

# **Учение об электрической проводимости растворов**

## **Основные вопросы:**

- 1. Возникновение и развитие электрохимии.**
- 2. Электрическая проводимость тканей и биологических жидкостей.**
- 3. Абсолютная скорость движения ионов.**
- 4. Удельная и молярная электропроводимости.  
Закон Кольрауша.**
- 5. Кондуктометрия. Применение кондуктометрии для определения физико-химических величин и в медико-биологических исследованиях.**

**Взаимосвязь электрических и химических явлений изучает электрохимия. Возникновение электрохимии как науки связано с именами Л.Гальвани, А.Вольта, В.Петрова, позднее – с именами Г.Дэви (открытие электролиза), М.Фарадея (законы электролиза), Б.Якоби (открытие гальванопластики), С.Аррениуса (теория электролитической диссоциации). Годом зарождения электрохимии считается 1791 год, когда Л.Гальвани, препарирова лягушек, обнаружил «живое» электричество.**

**В середине XX века на границе биологии и электрохимии возникла биоэлектрохимия, которая изучает электрохимические основы работы живых систем. Основными объектами изучения биоэлектрохимии являются биологические мембраны.**

**Все проводники электрического тока делятся на два класса: первого и второго. Проводники первого рода – это электронные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда (электрического тока) являются электроны.**



**К проводникам первого рода относятся металлы. Проводники второго рода – это ионные проводники, т.е. такие проводники, в которых переносчиками заряда являются ионы. К проводникам второго рода относятся электролиты, т.е. такие вещества, которые в растворах или расплавах проводят электрический ток.**

**Внутренняя среда животных и человека обладает ионной проводимостью.**

Лучше всего проводят электрический ток биологические жидкости и ткани, содержащие относительно большие концентрации высокоподвижных ионов. Это кровь, лимфа, мышечная ткань. Плохими проводниками электрического тока являются нервная ткань, кожа, сухожилия. Костная ткань является диэлектриком.

Электрическая проводимость кожи и внутренних органов может изменяться при различных патологических состояниях. Например, при воспалительных процессах электрическая проводимость тканей уменьшается. Резким уменьшением электропроводимости сопровождается процесс превращения нормальных клеток в опухолевые. Все это важно для постановки диагноза.

## *Абсолютная скорость движения ионов*

В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производят при градиенте потенциала поля 1 В/м. Для этих условий скорость движения ионов называют абсолютной, обозначают буквой  $\omega$  и выражают в  $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Абсолютная скорость движения иона — это расстояние в метрах, которое проходит ион за 1 с при градиенте потенциала 1В/м. Численные значения абсолютных скоростей движения ионов в данном растворителе зависят только от их природы и температуры.



Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего поля пользуются также количественной характеристикой – подвижностью ионов ( $U$ ). Подвижность иона представляет собой произведение числа Фарадея ( $F = 96465 \text{ В}\cdot\text{с}\cdot\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) на абсолютную скорость движения иона и выражается в  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ :

$$U = F \cdot \omega$$

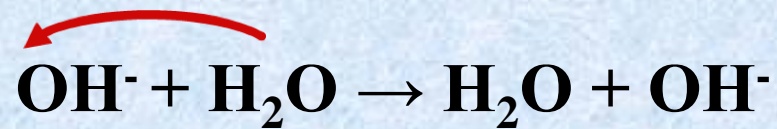
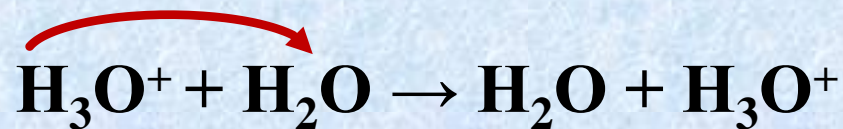
Значения абсолютных скоростей движения и подвижностей ионов при  $25^{\circ}\text{C}$  представлены в таблице.



## *Абсолютная скорость движения и подвижностей ионов при 25<sup>0</sup>С*

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

Среди катионов катион лития  $\text{Li}^+$  имеет самый малый размер и сильнее всех ионов гидратируется и характеризуются наименьшей абсолютной скоростью движения. Имеющие приблизительно одинаковый размер ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  показывают незначительное увеличение абсолютной скорости движения с увеличением заряда иона, так как у этих ионов резко увеличивается гидратная оболочка. Самой высокой абсолютной скоростью движения обладают ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и гидроксид-ионы. Этот факт можно объяснить с помощью так называемого «эстафетного механизма» перемещения ЭТИХ ИОНОВ.



В обоих случаях происходит перескок протона: либо от гидроксония на молекулу воды, либо от молекулы воды на гидроксид-ион.

Повышение температуры влияет на абсолютную скорость движения ионов путем дегидратации и уменьшения вязкости среды, что способствует увеличению скорости перемещения ионов.



## *Удельная электрическая проводимость*

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

**R** – сопротивление проводника

**l** – длина

**S** – площадь поперечного сечения

**ρ** – удельное сопротивление – это сопротивление проводника длиной 1 м и поперечным сечением 1 м<sup>2</sup>

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

**L** – электрическая проводимость



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

**Удельная эл. проводимость ( $\kappa$ )** — это электропроводимость раствора электролита, между электродами площадью  $1\text{ м}^2$ , помещенных на расстоянии  $1\text{ м}$ , находящегося в однородном электрическом поле напряженностью  $1\text{ В/м}$ , т.е. электропроводимость  $1\text{ м}^3$  раствора электролита.

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

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{\text{м}}{\text{Ом} \cdot \text{м}^2} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1})$$

**Удельная электрическая проводимость может быть вычислена по формулам:**

*Для слабых электролитов:  $\kappa = F \cdot c \cdot \alpha (\omega_A + \omega_K)$*

*Для сильных электролитов:  $\kappa = F \cdot c \cdot f_a (\omega_A + \omega_K)$*

**где,  $F$  - число Фарадея,  $c$  – концентрация (моль / м<sup>3</sup>)**

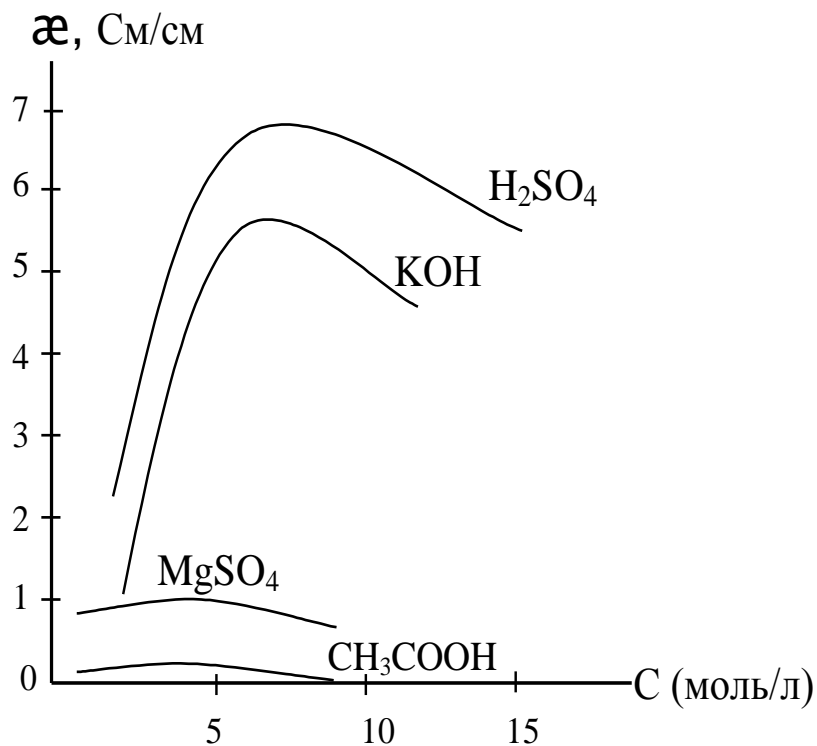
**$\alpha$  - степень диссоциации,  $f_a$  – коэфф. активности**

**$\omega$  - абс. скорость движения ионов [м<sup>2</sup> · В<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>]**

## *Удельная электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей*

<b>Биосубстрат</b>	<b><math>\kappa</math>, См · м<sup>-1</sup></b>
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	$5 \cdot 10^{-7}$

# Изотермы удельной электрической проводимости



Анализ этих изотерм позволяет назвать некоторые причины, от которых зависит значение  $\kappa$ .

## 1. Природа электролита.

$\kappa$  максимальна для растворов сильных кислот и несколько меньше – сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Наименьшие значения во всем диапазоне концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в связи с низкой концентрацией ионов ( $\alpha \ll 1$ ).



2. Удельная электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита до некоторых максимальных значений, так как увеличивается число ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться, несмотря на рост концентрации электролита. Такая зависимость  $\chi$  от  $C$  у сильных электролитов связана с уменьшением подвижности ионов, а у слабых электролитов – с уменьшением степени электролитической диссоциации электролита.

При разведении (величина обратная концентрации) наблюдаются те же закономерности.

С увеличением температуры удельная электрическая проводимость растет. Это обусловлено, в основном, дегидратацией ионов и уменьшением вязкости среды, т.е. уменьшением сопротивления движению ионов.

# Молярная электрическая проводимость растворов электролитов

Молярная электрическая проводимость – электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м и градиенте потенциала 1В/м. Между удельной электрической проводимостью и молярной электрической проводимостью ( $\lambda_m$ ) существует зависимость:

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

Обычно молярная концентрация характеризуется количеством вещества в 1 дм<sup>3</sup> (1л), а не в 1м<sup>3</sup>. В этом случае соотношение имеет вид:

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

Иногда используют также понятие эквивалентной электропроводимости  $\lambda$ , которая получается, если в формуле  $\lambda_m = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}$  вместо молярной концентрации использовать концентрацию, называемую молярной концентрацией эквивалента (нормальность).

Эквивалентную электропроводимость обычно измеряют в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$ , используют также единицы  $\text{См}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$  и  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}$ .

Молярная электропроводимость равна произведению эквивалентной электропроводимости на число эквивалентов в одном моле вещества.



Молярную электрическую проводимость, как и удельную, можно рассчитать теоретически:

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для слабых электролитов}$$

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

$$\kappa = F \cdot C \cdot f_a \cdot (\omega_A + \omega_K) - \text{для сильных электролитов}$$

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

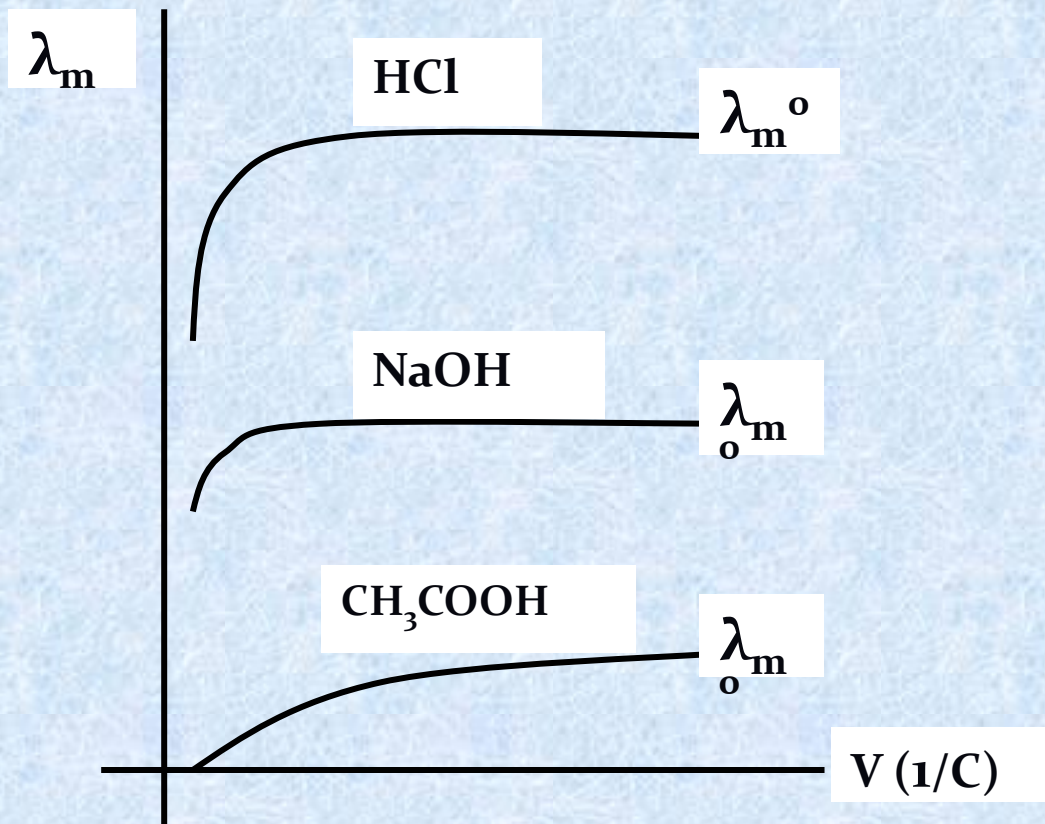
Значение молярной электрической проводимости при бесконечном разведении называется предельной молярной электрической проводимостью и обозначается  $\lambda_m^0$ .

В предельно разбавленном растворе слабые электролиты полностью распадаются на ионы ( $\alpha = 1$ ), а в растворе сильного электролита отсутствует межионное взаимодействие ( $f_a \approx 1$ ),



абсолютная скорость движения ионов достигает предельных значений, поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной.

## Зависимость молярной электрической проводимости растворов электролитов от разведения



Для *слабых* электролитов:

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

Для *сильных* электролитов:

$\uparrow V$ ,  $\downarrow$  сила межиионного вз-я,  $\uparrow f_a$ ,  $\uparrow \lambda_m$ ;  
 $\lambda_m^0$  – полное отсутствие межиионного вз-я  
( $f_a = 1$ )

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении  $\lambda_m$  всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости  $\lambda_m^0$ . Отношение этих величин, т.е.  $\lambda_m/\lambda_m^0$  характеризует:

**а)** для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора, т.е.  $\lambda_m/\lambda_m^0 = \alpha$  (соотношение Аррениуса)

**б)** для сильного электролита – коэффициент активности ( $f_a$ ) при данной концентрации, т.е.  $\lambda_m/\lambda_m^0 = f_a$

Если при бесконечном разбавлении растворов слабых электролитов  $\alpha \approx 1$ , а растворов сильных электролитов  $f_a \approx 1$ , то для растворов сильных и слабых электролитов при бесконечно разведении их растворов молярная электропроводимость электролитов зависит только от абсолютных скоростей движения ионов к электродам.



$$\lambda_m^0 = F (\omega_A + \omega_K) \quad (1)$$

Так как  $U = F \cdot \omega$ , то:

$$\lambda_m^0 = U_K + U_A \quad (2)$$

Из последнего уравнения следует, что сумма подвижностей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости при бесконечном разведении.

Часто подвижность катиона  $U_K$  обозначают  $\lambda_K^0$  и называют предельной проводимостью катиона, а подвижность аниона  $U_A$  обозначают  $\lambda_A^0$ . Тогда уравнение (2) имеет следующий вид:

$$\lambda_m^0 = \lambda_K^0 + \lambda_A^0 \quad (3)$$

Отсюда следует, что сумма предельных проводимостей катиона и аниона равна молярной электрической проводимости электролита при бесконечном разведении.

Например, предельная молярная электрическая проводимость уксусной кислоты будет равна:

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

Уравнения (1), (2) и (3) выражают закон о независимом движении ионов в бесконечно разбавленных растворах электролитов (закон Кольрауша).

Кроме предельной подвижности иона часто пользуются понятием числа переноса. Числом переноса данного иона называется доля тока, переносимая этим ионом в растворе. В случае бинарного электролита имеем:

$$t_K = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_A}; \quad t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A}$$

где  $\lambda_K$  и  $\lambda_A$  - молярные электропроводимости катиона и аниона при данном разбавлении раствора.

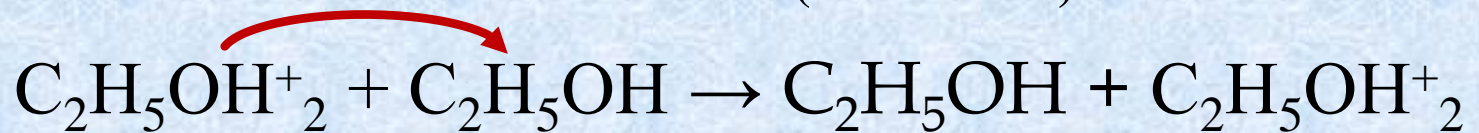
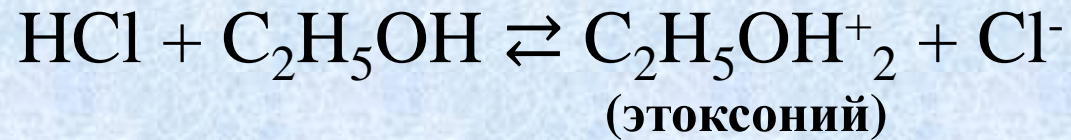
Для бесконечно разбавленного раствора получаем предельные числа переноса для бинарного электролита:

$$t_K = \lambda^\circ_K / \lambda^\circ \quad t_A = \lambda^\circ_A / \lambda^\circ$$

Следовательно, определяя  $\lambda^\circ$  сильных электролитов и зная числа переноса ионов, можно найти  $\lambda^\circ_K$  и  $\lambda^\circ_A$  для различных ионов.

В неводных растворах подвижность ионов а, следовательно, и электропроводимости, во многих случаях меньше, чем в водных. Например, аномально высокая подвижность иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  (меньшая, чем в водных растворах) сохраняется только в метиловом и этиловом спиртах. Относительно высокая электропроводимость хлористого водорода в спиртовых растворах обусловлена сходным строением молекул воды и спирта и значительным сродством этих молекул к протону.



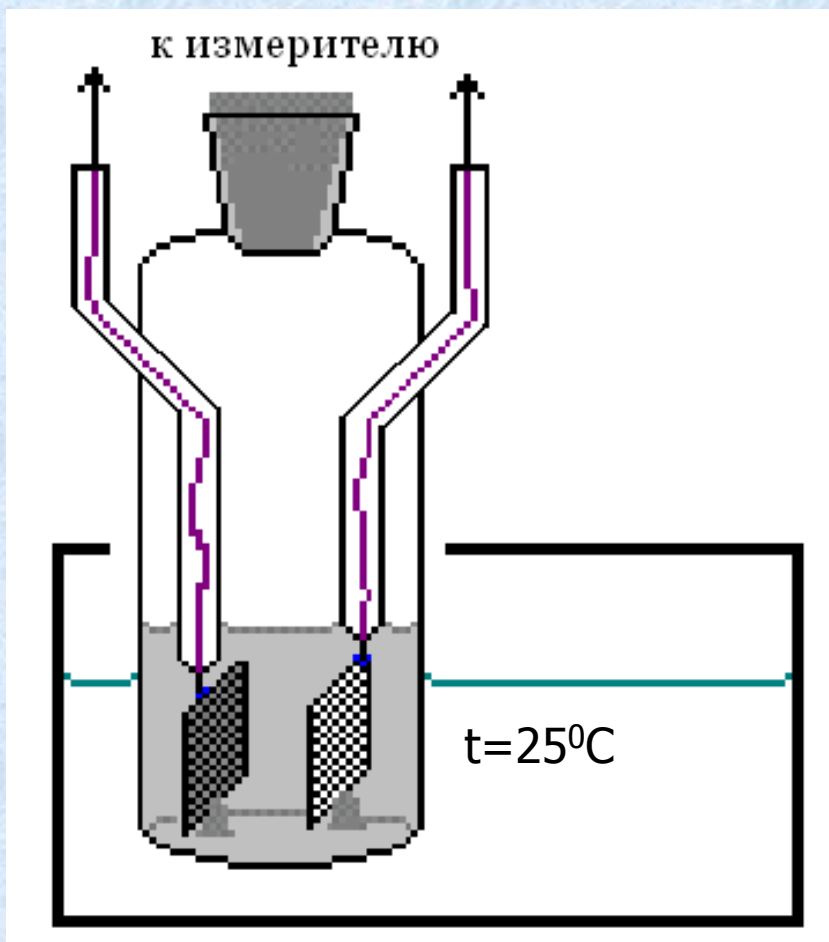


Было показано, что произведение подвижности, а следовательно и электропроводимости, на вязкость не зависит от типа растворителя и является величиной постоянной (если радиус иона тоже остается постоянным):

$$U^0 \cdot \eta^0 = \text{const} \text{ и } \lambda^0 \cdot \eta^0 = \text{const}$$

Это равенство называется правилом Вальдена (1906)

**Использование  
кондуктометрических  
измерений в физико-  
химических и медико-  
биологических  
исследованиях**



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



***При помощи кондуктометрии можно определить:***

- **Ионное произведение воды**
- **pH раствора**
- **Константу и степень диссоциации слабого электролита**
- **Коэффициент электр. проводимости р-ра сильного электролита**
- **Растворимость и константу растворимости труднорастворимых веществ**
- **Концентрацию слабых кислот и оснований; окрашенных растворов или растворов с осадком (мутных растворов)**

## Физико-химические исследования:

### Определение $\alpha$ и $K_d$ слабого электролита

$\kappa$  определяется экспериментально (кондуктометр)

$$\kappa = F \cdot C \cdot \alpha (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (1)$$

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

$$\lambda_m = F \cdot \alpha \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (2)$$

$$\lambda_m^0 = F \cdot (\omega_{\kappa} + \omega_{\alpha}) \quad (3)$$

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

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

## Определение *коэффициента электрической проводимости сильного электролита* ( $f_a$ )

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

$$\frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^0 + \lambda_A^0} = f_a$$

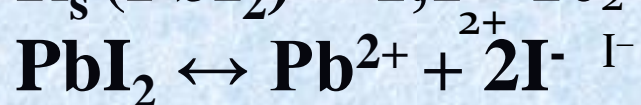
$\lambda_K, \lambda_A$  – электропроводимости катиона и аниона при данном разведении

$\lambda_K^0, \lambda_A^0$  – электропроводимости катиона и аниона при бесконечном разведении



## Определение *растворимости и константы растворимости труднорастворимых веществ*

$$K_s (\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$



$$K_s (\text{PbI}_2) = a_{\text{pb}} \cdot a$$

В сильно разбавленном растворе  $f_a \rightarrow 1$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = S \text{ моль/дм}^3, \quad C(\text{I}^-) = 2S \text{ моль/дм}^3$$

$$K_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{I}^-) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3,$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$\alpha = S (\lambda_k^0 + \lambda_A^0) \cdot 10^3$$

$$S = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{\lambda_k^0 + \lambda_A^0}$$

$\lambda_k^0, \lambda_A^0$  - табл. данные

При определении  $\alpha$  сильно разбавленных р-ров необходимо учитывать  $\alpha(\text{H}_2\text{O})$

$$\alpha = \alpha(\text{p-ра}) - \alpha(\text{H}_2\text{O})$$

$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$$

# Кондуктометрическое титрование

$$U(\text{OH}^-) \approx 199,2 \cdot 10^{-4}$$

$$U(\text{H}^+) \approx 349,8 \cdot 10^{-4}$$

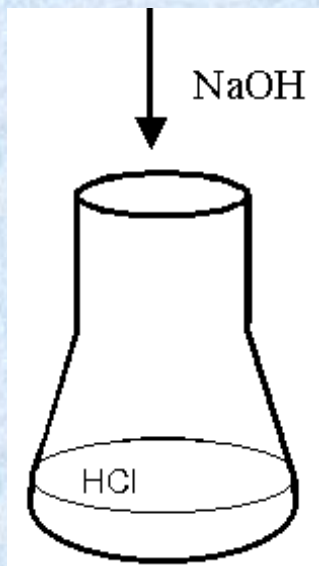
## ВЫСОКОПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ



## МАЛОПОДВИЖНЫЕ ИОНЫ

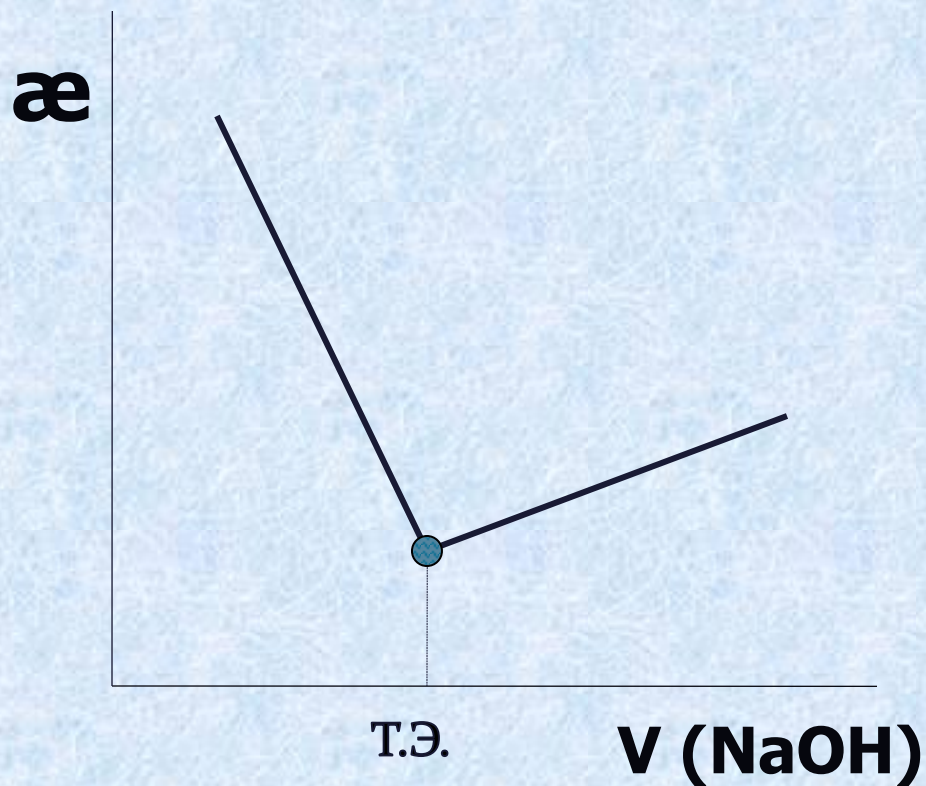
$$U(\text{Na}^+) = 50,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}$$

$$U(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4}$$

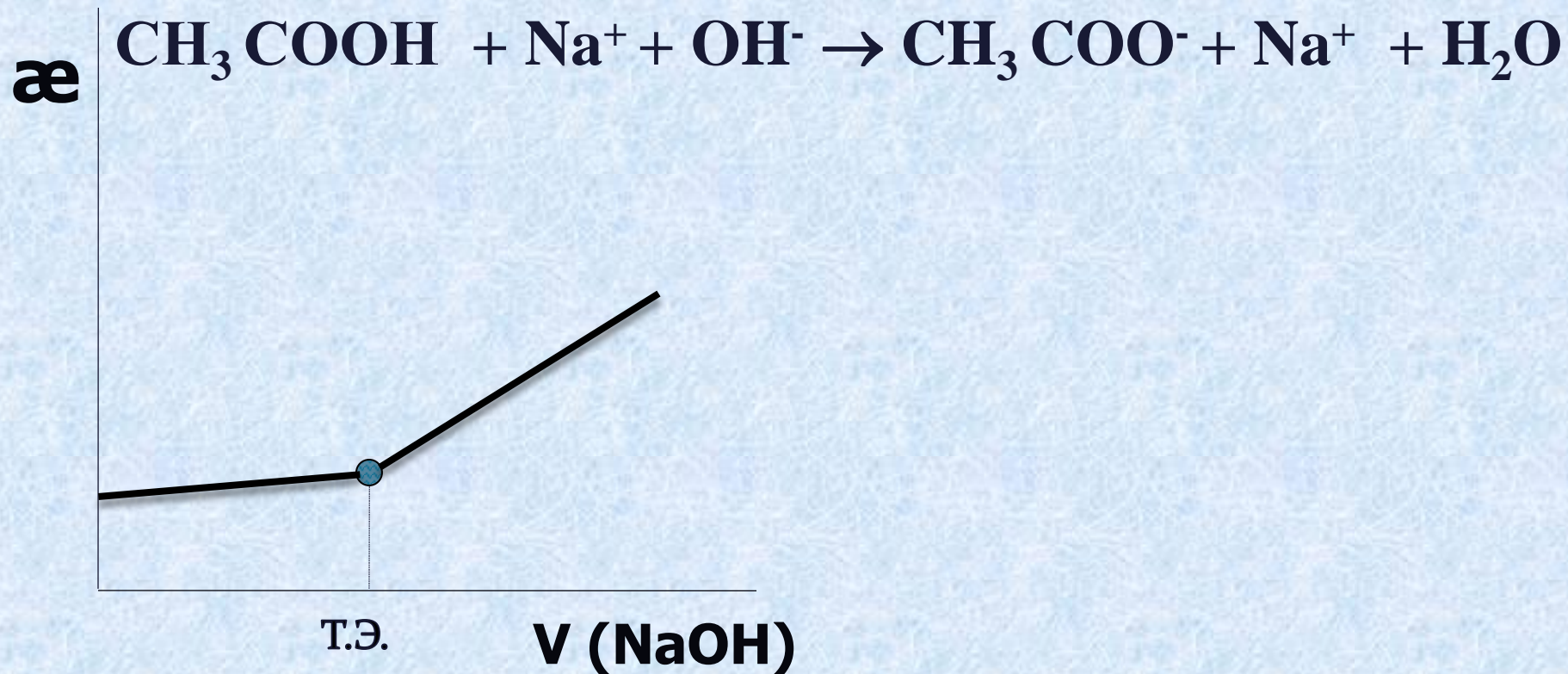




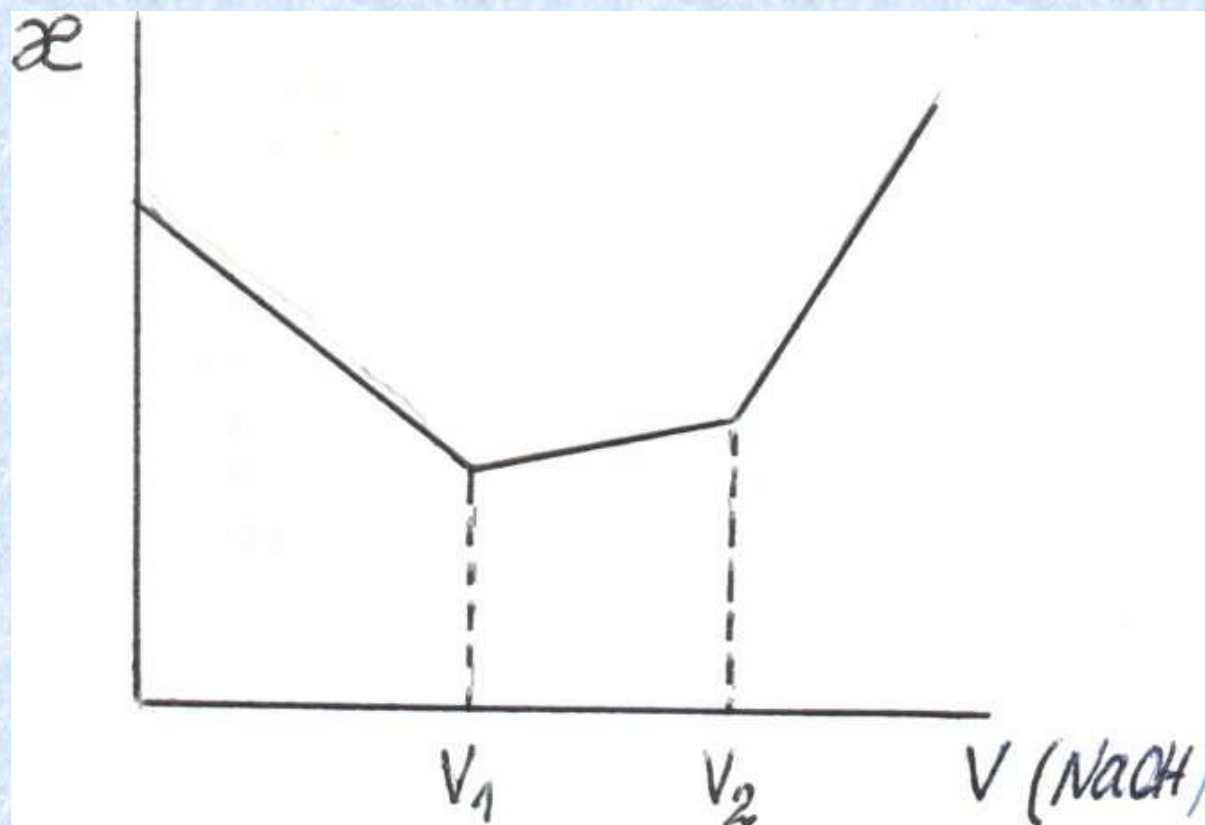
# Кривая титрования *сильной* кислоты щелочью



# Кривая титрования слабой кислоты щелочью



# Кривые титрования смеси уксусной и соляной кислот



## Медико-биологические исследования:

### *1. Изучение кинетики ферментативной активности*

**ЖИРЫ**  $\xrightarrow{\text{липаза}}$  жирные кислоты + глицерин

**АЦЕТИЛХОЛИН**  $\xrightarrow{\text{ацетилхолинэстераза}}$  холин +  $\text{CH}_3\text{COOH}$

В обоих случаях наблюдается увеличение удельной электропроводимости **æ**



## ***2. Определение содержания электролитов:***

❖ **в биологических объектах:**

- **плазме и сыворотке крови,**
- **желудочном соке,**
- **тканевой жидкости и др.,**

❖ **а также в водах минеральных источников и в продуктах питания.**

***3. Измерение сопротивления лежит в основе **реографии** – метода , позволяющего определить кровенаполнение органов и перераспределение крови между органами.***

## **4. При изучении действия повреждающих факторов.**

**Вследствие тепловых и химических ожогов, механических травм, действия жёсткого электромагнитного излучения электрическая проводимость повреждённых тканей увеличивается из-за нарушения проницаемости, а в некоторых случаях и целостности мембран.**

**При воспалительных процессах сначала наблюдается понижение электрической проводимости, что объясняется переходом части межклеточной жидкости внутрь клеток, а затем – повышение, что, как и в случае действия повреждающих факторов, объясняется нарушением проницаемости мембран.**

## ***5. При анализе и контроле качества лекарственных препаратов:***

- **слабых кислот и веществ кислотного характера – фенобарбитала, сульфадимезина, тимола;**
- **слабых оснований – кофеина, амидопирина; солей слабых оснований – дибазола, папаверина и др.**

## ***6. В санитарно – гигиенических лабораториях :***

- **для контроля процесса очистки и качества ВОДЫ**
- **для определения содержания вредных примесей:**
  - **в воздухе,**
  - **воде,**
  - **пищевых продуктах...**