

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

1.1. ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Όπως και στην περίπτωση ενός αγωγού 1ης τάξεως, η ωμική αντίσταση στη διέλευση του ρεύματος μέσα από τη μάζα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να δοθεί από την εξίσωση:

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad (1.1-1)$$

όπου ℓ είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, S η διατομή του διαλύματος που περιλαμβάνεται μεταξύ των ηλεκτροδίων (δηλαδή η διατομή των ηλεκτροδίων) και ρ η ειδική αντίσταση του διαλύματος, ίση με την αντίσταση ενός κύβου διαλύματος με μήκος πλευράς $\ell = 1$ cm.

Ως ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη ορίζουμε το αντίστροφο της ηλεκτρικής του αντιστάσεως:

$$L = \frac{1}{R} \quad (1.1-2)$$

όπου το L εκφράζεται σε Ohm^{-1} . Η μονάδα αυτή καλείται επίσης mho ή και Siemens.

Ορίζουμε ως ειδική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη το αντίστροφο της ειδικής του αντιστάσεως:

$$k = \frac{1}{\rho} \quad (1.1-3)$$

όπου το k εκφράζεται σε $\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου καλίου για διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες.

Πίνακας 1.1. Ειδική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων KCl !*

Συγκέντρωση σε gr.equiv./l	k σε $mho \cdot cm^{-1}$		
	$0^{\circ}C$	$18^{\circ}C$	$25^{\circ}C$
1	0,06543	0,09820	0,11173
0,1	0,007154	0,011192	0,012886
0,01	0,0007751	0,0012227	0,0014114

* Ο αριθμός παραπέμπει στη βιβλιογραφία

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει, όπως φαίνεται και από τον παραπάνω Πίνακα, αύξηση της αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτικών αγωγών, σε αντίθεση με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται κατά κανόνα και αύξηση της αντιστάσεως και επομένως ελάττωση της αγωγιμότητάς τους.

Λόγω της ισχυρής εξαρτήσεώς της από τη συγκέντρωση, η ειδική αγωγιμότητα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν επιθυμούμε να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα τιμών αγωγιμότητας των διαφόρων ηλεκτρολυτών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε σ' αυτές τις περιπτώσεις τη μοριακή ή πολύ πιο συχνά την ισοδύναμη αγωγιμότητα.

Ως μοριακή αγωγιμότητα ορίζεται η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος που περιέχει σε όγκο $V \text{ cm}^3$ 1 mole ηλεκτρολύτη και που βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που απέχουν μεταξύ τους 1 cm. Επειδή η αραιώση του διαλύματος, δηλαδή ο όγκος σε cm^3 στον οποίο βρίσκεται 1 mole του ηλεκτρολύτη, είναι $1000/C \text{ cm}^3$, όπου C είναι η συγκέντρωση σε moles ανά λίτρο (molarity), η επιφάνεια των ηλεκτροδίων, για μια απόσταση μεταξύ τους ίση με 1 cm, θα αντιστοιχεί σε $1000/C \text{ cm}^2$. Επομένως, η αγωγιμότητα του διαλύματος στην περίπτωση αυτή θα είναι $1000/C$ φορές μεγαλύτερη από την ειδική αγωγιμότητα. Η μοριακή αγωγιμότητα ορίζεται συνεπώς από τη σχέση:

$$\Lambda_m = \frac{1000k}{C} \quad (1.1-4)$$

όπου το Λ_m εκφράζεται σε $mho \cdot \text{cm}^2 \text{ mole}^{-1}$. Η συγκέντρωση C ονομάζε-

ται επίσης και μοριακότητα και συμβολίζεται με το M. Ένα διάλυμα π.χ. H_2SO_4 3M θα περιέχει 3 moles H_2SO_4 σε ένα λίτρο διαλύματος.

Κατά έναν ανάλογο τρόπο ορίζεται και η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη, η οποία, όπως ήδη αναφέραμε, χρησιμοποιείται στην Ηλεκτροχημεία περισσότερο απ' ό,τι η μοριακή αγωγιμότητα.

Για την ισοδύναμη αγωγιμότητα θα έχουμε ανάλογα την εξίσωση:

$$\Lambda = \frac{1000k}{C_{eq}} \quad (1.1-5)$$

όπου C_{eq} είναι τώρα η συγκέντρωση σε γραμμοίσοδύναμα ανά λίτρο (gr.equiv./l)*.

Τόσο η μοριακή όσο και η ισοδύναμη αγωγιμότητα δεν μπορούν να μετρηθούν άμεσα, αλλά υπολογίζονται από τις αντίστοιχες τιμές της ειδικής αγωγιμότητας. Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέραμε, η ισοδύναμη αγωγιμότητα υδατικού διαλύματος KCl συγκεντρώσεως 0,001 gr.equiv./l (0,001N), του οποίου η ειδική αγωγιμότητα στους $25^\circ C$ είναι $k = 0,00014695 \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$, θα είναι:

$$\Lambda = \frac{0,00014695 \cdot 1000}{0,001} = 146,95 \text{ mho} \cdot \text{cm}^2 \text{ (gr. equiv.)}^{-1}$$

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι τιμές της ισοδύναμης αγωγιμότητας για υδατικά διαλύματα KCl και HCl, στους $25^\circ C$.

Πίνακας 1.2. *Ισοδύναμη αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων KCl και HCl στους $25^\circ C$*

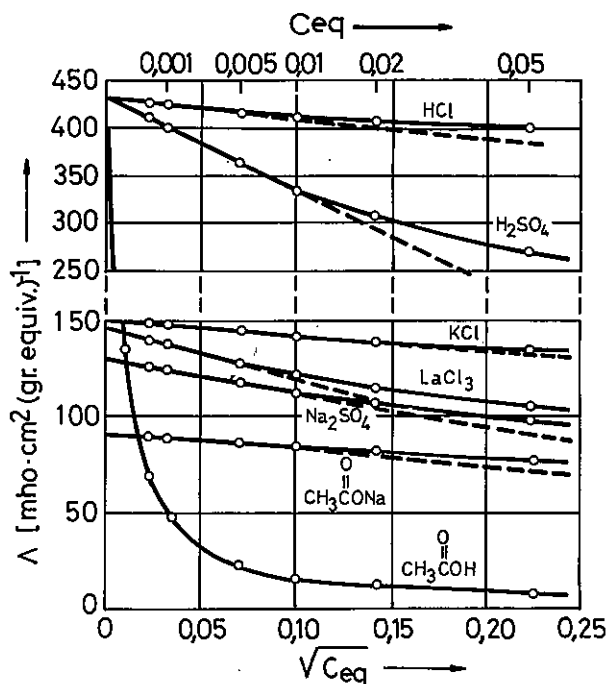
C_{eq} (gr.equiv./l)	KCl	HCl
0,0000	149,86	426,16
0,0005	147,81	422,74
0,001	146,95	421,36
0,010	141,27	412,00
0,100	128,96	391,32
1,000	111,9	332,9

* Η συγκέντρωση αυτή ονομάζεται επίσης και κανονικότητα και συμβολίζεται με το N. Ένα διάλυμα π.χ. θειικού οξέως 3N θα περιέχει 3 gr.equiv. H_2SO_4 σε ένα λίτρο διαλύματος.

Από τον παραπάνω Πίνακα βλέπουμε ότι η ισοδύναμη αγωγιμότητα αυξάνεται με την ελάττωση της συγκεντρώσεως (ή με την αύξηση της αραιώσεως V , αφού $V = 1/C_{eq}$). Παρατηρούμε επίσης ότι για άπειρη αραιώση, πρακτικά δηλαδή για μηδενική συγκέντρωση ($C_{eq} = 0,0000$), η ισοδύναμη αγωγιμότητα τείνει προς μια οριακή τιμή, την οποία καλούμε ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως και συμβολίζουμε με Λ^0 .

Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την τετραγωνική ρίζα της συγκεντρώσεως, για διάφορα υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών στους 25°C. Με βάση τα δεδομένα του διαγράμματος αυτού μπορούμε να διακρίνουμε δύο κατηγορίες ηλεκτρολυτών. Τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες, όπως για παράδειγμα το HCl, το H₂SO₄ ή το KCl, που παρουσιάζουν, με αυξανόμενη αραιώση, μια γραμμική εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από την τετραγωνική ρίζα της συγκεντρώσεως, και τους ασθενείς ηλεκτρολύτες, όπως π.χ. το οξικό οξύ (CH₃COOH), για τους οποίους δεν παρατηρείται μια ανάλογη εξάρτηση.

Από τον Kohlrausch έχει βρεθεί πειραματικά, ότι για τους ισχυρούς



Σχήμα 1.1. Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων διαφόρων ηλεκτρολυτών από την τετραγωνική ρίζα της συγκεντρώσεως¹.

ηλεκτρολύτες ισχύει, για τη γραμμική περιοχή, η εξίσωση:

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{C_{\text{eq}}} \quad (1.1-6)$$

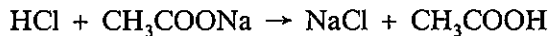
όπου K είναι μια εμπειρική σταθερά που περιέχει την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος. Οι τιμές της ισοδύναμης αγωγιμότητας άπειρης αραιώσεως των διαφόρων ισχυρών ηλεκτρολυτών μπορούν να προσδιοριστούν, με ικανοποιητική ακρίβεια, με την προέκταση των καμπυλών μέχρι της μηδενικής συγκεντρώσεως. Επειδή αντιθέτως οι ασθενείς ηλεκτρολύτες, όπως π.χ. το CH_3COOH , χρειάζονται μεγάλες αραιώσεις για να υποστούν πλήρη διάσταση, η αύξηση της ισοδύναμης αγωγιμότητάς τους παρουσιάζει ακόμα και σε μεγάλες αραιώσεις σημαντική αύξηση (βλ. Σχ. 1.1), γεγονός που δυσχεραίνει τον ακριβή προσδιορισμό του Λ^0 με την προεκβολή των αντίστοιχων καμπυλών αγωγιμότητας.

Ο Kohlrausch ήταν επίσης αυτός, που υποστήριξε, με βάση τα πειραματικά του δεδομένα, ότι η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως ενός ηλεκτρολύτη είναι ίση με το άθροισμα των ιονικών του αγωγιμοτήτων. Έχουμε δηλαδή τη σχέση:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (1.1-7)$$

όπου λ_+^0 και λ_-^0 είναι αντίστοιχα η ιονική αγωγιμότητα του κατιόντος και του ανιόντος σε άπειρη αραιώση. Η εξίσωση (1.1-7) είναι γνωστή και ως νόμος ή αρχή του Kohlrausch για την ανεξάρτητη κίνηση (συμπεριφορά) των ιόντων.

Βάσει του νόμου αυτού μπορούμε να υπολογίσουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως ασθενών ηλεκτρολυτών από τις αντίστοιχες τιμές των αλάτων τους, που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Έστω για παράδειγμα ότι θέλουμε να υπολογίσουμε το Λ^0 του οξικού οξέος στους 25°C . Σύμφωνα με την αντίδραση:



θα έχουμε:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \Lambda_{\text{HCl}}^0 + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 \quad (1.1-8)$$

Εφαρμόζοντας και στα δύο μέρη της παραπάνω εξίσωσης την αρχή του Kohlrausch προκύπτει πράγματι ότι:

$$\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 - \lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

Άρα από την εξίσωση (1.1-8) και με προέκταση των αντίστοιχων κα-