

Valamely anyag elektromosságot vezető képességét a fajlagos ellenállás (ϱ), mint anyagállandó jellemzi. Hasábalakú, l cm hosszúságú, q cm² keresztmetszet területű vezető ellenállása (R) egyenesen arányos a hosszúsággal és fordítva arányos a keresztmetszet területével:

$$R = \varrho \frac{l}{q}.$$

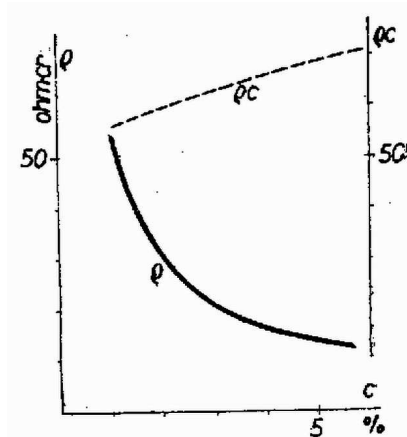
A ϱ anyagállandó a fajlagos ellenállás, megadja, hogy 1 cm-es hosszúságú és 1 cm²-es alapterület mellett, vagyis 1 cm³-kocka esetében hány ohm az illető anyag elektromos ellenállása. ϱ mértékegysége ohm · cm²/cm, rövidebben ohm · cm.¹

A fajlagos ellenállás számértéke igen tág határok között mozog. A legjobb szigetelőanyagoknál 10¹⁸ – 10²⁰-as értéket is elér. Közöséges hőmérsékletű fémek fajlagos ellenállása 10⁻⁸ – 10⁻⁴ ohm · cm között van. Szilárd és folyékony vegyületek esetében 10⁶ – 10⁹ ohm · cm közötti értékek észlelhetők. Amint ismeretes, az elektrolitek (sók, savak, bázisok vizes oldatai) elég jól vezetik az elektromos áramot, fajlagos ellenállásuk 1 és 1000 ohm · cm között szokott lenni, ha az oldatok elérik az 1%-os töménységet. Ennek oka, hogy az elektrolitek vizes oldataiban ionok (elektromos töltésű atomok vagy gyökök) úszkálnak, és közvetítik az áram vezetését.

Az elektrolit-oldatok áramvezetését vizsgálva a legelső kérdés, hogyan függ az oldat fajlagos ellenállása az oldat töménységétől? A fajlagos ellenállás egyrészt a töltéshordozó ionok sűrűségétől, másrészt adott feszültség melletti mozgási sebességüktől (mozgékonyaságuktól) függ, ezekkel fordítva arányos. De az elméleti megfontolások előtt lássuk a kísérleti tényeket. Az ebből a tárgykörből kiírt pályázatra beküldött dolgozatok egyikében, Náray-Szabó Gábor és Varsányi István dolgozatában található az 1. táblázatunkban szereplő adatok. Az 1. rovat a nátriumklorid oldat százalékos töménységét, a 2. rovat az oldat ohm · cm-ben kifejezett fajlagos ellenállását adja meg, ugyancsak ezt tünteti fel az 1. ábra folytonos vonala.

1. táblázat

1.	2.	3.
$c\%$	ϱ ohm · cm	ϱc
1,17	48,8	57
2,34	26,4	61,8
3,51	18,16	63,5
4,68	14,54	68
5,85	12,23	71,5



1. ábra

Azonnal látható; hogy nagyobb töménység mellett kisebb a fajlagos ellenállás. Ez várható is, hiszen töményebb oldatban nagyobb az ionok sűrűsége, és emiatt ugyanilyen arányban csökkennie kell a fajlagos ellenállásnak. Fordított arányosságot, a grafikus ábrában hiperbolát várunk. Ez első látásra teljesül is, de ránézésre nehéz megállapítani, vajon a görbe tényleg hiperbola-e. Ezért 1. táblázatunk 3. oszlopában és az 1. ábra szaggatott vonalával feltüntetjük a ϱc szorzatot; ha a fajlagos ellenállás tényleg fordítva arányos az oldat töménységével, akkor állandó értéket kell kapnunk. A valóság az, hogy a szorzat nem konstans, a fordított arányosság csak durva közelítéssel valósul meg.

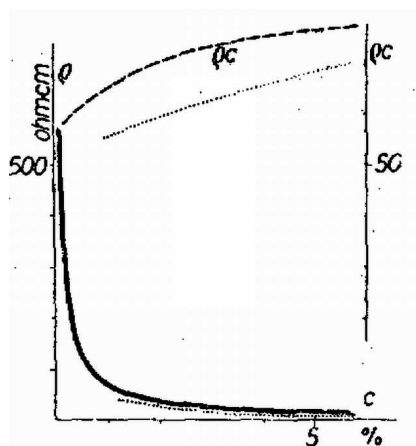
Hogy tisztábban lássunk, vizsgáljuk meg a 2. táblázatban és 2. ábrában a nátriumklorid oldatokra vonatkozó hiteles adatokat Kohlrausch és Malthy 1899-ből származó mérései alapján. (A pontozott vonal Náray-Szabó és Varsányi észleléseit tünteti fel.) Látható, hogy kis töménységeknél, kb. 0,1% alatt nagyjában teljesül a fordított arányosság, de nagyobb töménységeknél semmiképpen sem. A töményebb oldatok mindig rosszabbul vezetnek, mint ahogyan

¹Használatos még a fajlagos ellenállás ohm · mm²/m egysége is, például tankönyvünkben.

az a fordított arányosság alapján várható volna, mert ϱc szorzat folyamatosan növekszik. Az egészen híg oldatokra vonatkozó 2. a. ábránk mutatja, hogy ekkor a fordított arányosság milyen jól teljesül.

2. táblázat

1. $c\%$	2. ϱ ohm · cm	3. ϱc	4. ϱ elméleti ohm · cm
0,001	54000	54	53400
0,0025	21800	54,5	21500
0,005	11020	55,1	10820
0,01	5540	55,4	5460
0,05	1140	57	1132
0,1	580	58	582
0,25	244	61	248
0,5	125	62,5	135
1	66	66	66
2,5	29,0	72,5	38,4
5	15,4	77,0	28,7
10	8,7	87,0	
25	4,9	123	

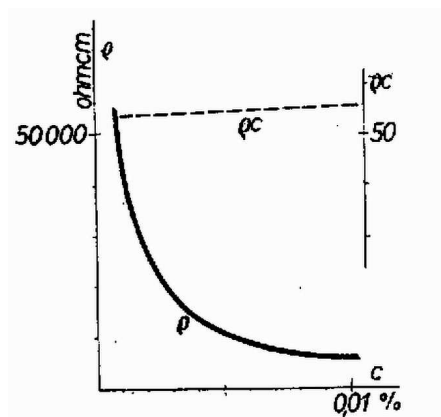


2. ábra

Mi lehet a fordított arányosságtól való eltérés oka? Ezt Debye és munkatársai 1923-ban derítették ki. Sók oldatában (például az általuk vizsgált nátriumklorid oldatban) a feloldott anyag teljes mennyisége áramvezetésben közreműködő ionok alakjában van jelen, amelyek mindegyike részt vesz az áram vezetésében. Ebből a fajlagos ellenállás számára a töménységgel való szigorú fordított arányosság következne. Azonban változik az ionok mozgékonyasága. Ennek oka az ionok közötti elektrosztatikus vonzóerő. Az ellenkező töltésű, egymással összekevert ionok kölcsönös elektrosztatikus erejéből egy akadályozó erő származik, amely annál inkább zavarja az ionok mozgását, minél töményebb az oldat. A Debye által talált összefüggés így adja meg a fajlagos ellenállásnak a töménységtől való függését:

$$\varrho = \frac{A}{c(1 - B\sqrt{c})}.$$

A és B az illető elektrolitra jellemző állandók, szerepelnek bennük az ionok vegyértékei, rádiuszai, súrlódási együtthatói, a hőmérséklet, az oldószer dielektromos állandója. Nátriumklorid esetében; eddig használt egységeink mellett $A = 53$, $B = 0,282$. Az is látható, hogy kis töménység esetében az összefüggés közeledik a tiszta fordított arányossághoz. Híg oldatoknál az elmélet a tapasztalattal jól megegyező eredményeket ad, de töményebb oldatoknál nagy az eltérés (2. táblázat 4. oszlopa). Ennek az az oka, hogy az elméleti képlet levezetése csak elhanyagolásokkal volt lehetséges.

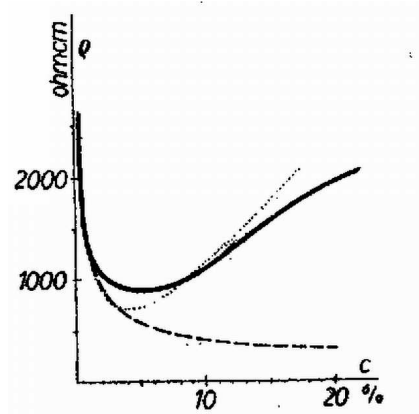


2. a. ábra

Amit most láttunk, az minden só oldatára érvényes, tekintet nélkül arra, hogy a kérdéses só erős vagy gyenge savból, illetve bázisból származik-e. Mindezek a sók kristályos alakjukban ionokból épülnek fel, amelyek oldódás után szabadon úsznak a vízben, és létrejön a nátriumklorid esetében megismert jelenség. De találunk az elektrolitek között másként viselkedőket is. Nézzük meg az idézett pályázatra benyújtott dolgozatok egyikében Nagy Dénes Lajos és Szegi András méréseit ammóniumhidroxid oldatokra vonatkozóan (3. táblázat és 3. ábra). Itt már nyoma sincs a fordított arányosságnak, ρ görbéje minimumon fut át, ρc rendkívül emelkedik; azonkívül a fajlagos ellenállások sokkal nagyobbak, mint a sók esetében.

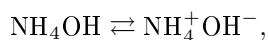
3. táblázat

1. $c\%$	2. ρ ohm · cm	3. ρc
0,531	1760	936
1,062	1540	1635
2,125	882	1860
4,25	645	2740
8,5	975	8280
17	2000	34000



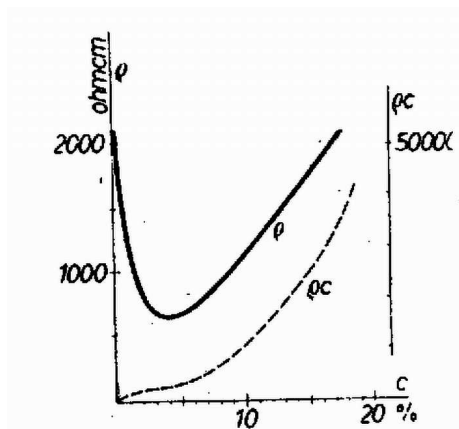
3. ábra

Ugyanezt látjuk Kohlrausch 1876-ból származó, ammóniumhidroxidra vonatkozó észleléseinél (4. táblázat 1 és 2. rovat, a 4. ábra folytonos vonala; a pontozott vonal Nagy Dénes Lajos és Szegi András adatait mutatja). Itt egészen más a kísérleti eredmény, mint nátriumklorid esetében, és a fordított arányosság teljes hiánya más megokolást kíván. Már 1887-ben Arrhenius és 1888-ban Ostwald megadták a jelenség magyarázatát. Az ammóniumhidroxid oldatban túlnyomórészt NH_4OH molekulák vannak jelen, ezek semlegesek, nem működnek közre az áramvezetésben. Az ammóniumhidroxid molekulák kis része szétesik ammónium- és hidroxid-ionokra:



4. táblázat

1. $c\%$	2. ϱ ohm · cm	3. ϱc	4. ϱ elméleti ohm · cm
0,00025	115600	0,299	107200
0,0005	72000	0,223	71800
0,001	47500	0,166	48200
0,005	19380	0,0906	17700
0,01	13700	0,0638	12500
0,05	5800	0,0285	5600
0,1	3956	0,0202	3960
0,25	2484	0,0128	2508
0,5	1834	0,00905	1670
1	1372	0,00638	1255
2,5	1009	0,00405	792
5	915	0,00285	562
7,5	955	0,00233	460
10	1115	0,00202	395
15	1616	0,00165	324
20	1950	0,00143	307



4. ábra

ezek a töltött ionok közvetítik azután az áramvezetést. Az ionokra történő szétesés igen kis mértékű, és függ az oldat töménységétől. Ostwald a termodinamikán alapuló tömeghatás törvényével megmutatta, hogy a disszociáció foka (a a disszociált molekulák törtrésze) a töménység következő függvénye:

$$a = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 2Kc}}{c}.$$

Itt K a vegyületre jellemző állandó, ammóniumhidroxid esetében $K = 2 \cdot 10^{-5}$. 4. táblázatunk 3. oszlopa feltünteti a disszociáció fokokat. Látható, hogy például 1%-os ammóniumhidroxid oldatban a molekuláknak csak 0,638%-a esik szét ionokra, így az oldat áramvezetés szempontjából olyan, mintha 0,00638%-os volna. Érthető, miért nagyobb az ammóniumhidroxid oldatok fajlagos ellenállása, mint a hasonló töménységű sóoldatoké. Töményebb oldatokban több az ammóniumhidroxid molekula, de kis hányaduk esik szét ionokra, és ezért rossz az áramvezetés. Nagyon híg oldatokban előrehaladottabb a disszociáció, de az összes molekulák száma kevesebb. A fajlagos ellenállás Arrhenius és Ostwald szerint a töménység ilyen függvénye:

$$\varrho = \frac{A}{-K + \sqrt{K^2 + 2Kc}}.$$

Itt K és A az anyagra jellemző állandók, ammóniumhidroxid esetében $A = 8$ és $K = 2 \cdot 10^{-5}$. 4. táblázatunk 4. oszlopa és 4. ábránk szaggatott vonala ezeket az elméletileg számított fajlagos ellenállásokat tünteti fel. A megegyezés híg oldatoknál, 1% alatt jó. Töményebb oldatoknál a fajlagos ellenállás a tapasztalat szerint újra emelkedik, mert itt is az elektrosztatikus erőhatás lép fel, amelyet sóoldatok esetében már megismertünk.

Az ammóniumhidroxidhoz hasonló viselkedést tapasztalunk a gyenge savak és gyenge bázisok oldatainál, az úgynevezett gyenge elektroliteknél. Annak idején a kémikusok és fizikusok először a gyenge elektrolitek viselkedését magyarázták meg a fenti módon, és ugyanilyen alapon akarták megokolni az erős elektrolitek, a sóoldatok viselkedését is, ami természetesen nem sikerült. Végül is, majdnem fél évszázad múltán Debye adta meg ezek számára a helyes magyarázatot. Végül meg kell jegyeznünk, hogy az erős savak, köztük a kétbázisú savak bizonyos szempontból átmeneti helyet foglalnak el a két csoport között. Az elméleti számítások különben is csak híg oldatokra vonatkoznak.