλεπίδραση των δύο ιόντων είναι μικρή ενώ σε διαλύτες με μικρή διηλεκτρική σταθερά, συνήθως 3 ή 4 φορές μικρότερη του H_2O για την ίδια απόσταση προσεγγίσεως η ενέργεια συζεύξεως των ιόντων είναι μεγαλύτερη.

Οι αποκλίσεις συνεπώς είναι εντονότερες στα μικρά ιόντα, στα μεγάλα φορτία και σε διαλύτες με μικρή διηλεκτρική σταθερά.

Προσδιορισμός μοριακής αγωγιμότητας ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραιώση

Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ισχυρών ηλεκτρολυτών προσδιορίζεται από την γραφική παράσταση $\Lambda = f(\sqrt{c})$ δεδομένου ότι σύμφωνα με την εξίσωση (70) η συνάρτηση αυτή είναι ευθύγραμμη και η προεκβολή της δίδει την Λ° ως την τεταγμένη επί την αρχή.

Στους ασθενείς ηλεκτρολύτες η εξίσωση αυτή δεν ισχύει. Η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση ασθενούς ηλεκτρολύτη υπολογίζεται βάσει της σχέσεως (53) από τις ιοντικές αγωγιμότητες του κατιόντος και του ανιόντος, οι οποίες υπολογίζονται αντίστοιχα από ενώσεις τους που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα η Λ° του CH_3COOH υπολογίζεται από τις σχέσεις



Επομένως



Παράδειγμα. Στους 25°C οι πειραματικές τιμές των ισχυρών ηλεκτρολυτών HCl, NaCl, CH_3COONa είναι:

$$\Lambda_{\text{HCl}}^{\circ} = 4.262 \cdot 10^{-2} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} = 1.265 \cdot 10^{-2} \quad >$$

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^{\circ} = 0.910 \cdot 10^{-2} \quad >$$

Ζητείται να ευρεθεί η $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\circ}$.

Θέτοντας τα δεδομένα αυτά στην εξίσωση (75) λαμβάνομε την

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\circ} = 3.907 \cdot 10^{-2} \quad \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Η τιμή της Λ° αναφέρεται σε συγκεκριμένη τυπική μονάδα του ηλεκτρολύτη. Η μοριακή αγωγιμότητα του διαλύματος του ηλεκτρολύτη

ανακλά το ποσόν του ρεύματος που μπορεί να μεταφέρει. Όμως συγκρίνοντας τις τιμές Λ° διαφόρων ηλεκτρολυτών είναι βασικό ν' αναφερόμαστε σε ποσόν του ηλεκτρολύτη που σ' όλες τις περιπτώσεις παρέχει 1 mole μοναδιαίων φορτίων δηλ. $6.023 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη φορτία. Επομένως η αγωγομομετρική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών ανακλάται αληθέστερα, προκειμένου για τους ηλεκτρολύτες NaCl, MgSO₄, BaCl₂, από τις τιμές των Λ° (NaCl), $\Lambda^\circ(1/2\text{MgSO}_4)$, $\Lambda^\circ(1/2\text{BaCl}_2)$, δηλ. από την ισοδύναμη αγωγιμότητα.

Όσον αφορά στην σύγκριση των ιοντικών αγωγιμοτήτων και σε αυτούς η αγωγομομετρική τους συνεισφορά προκύπτει από τις τιμές λ_+° , λ_-° που αφορούν στην ποσότητα που παρέχει N φορτία δηλ. 1 γραμμοίσοδύναμο ιόντων. Επομένως σημασία έχει η σύγκριση των λ° (Na), $\lambda^\circ(1/2\text{Mg}^{2+})$, $\lambda^\circ(1/3\text{Fe}^{3+})$.

Παράδειγμα. Να υπολογισθούν οι μοριακές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση των ηλεκτρολυτών LiCl, MgSO₄, Na₂SO₄, BaCl₂, από τις ιοντικές αγωγιμότητες του Πίνακα 3.

Από την σχέση, $\Lambda^\circ = v_+ \lambda_+^\circ + v_- \lambda_-^\circ$, έχουμε

$$\Lambda^\circ(\text{LiCl}) = 38.68 + 76.35 = 115.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{MgSO}_4) = 106.12 + 160.0 = 266.12 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \times 50.11 + 160.0 = 260.22 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{BaCl}_2) = 127.28 + 2 \times 76.35 = 279.98 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Για την σύγκριση όμως της αγωγομομετρικής συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται οι Λ° (LiCl), $\Lambda^\circ(1/2\text{MgSO}_4)$, $\Lambda^\circ(1/2\text{Na}_2\text{SO}_4)$, $\Lambda^\circ(1/2\text{BaCl}_2)$ που αποτελούν τις ισοδύναμες αγωγιμότητες. Επομένως,

$$\Lambda^\circ(\text{LiCl}) = 38.68 + 76.35 = 115.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{1/2}^\circ(\text{MgSO}_4) = 53.06 + 80 = 133 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

$$\Lambda_{1/2}^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50.11 + 80 = 130.11 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

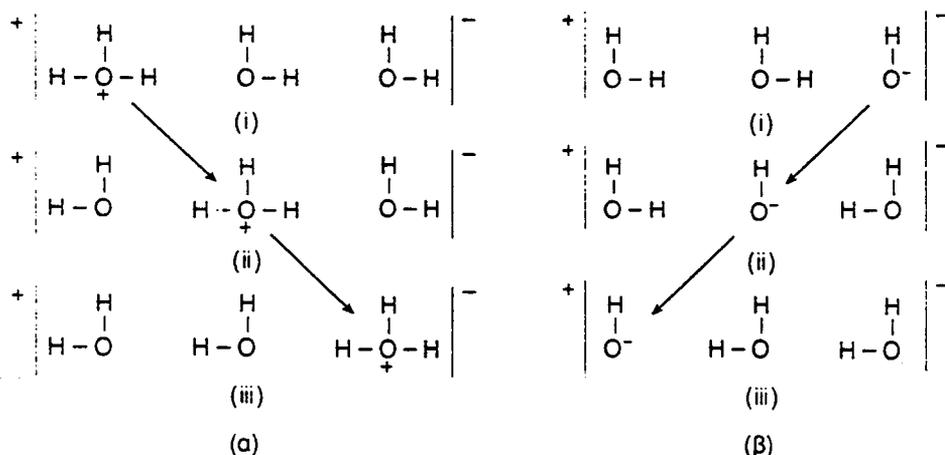
$$\Lambda_{1/2}^\circ(\text{BaCl}_2) = 63.64 + 76.35 = 139.99 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

Μηχανισμός μεταφοράς πρωτονίων

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα (3) οι τιμές των ιοντικών αγωγιμοτήτων των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές των άλλων ιόντων. Οι τιμές αυτές δεν είναι δυνατόν να αποδοθούν σ' ένα μηχανισμό μετακινήσεως H₃O⁺ ή OH⁻ μέσω του διαλύματος όπως τα άλλα ιόντα δεδομένου ότι στον μηχανισμό αυτό η κίνηση επιβραδύνεται από τις δυνάμεις τριβής με τα μόρια του μέσου. Στα όξινα διαλύματα η αγωγιμότητα οφείλεται στην μεταβίβαση πρωτονίων μέσω της αλυσίδας των διπόλων μορίων του H₂O προς την κάθοδο (Σχήμα 8α). Το πρωτόνιο δηλ. μεταβιβάζε-

ται από το ιόν H_3O^+ στο γειτονικό μόριο H_2O , το οποίο μετατρέπεται σε H_3O^+ , αφήνοντας το προηγούμενο μόριο H_2O σε διαφορετικό προσανατολισμό. Η πορεία του πρωτονίου συνεχίζεται έως ότου φθάσει στην κάθοδο. Η συνεχής ροή φορτίου προϋποθέτει στροφή του μορίου κατά 90° προς επανάκτηση του προσανατολισμού που επιτρέπει την μεταφορά H^+ και η αγωγιμότητα προκύπτει ότι καθορίζεται από την ταχύτητα στροφής του μορίου H_2O μεταξύ των δύο προσανατολισμών.

Ανάλογος είναι ο μηχανισμός στην περίπτωση αλκαλικών διαλυμάτων (Σχήμα 8β).



Σχήμα 8. Στάδια μηχανισμού μεταφοράς υδρογονίωντων και υδροξυλίωντων.

Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα ανιόντων και κατιόντων στα υδατικά διαλύματα σύμφωνα με την εξίσωση

$$\lambda^\theta = \lambda_{25^\circ\text{C}}^\circ (1 + 0.02 (\theta - 25)) \quad (76)$$

όπου θ η θερμοκρασία του διαλύματος σε $^\circ\text{C}$. Ο συντελεστής 0.02 ισχύει για όλα τα ιόντα εκτός των (H^+) και (OH^-) που είναι 0.0139 και 0.018 αντίστοιχα.

Η αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία οφείλεται στην ελάττωση του ιξώδους του ύδατος, και είναι της τάξεως του 2%, ενώ των H^+ και OH^- έχουν θερμικούς συντελεστές 1.4×10^{-3} και 1.6×10^{-3} αντίστοιχα. Τούτο οφείλεται στον ιδιαίτερο μηχανισμό αγωγιμότητας μέσω των ιόντων αυτών.

Επίδραση πεδίου υψηλής εντάσεως και υψηλών συχνοτήτων επί της αγωγιμότητας

Σε πεδία πολύ υψηλής εντάσεως ($E > 10^5$ V/cm) παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας. Η επίδραση αυτή ονομάζεται "επίδραση Wien" (Wien effect) και οφείλεται στην αύξηση της ταχύτητας των ιόντων, ώστε να διέρχονται μέσα από την ιοντική ατμόσφαιρα (διαμέτρου της τάξεως των 10^{-8} cm) σε πολύ μικρό χρόνο, μικρότερο από το "χρόνο αποκαταστάσεως" (της τάξεως των 10^{-9} sec) με αποτέλεσμα το ιόν να χάνει το ιοντικό νέφος που το περιβάλλει. Στην πραγματικότητα ο χρόνος δεν επαρκεί για να σχηματιστεί το ιοντικό νέφος (δεν εμφανίζεται "χαλαρωτικό φαινόμενο") και η αγωγιμότητα αυξάνεται.

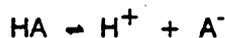
Σε υψηλές συχνότητες ($\nu > 3 \cdot 10^6$ c/sec) παρατηρείται επίσης αύξηση της αγωγιμότητας. Στις υψηλές αυτές συχνότητες, για το λόγο αυτό το ιόν αλλάζει τόσο γρήγορα κατεύθυνση κινήσεως, ώστε η ιοντική του ατμόσφαιρα δεν ακολουθεί την κίνησή του και η αγωγιμότητα αυξάνεται. Η επίδραση αυτή ονομάζεται "επίδραση Debye-Falgenhangen". Στις συχνότητες αυτές δεν εμφανίζονται "ηλεκτροφορητικό" ή "χαλαρωτικό" φαινόμενο.

Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ασθενούς οξέος

Η σταθερά ιονισμού K , ασθενούς οξέος, μπορεί να προσδιορισθεί εύκολα από μετρήσεις της αγωγιμότητας διαλυμάτων του, δεδομένου ότι παρέχεται από την σχέση (72) στην οποία ο βαθμός διαστάσεως δίνεται από την

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$$

Στα διαλύματα ηλεκτρολυτών, ασθενών και ισχυρών, υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ των αδιασπώμενων μορίων (ή των ιοντικών ζευγών στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες), και των ελεύθερων ιόντων τους. Η θέση ισορροπίας καθορίζεται από τη σταθερά ιονισμού και σε μια ισορροπία, π.χ. της μορφής



Θα έχουμε:

$$K = \frac{\alpha_{H^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (77)$$

όπου K η "θερμοδυναμική" σταθερά ισορροπίας, που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του διαλύματος, α η ενεργότητα και γ ο συντελεστής ενεργότητας.

Από το νόμο του Ostwald για ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουμε επίσης ότι:

$$\frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{a^2 c}{1 - a} = k \quad (78)$$

όπου a ο βαθμός διάστασης του ασθενούς οξέος και k σταθερά της ισορροπίας, η οποία εξαρτάται όμως από τη συγκέντρωση (και τη θερμοκρασία) του διαλύματος.

Έτσι, μεταξύ των δύο σταθερών K και k υπάρχει η σχέση:

$$K = k \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad (79)$$

Για ασθενείς ηλεκτρολύτες και για αραιά διαλύματα, επειδή $\gamma = 1$, οι τιμές των K και k τείνουν να συμπέσουν ($K = k$).

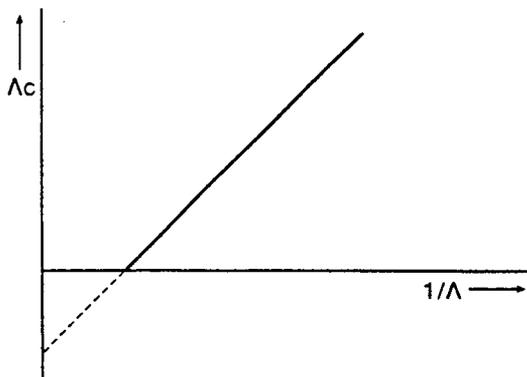
Από την εξίσωση (78) προκύπτει ότι:

$$k = \frac{(\Lambda/\Lambda^0) c}{1 - (\Lambda/\Lambda^0)} \quad (80)$$

ή

$$c\Lambda = k(\Lambda^0)^2 (1/\Lambda) - k\Lambda^0 \quad (81)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (81) γραφική παράσταση της συναρτήσεως $(c\Lambda) = f(1/\Lambda)$ δίνει ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι $k(\Lambda^0)^2$ και η τομή στον άξονα $c\Lambda$ δίνει την τιμή του γινομένου $-k\Lambda^0$ (Σχήμα 9).



Σχ. 9. Γραφική παράσταση της συναρτήσεως $\Lambda c = f(1/\Lambda)$.

Η τιμή της k δεν προσδιορίζεται από την τομή στον άξονα $c\Lambda$ διότι η τιμή του $-k\Lambda_0$ είναι πολύ μικρή και συνεπώς εμφανίζονται μεγάλα σφάλματα υπολογίζεται από την κλίση $k\Lambda_0$, όπου το Λ_0 υπολογίζεται από άλλα δεδομένα (π.χ. ιοντικές αγωγιμότητες κλπ.).

Για τον προσδιορισμό της K λαμβάνομε υπόψη ότι, στην περίπτωση μονοσθενών ιόντων (H^+ , A^-), οι ιοντικοί συντελεστές ενεργότητας, γ_{H^+} και γ_{A^-} , είναι ίσοι, οπότε η εξίσωση (79) γράφεται,

$$K = k \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (82)$$

και μετά από λογαρίθμηση:

$$\log K = \log k + 2\log \gamma_{\pm} \quad (83)$$

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας, γ_{\pm} , σύμφωνα με την εξίσωση Debye-Hückel είναι,

$$\log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} \quad (84)$$

Επειδή όμως για το συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη HA , είναι $I = 1/2 (c_{H^+} + c_{A^-})$, και επί πλέον $c_{H^+} = c_{A^-} = ac$, η ιοντική ισχύς I του διαλύματος θα είναι ίση με:

$$I = ac \quad (85)$$

ή

$$\log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{ac} \quad (86)$$

οπότε η εξίσωση (83) γίνεται:

$$\log K = \log k - 2A \sqrt{ac} \quad (87)$$

Αν παραστήσουμε γραφικά τον $\log k$ σε συνάρτηση με τη \sqrt{ac} θα πάρουμε ευθεία, η οποία προεκτεινόμενη τέμνει τον άξονα $\log k$ σε θέση που δίνει τον $\log K$, από όπου και υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς ιονισμού του ασθενούς οξέος, K .

Προσδιορισμός της σταθεράς ιονισμού ύδατος

Η σταθερά ιονισμού του H_2O δίνεται από την σχέση,

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (88)$$

Επειδή η διάσταση του H_2O προς H^+ και OH^- είναι πολύ μικρή, οι τιμές της ενεργότητας συμπίπτουν με της συγκεντρώσεως. Σε πολύ καθαρό H_2O , η συγκέντρωση των H^+ είναι ίση με των OH^- ,

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = c \quad (89)$$

ώστε

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \quad (90)$$

όπου όλες οι συγκεντρώσεις αναφέρονται ανά m^3 . Η ειδική αγωγιμότητα του καθαρού H_2O δίνεται βάσει των (50) και (48) από την,

$$\kappa = c_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} \quad (91)$$

ή

$$\kappa = K_w^{1/2} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c}{1000} \quad (92)$$

Θέτοντας τις τιμές των ιοντικών αγωγιμοτήτων των H^+ και OH^- που αναφέρονται στον Πίνακα 3 στην εξίσωση (92), όπως επίσης την μετρηθείσα τιμή της ειδικής αγωγιμότητας του H_2O , η οποία στους 25°C είναι $5,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ έχουμε $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$. Η πιο ακριβής τιμή για την K_w που έχει βρεθεί είναι $1,008 \cdot 10^{-14}$. Στον πίνακα 4 αναγράφονται τιμές της σταθεράς ιονισμού για διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 4. Τιμές σταθεράς ιονισμού H_2O .

$\theta(^{\circ}\text{C})$	0	10	20	25	30	40
$K_w/10^{-14}$	0.1139	0.2920	0.6809	1.008	1.469	2.919

Προσδιορισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος

Η ειδική αγωγιμότητα κ , που παρουσιάζει κεκορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου άλατος δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa (\text{άλατος}) = \kappa (\text{διαλύματος}) - \kappa (\text{H}_2\text{O}) \quad (93)$$

Η διόρθωση αυτή της ειδικής αγωγιμότητας του διαλύματος ως προς αυτήν του ύδατος είναι απαραίτητη δεδομένου ότι ο αριθμός των ιόντων στο διάλυμα που προέρχονται από την διάλυση του άλατος είναι μικρός.

Από την εξίσωση (17) έχουμε ότι:

$$\Lambda \text{ (άλατος)} = \kappa \text{ (άλατος)} / c \quad (94)$$

όπου c η διαλυτότητα (συγκέντρωση) του άλατος.

Λόγω επίσης του μικρού αριθμού των ιόντων του άλατος στο διάλυμα, η μοριακή αγωγιμότητα του άλατος Λ (άλατος) μπορεί, χωρίς μεγάλα σφάλματα, να ληφθεί ως η μοριακή αγωγιμότητα σε άπειρη αραιώση, δηλ:

$$\Lambda \text{ (άλατος)} = \Lambda^{\circ} \text{ (άλατος)} \quad (95)$$

Επομένως από τις εξ. (93), (94) και (95), έχουμε:

$$\epsilon = \frac{\kappa \text{ (διαλύματος)} - \kappa \text{ (H}_2\text{O)}}{\Lambda^{\circ} \text{ (άλατος)}} \quad (96)$$

Αν το άλας είναι τύπου MA, το γινόμενο διαλυτότητας, K_{sp} , αυτού δίνεται από τη σχέση:

$$K_{sp} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = (m_{M^+} \cdot m_{A^-}) \cdot (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{A^-}) = m_{\pm}^2 \cdot \gamma_{\pm}^2 \quad (97)$$

όπου a η ενεργότητα και γ ο συντελεστής ενεργότητας.

Η εξ. (97) γράφεται,

$$\log K_{sp} = 2 \log m_{\pm} + 2 \log \gamma_{\pm} \quad (98)$$

$$\log m_{\pm} = -\log \gamma_{\pm} + \log \sqrt{K_{sp}} \quad (99)$$

$$\log m_{\pm} = A z_{+} \cdot z_{-} \sqrt{I} + \log \sqrt{K_{sp}} \quad (100)$$

Από την εξ. (100) βλέπουμε ότι η διαλυτότητα ενός άλατος εξαρτάται από την ιοντική ισχύ I του διαλύματος και αν παραστήσουμε γραφικά τη συνάρτηση $\log m_{\pm} = f(\sqrt{I})$. Θα πάρουμε ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση είναι $A z_{+} \cdot z_{-}$ η δε προεκβολή της στον άξονα $\log m_{\pm}$ παρέχει την τιμή της K_{sp} .

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις

Κατά τη διάρκεια μιας τιτλοδοτήσεως οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων στο διάλυμα μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της αγωγιμότητας του διαλύματος. Επομένως, είναι δυνατόν να παρακολουθήσουμε την πορεία μιας τιτλοδοτήσεως που περιλαμβάνει αντιδράσεις ιόντων, από αγωγιμομετρικές μετρήσεις. Η τεχνική αυτή βρίσκει τη μεγαλύτερη εφαρμογή της σε περιπτώσεις τιτλοδοτήσεως οξέων-βάσεων και σε τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως (αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις). Ιδιαίτερα η τεχνική αυτή

προσφέρεται αν κατά τις αντιδράσεις αυτές εμφανίζονται έγχρωμα ή θολά διαλύματα ή αν οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις δεν είναι δυνατές.

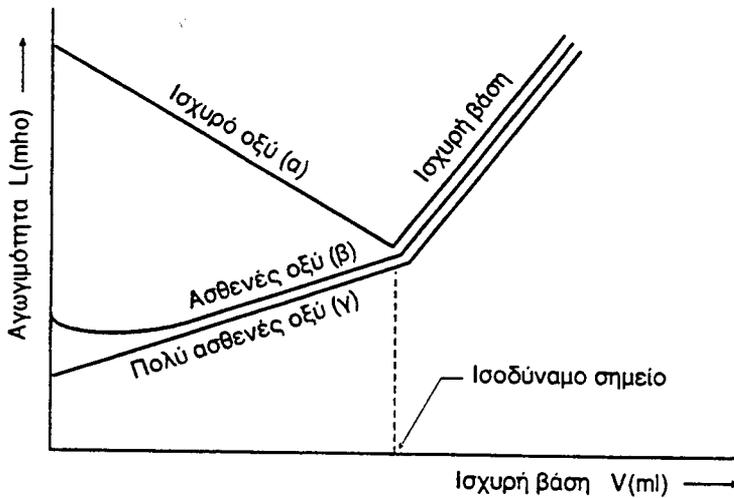
Για να ερμηνεύσουμε την πορεία των αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων θα πρέπει να γνωρίζουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες σε άπειρη αραιώση των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα (πίνακας 3). Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτό, οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων σε άπειρη αραιώση μεταβάλλονται από 40-70 $\text{mho.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, με εξαίρεση μόνο τις αγωγιμότητες των H^+ και OH^- , που έχουν τιμές αντίστοιχα 350 και 198 $\text{mho.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ κατά προσέγγιση. Με βάση αυτά είναι δυνατό να μελετήσουμε τις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις και να ερμηνεύσουμε τις μεταβολές στην αγωγιμότητα των διαλυμάτων.

Λόγω της ομοιότητας που εμφανίζουν ορισμένες τιτλοδοτήσεις για τη μελέτη τους τις κατατάσσουμε στις παρακάτω περιπτώσεις:

Ισχυρό οξύ - ισχυρή βάση. Έστω για παράδειγμα, η τιτλοδότηση του υδροχλωρικού οξέος από υδροξείδιο του νατρίου. Αρχικά στο διάλυμα υπάρχουν H^+ και Cl^- . Κατά τη βαθμιαία προσθήκη του NaOH , τα OH^- συνενούνται με τα H^+ προς σχηματισμό του ελάχιστα διϊστάμενου H_2O με αποτέλεσμα μείωση των H^+ στο διάλυμα, ενώ αντίθετα τα Na^+ στο διάλυμα συνεχώς αυξάνονται. Στο ισοδύναμο σημείο της αντιδράσεως, όλα τα H^+ (που προέρχονται από τη διάσταση του οξέος) έχουν δεσμευτεί από τα υδροξυλιό-ντα της βάσεως και στο διάλυμα έχουμε μόνο ιόντα Na^+ και Cl^- . Παραπέρα προσθήκη της βάσεως αυξάνει βαθμιαία τα OH^- του διαλύματος.

Αν στη μελέτη της μεταβολής αυτής του αριθμού των ιόντων κατά την τιτλοδότηση ληφθούν υπόψη οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων, γίνεται σαφές ότι όσο η αντίδραση προχωρεί προς το ισοδύναμο σημείο τα μεγάλης ιοντικής αγωγιμότητας ιόντα H^+ αντικαθίστανται από τα μικρής αγωγιμότητας Na^+ . Συνεπώς η αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνεται. Μετά το ισοδύναμο σημείο η παραπέρα προσθήκη NaOH συντελεί μόνο στην αύξηση των Na^+ και OH^- , τα οποία συμβάλλουν στη συνεχή αύξηση της αγωγιμότητας. Επομένως αν παραστήσουμε γραφικά την αγωγιμότητα του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο V του τιτλοδοτούντος αντιδραστηρίου θα πάρουμε το Σχήμα 10.

Μια τέτοια γραμμική μεταβολή της αγωγιμότητας θα ελαμβάνετο μόνο αν η προσθήκη του αλκάλειου δεν προκαλούσε μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Στην πραγματικότητα όμως ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται με αποτέλεσμα ο ίδιος αριθμός ιόντων να υπάρχει σε μεγαλύτερο όγκο και να προκαλείται μείωση της αγωγιμότητας άρα απόκλιση από τη γραμμική μεταβολή. Η απόκλιση αυτή μπορεί να διορθωθεί πολλαπλασιάζοντας την ένδειξη της αγωγιμότητας με το κλάσμα $(v+V)/V$, όπου v ο αρχικός όγκος του διαλύματος και V ο όγκος του προστιθέμενου αντιδραστηρίου.



Σχήμα 10. Γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων $L = f(V)$ κατά τις αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις (α) ισχυρού, (β) ασθενούς και (γ) πολύ ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση (NaOH).

Χωρίς μεγάλα σφάλματα είναι δυνατό να αποφύγουμε τη διόρθωση χρησιμοποιώντας για την τιτλοδότηση αντιδραστήριο 20 μέχρι 10 φορές πιο πυκνό από το τιτλοδοτούμενο.

Ασθενές οξύ - ισχυρή βάση. Στην περίπτωση ασθενούς οξέος (HA) το αρχικό διάλυμα περιέχει μη ιονισμένα μόρια HA και μικρό αριθμό H^+ και ανιόντων A^- , λόγω περιορισμένου ιονισμού του ασθενούς οξέος ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$). Κατά τη βαθμιαία προσθήκη ισχυρής βάσεως π.χ. NaOH, τα H^+ αντικαθίστανται από Na^+ . Με τη δέσμευση των H^+ προς το ελάχιστο διϊστάμενο H_2O , άλλα μόρια του οξέος διίστανται για ν' αναπληρωθεί η ισορροπία μεταξύ ιόντων και μη ιονισμένων μορίων. Ο ιονισμός όμως αυτός είναι μικρότερος, διότι περιορίζεται από την παρουσία των ιόντων A^- , τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα σαν ελεύθερα ιόντα και που θεωρούνται ως ανιόντα του άλατος NaA, το οποίο είναι ένας ισχυρός ηλεκτρολύτης. Συνεπώς αρχικά ο αριθμός των H^+ μειώνεται μ' αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια της τιτλοδοτήσεως και πέρα από το σημείο που εμφανίζεται η πιο μικρή διάσταση του οξέος, κάθε προσθήκη θεωρείται ως αντικατάσταση των μη ιονισμένων μορίων HA από τα ιόντα Na^+ και A^- με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Μετά το ισοδύναμο σημείο η περίσσεια του NaOH συντελεί στην αύξηση των Na^+ και OH^- στο διάλυμα. Δεδομένου δε ότι η ιοντική αγωγιμότητα των OH^- είναι μεγαλύτερη των από αυτή των ιόντων A^- , η αγωγιμότητα του διαλύματος μετά το ισοδύναμο σημείο συνεχίζει ν' αυξάνεται, αλλά με μεγαλύτερο ρυθμό, δηλ. το ισοδύναμο σημείο

είναι η τομή δύο ευθειών που έχουν και οι δύο θετική κλίση αλλά οι τιμές των δύο κλίσεων είναι διαφορετικές (Σχήμα 10).

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να σημειωθεί ότι το άλας που προκύπτει, επειδή προέρχεται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση, υδρολύεται. Μακριά από το ισοδύναμο σημείο, όπου υπάρχει περίσσεια οξέος ή βάσεως, η υδρόλυση περιορίζεται, ενώ γίνεται φανερή η υδρόλυση στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου. Επομένως στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου η εξάρτηση δεν είναι απόλυτα γραμμική και η γωνία των δύο ευθειών που τέμνονται εμφανίζεται ως καμπύλο τμήμα. Όμως η ακρίβεια του προσδιορισμού δεν μειώνεται διότι το ισοδύναμο σημείο μπορεί να ευρεθεί με προεκβολή των ευθειών που ορίζονται από μετρήσεις μακριά από το ισοδύναμο σημείο του τιτλοδοτούμενου συστήματος.

Πολύ ασθενές οξύ - ισχυρή βάση. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο αριθμός των ιόντων στο αρχικό διάλυμα είναι αμελητέος. Κατά τη βαθμιαία προσθήκη της ισχυρής βάσεως σχηματίζεται άλας που ιονίζεται πλήρως, δηλ. συνεχώς ο αριθμός των ιόντων του διαλύματος αυξάνεται με συνέπεια και την αύξηση της αγωγιμότητας. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι πριν το ισοδύναμο σημείο λόγω, όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, της μεγαλύτερης ιοντικής αγωγιμότητας των OH^- (Σχήμα 6).

Στην περίπτωση αυτή η υδρόλυση περί το ισοδύναμο σημείο προκαλεί ασάφεια στη γραφική παράσταση, η οποία αποφεύγεται με προέκταση των ευθειών που ορίζονται από μετρήσεις μακριά από το ισοδύναμο σημείο.

Πολύ ασθενή οξέα ($K < 10^{-5}$) δεν τιτλοδοτούνται ικανοποιητικά σε υδατικά διαλύματα με αγωγιμομετρική μέθοδο λόγω, όπως αναφέρθηκε, του αμελητέου ιονισμού τους στο αρχικό διάλυμα και της υδρόλυσεως του σχηματιζόμενου άλατος. Η μέθοδος όμως έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα αν προστεθεί ασθενές οξύ HA στο διάλυμα πριν την τιτλοδότηση, οπότε επιτυγχάνεται ιονισμός της βάσεως κατά το σχήμα:



Το διάλυμα αυτό τιτλοδοτείται με ισχυρό οξύ SH, οπότε το τμήμα της καμπύλης πριν το ισοδύναμο σημείο αφορά στην αντικατάσταση των ιόντων A^- του ασθενούς οξέος από τα ιόντα του ισχυρού

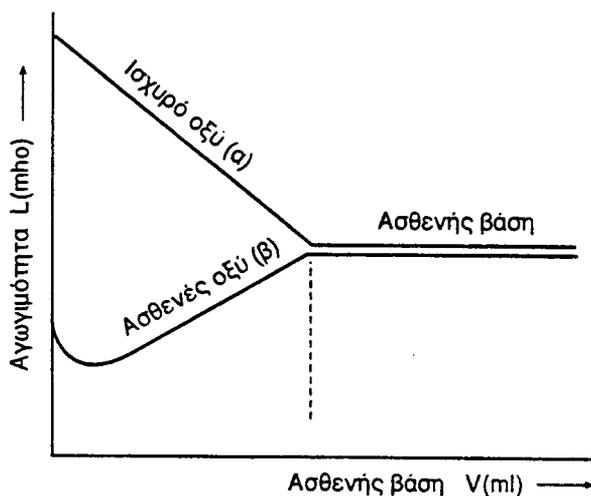


ενώ μετά το ισοδύναμο σημείο ο αριθμός των H^+ αυξάνεται λόγω της περίσσειας του ισχυρού οξέος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η σταθερά ιονισμού του ΗΑ πρέπει να είναι πολύ μικρότερη αυτής των ΣΗ αλλά και αρκετά μεγάλη ώστε να προκαλέσει τον ιονισμό της βάσεως. Σε περιπτώσεις μη υδατοδιαλυτών βάσεων χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα οξεικού οξέος ή μίγμα 1:1 νερού-αιθανόλης, που περιέχει 0.75 μοί οξεικού οξέος ανά λίτρο. (Η αιθανόλη περιορίζει την υδρόλυση).

Η ίδια πορεία ακολουθείται για πολύ ασθενή οξέα. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούμε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου και υδροξείδιο του λιθίου ως τιτλοδοτούσα βάση.

Οξέα - ασθενείς βάσεις. Όταν οξέα τιτλοδοτούνται με ασθενείς βάσεις, η γραφική παράσταση πριν το ισοδύναμο σημείο είναι όμοια με αυτή που λαμβάνεται με ισχυρή τιτλοδοτούσα βάση. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή παρά τη συνεχή προσθήκη αντιδραστηρίου (Σχήμα 11). Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι η περίσσεια της βάσεως βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή αδιάστατων μορίων.



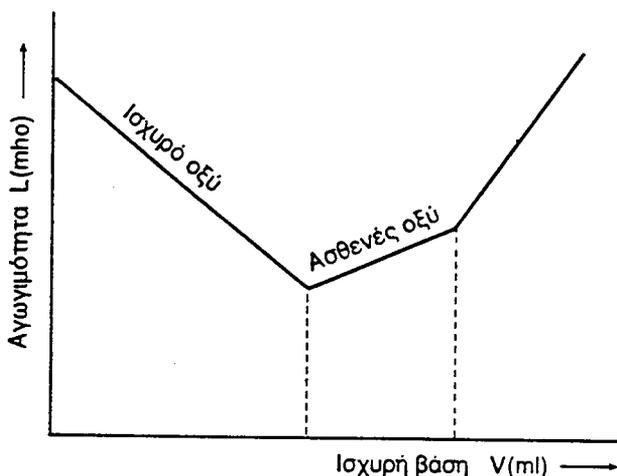
Σχήμα 11. Γραφικές παραστάσεις $L = f(V)$ αγωγιμομετρικής τιτλοδοτήσεως (α) ισχυρού οξέος και (β) ασθενούς οξέος, με ασθενή βάση.

Στην περίπτωση τιτλοδοτήσεως ισχυρού οξέος με ασθενή βάση, η υδρόλυση του άλατος που σχηματίζεται προκαλεί ασάφεια περί το ισοδύναμο σημείο με ελαφρά καμπύλωση των ευθειών στο σημείο τομής. Στην περίπτωση όμως τιτλοδοτήσεως ασθενούς οξέος με ασθενή βάση ο βαθμός υδρόλυσεως του άλατος που σχηματίζεται είναι μεγαλύτερος και προκαλείται ασάφεια σε μεγαλύτερη περιοχή του διαγράμματος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου. Ικανοποιητικά αποτελέ-

σματα λαμβάνονται αν η σταθερά ιονισμού του οξέος ή της βάσεως δεν είναι μικρότερη από 10^{-5} .

Μίγματα οξέων - ισχυρή βάση. Αν μίγμα ασθενούς και ισχυρού οξέος τιτλοδοτηθεί με ισχυρή βάση, η πρώτη αντίδραση η οποία πραγματοποιείται είναι η αντικατάσταση των H^+ που προέρχονται από το ισχυρό οξύ από τα κατιόντα της βάσεως. Η αγωγιμότητα στο στάδιο αυτό μεταβάλλεται όπως στην απλή περίπτωση της τιτλοδοτήσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

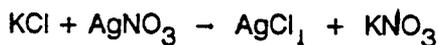
Στη συνέχεια τα μη ιονιζόμενα μόρια του ασθενούς οξέος αντικαθίστανται από τα ιόντα του σχηματιζόμενου άλατος. Στο στάδιο αυτό η αγωγιμότητα αυξάνεται όπως στην απλή περίπτωση τιτλοδοτήσεως ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Περαιτέρω ακολουθεί αύξηση της αγωγιμότητας με μεγαλύτερο ρυθμό όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ισχυρών αλλά και ασθενών ηλεκτρολυτών (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Γραφική παράσταση της συναρτήσεως $L = f(V)$ κατά την αγωγιμομετρική τιτλοδότηση μίγματος ισχυρού και ασθενούς οξέος, με ισχυρή βάση.

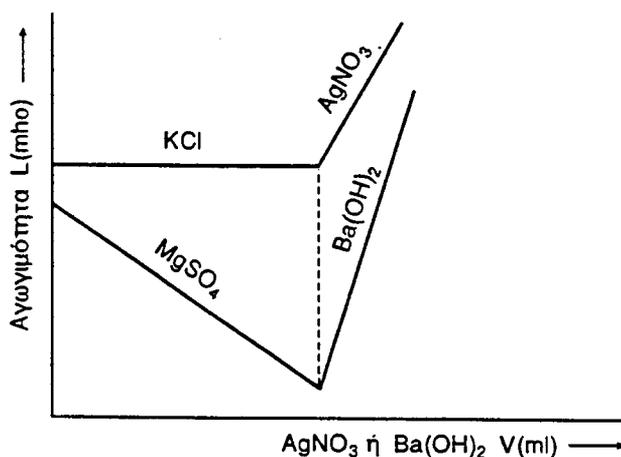
Η γραφική παράσταση στην περίπτωση αυτή περιέχει δύο ισοδύναμα σημεία που αντιστοιχούν το πρώτο στο ισχυρό οξύ και το δεύτερο στο ασθενές οξύ.

Τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως. Έστω η τιτλοδότηση διαλύματος χλωριούχου καλίου με διάλυμα νιτρικού αργύρου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η



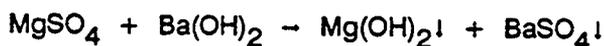
Αρχικά το διάλυμα αποτελείται από ιόντα K^+ και Cl^- . Κατά τη βαθμιαία προσθήκη του $AgNO_3$ και λόγω της δυσδιαλυτότητας του $AgCl$, σε κάθε στάδιο μέχρι το ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει ιόντα K^+ , ιόντα Cl^- που μειώνονται συνεχώς και ιόντα NO_3^- που συνεχώς αυξάνονται.

Αν από τον πίνακα συγκρίνουμε τις ιοντικές αγωγιμότητες των ιόντων αυτών βλέπουμε ότι είναι πολύ κοντινές. Έτσι η αγωγιμότητα του διαλύματος παραμένει σταθερή μέχρι το ισοδύναμο σημείο και στη συνέχεια αυξάνεται, επειδή αυξάνει ο αριθμός των ιόντων (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Γραφική παράσταση της συνάρτησεως $L = f(V)$, κατά την αγωγιμομετρική τιτλοδότηση: α) KCl με $AgNO_3$ και β) $MgSO_4$ με $Ba(OH)_2$.

Κατά την τιτλοδότηση διαλύματος $MgSO_4$ με διάλυμα $Ba(OH)_2$ σχηματίζονται δύο πολύ δυσδιάλυτες ενώσεις, του $BaSO_4$ και του $Mg(OH)_2$:



Επομένως, λόγω της συνεχούς μείωσης των ιόντων Mg^{2+} και SO_4^{2-} , η αγωγιμότητα μειώνεται, μέχρι μηδενισμού σχεδόν, στο ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα αυξάνεται λόγω αύξησης του αριθμού των ιόντων στο διάλυμα με την συνέχιση της προσθήκης του $Ba(OH)_2$.

Βιβλιογραφία

1. "Principles and Applications of Electrochemistry", D.R. Crow, Chapman and Hall, 3rd ed., 1991.
2. "Physical Chemistry", G.W. Castellan, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., 1989.
3. "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.