

Министерство образования Российской Федерации  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

---

**Растворы электролитов.  
Электрическая проводимость  
растворов электролитов**

---

---

Методическое пособие

Томск 2003

УДК 541.1

Растворы электролитов. Электрическая проводимость растворов электролитов. Методическое пособие. В. Е. Катюхин. Томск; ИПФ ТПУ, 2003. 28 с

В методическом пособии изложены основные понятия и положения теории электрической проводимости растворов электролитов. Приводится описание лабораторных работ по кондуктометрическому определению основных характеристик растворов слабых электролитов. Пособие предназначено для преподавателей и студентов химических специальностей ВУЗов, а также может быть полезным для преподавателей химических колледжей.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии ХТФ ТПУ 14 октября 2002 г.

Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

### **Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Термический анализ**

Методическое пособие

Автор: Катюхин Владимир Евгеньевич

Рецензент: доц., к.х.н. Колпаков В. А.

Оригинал-макет: Кабакаев А. С.

© Катюхин В. Е., 2003

© Томский политехнический университет, 2003

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Различают две основные группы проводников электрического тока: проводники первого рода, электрическая проводимость которых обусловлена электронами; проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью. К ним относятся электролиты. Таким образом, электролиты — это вещества, обладающие ионной проводимостью.

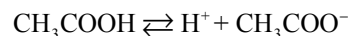
Согласно теории Аррениуса электролиты при растворении распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы.

Причина процесса диссоциации заключается во взаимодействии молекул растворяемого вещества и растворителя. Появляющиеся в результате этого процесса ионы оказываются связанными с молекулами растворителя. Получающиеся соединения ионов и молекул растворителя называются сольватами ионов, в частном случае — гидратами ионов, когда растворителем является вода.

Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью или частично. Для характеристики полноты диссоциации электролита Аррениус ввел понятие степени диссоциации ( $\alpha$ ): отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к первоначальному числу его молекул в растворе. По этому признаку все электролиты условно разделяют на сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты в растворах диссоциируют практически нацело ( $\alpha \approx 1$ ). Слабые электролиты диссоциируют частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. В отдельных учебниках по физической химии выделяется группа средних электролитов. Но четкие критерии такого деления до настоящего момента не приняты. К сильным электролитам относятся вещества, у которых межчастичные связи преимущественно электростатические, а слабые электролиты — это вещества с преимущественно ковалентными связями (ряд органических веществ, минеральных кислот и оснований). Степень диссоциации электролита в растворе зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и присутствия посторонних электролитов.

## КОНСТАНТА И СТЕПЕНЬ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между ионами и молекулами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации типичного слабого электролита уксусной кислоты



константа равновесия, выраженная через молярные концентрации реагентов ( $C_i$ ) имеет вид:

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (1)$$

Константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита называется константой диссоциации ( $K$ ). Величина  $K$  зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая константа диссоциации, выраженная через активность ионов и молекул, не зависит от концентрации. Вычисленная практическая константа диссоциации ( $K$ ) может изменяться с изменением концентрации. Поэтому, для сравнения ее значения со справочным при заданной температуре, рассчитанные для разных концентраций значения  $K$  усредняются.

Константа диссоциации характеризует способность данного электролита распадаться на ионы в растворе. Чем больше  $K$ , тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

Получим в наиболее общем виде выражение для константы диссоциации слабого электролита ( $M_{z^+}A_{z^-}$ ) через его начальную концентрацию ( $C$ ) и степень диссоциации ( $\alpha$ ), исходя из следующей схемы диссоциации, соответствующей суммарному равновесию:



Константа диссоциации этого суммарного процесса равна :

$$K = \frac{a_{M_{z^+}}^{v_+} \cdot a_{A_{z^-}}^{v_-}}{a_{M_{z^+}A_{z^-}}}, \quad (3)$$

где  $a_i$  — равновесные активности компонентов. Выразим их через соответствующие коэффициенты активности ( $\gamma_i$ ):

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....</b>  | <b>3</b>  |
| Электролиты. Растворы электролитов .....  | 3         |
| Константа и степень диссоциации слабого электролита .....                                   | 4         |
| Электрическая проводимость растворов электролитов .....                                     | 7         |
| <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>  | <b>16</b> |
| Контрольные вопросы .....   | 16        |
| Определение постоянной сосуда ( $\varphi$ ) .....   | 16        |
| Работа №1. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита .....            | 17        |
| Работа 2. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли ..... | 19        |
| Работа 3. Определение степени загрязненности образцов воды .....                            | 22        |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>  | <b>23</b> |

$$a_{M_{z^+}} = C_{M_{z^+}} \gamma_{M_{z^+}}; a_{A_{z^-}} = C_{A_{z^-}} \gamma_{A_{z^-}}; a_{M_{z^+}A_{z^-}} = C\gamma.$$

Для разбавленных растворов ( $C \rightarrow 0$ ),  $\gamma_i \rightarrow 1$ , (4)

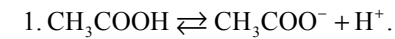
тогда  $a_i = C_i$ , где  $C_i$  — равновесные концентрации компонентов. В этом случае для начальной молярной концентрации электролита  $C_M$  (моль дм<sup>-3</sup>) равновесные концентрации компонентов с учетом степени диссоциации будут равны:

$$C_+ = C_M \nu_+ \alpha; C_- = C_M \nu_- \alpha; C_{MA} = C_M - C_M \alpha = C_M (1 - \alpha).$$

С учетом вышесказанного из (3) получим:

$$K = \frac{(C_M \alpha \nu_+)^{\nu_+} (C_M \alpha \nu_-)^{\nu_-}}{C_M (1 - \alpha)} = \frac{C_M^{\nu_+ + \nu_- - 1} \alpha^{\nu_+ \nu_-}}{(1 - \alpha)}. \quad (5)$$

Приведем примеры.



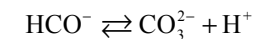
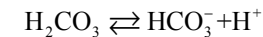
$$\nu_+ = \nu_- = 1; \nu = 2.$$

$$K = \frac{C_M \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (6)$$

Это уравнение для константы диссоциации выражает закон разведения Оствальда.

1. Слабые электролиты, для которых  $\nu > 2$ , в меньшей степени отвечают условию (4) вследствие возрастания сил ионного взаимодействия, кроме того, в этих случаях процесс диссоциации может протекать в несколько стадий, каждая из которых имеет свое значение  $K$ .

Например, угольная кислота диссоциирует в две ступени:



Константа диссоциации (равновесия)

$$\text{по 1-ой ступени — } K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

$$\text{по 2-ой ступени — } K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}}$$

Суммарному равновесию  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$  соответствует константа

$$\text{диссоциации } K = \frac{C_{\text{H}^+}^2 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}.$$

При этом выполняется соотношение

$$K = K_1 K_2$$

и, как правило,  $K_1 > K_2$ .

Из (5) константа диссоциации для этого типа электролитов

$$(v_+ = 2, v_- = 1, v = 3) \text{ рассчитывается по уравнению } K = \frac{4C_M^2 \alpha^3}{1 - \alpha}.$$

Расчет константы диссоциации электролитов, для которых  $v > 3$ , из кондуктометрических измерений, по причинам, изложенным выше, приведет к значительным ошибкам, поэтому проводить его в этом случае, на наш взгляд, нецелесообразно.

Решая уравнение (6) относительно  $\alpha$ , получим:

$$\alpha = \frac{K(\sqrt{1 + 4C_M / K} - 1)}{2C_M} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет рассчитывать степень диссоциации ( $\alpha$ ) по известному значению константы диссоциации слабого электролита для различных концентраций. Для малых значений  $\alpha$ , когда  $(1 - \alpha) \approx 1$ , уравнение

$$(6) \text{ принимает вид } K \cong \alpha^2 C_M, \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

То есть степень диссоциации уменьшается при возрастании концентрации раствора слабого электролита. Объясняется это тем, что разбавление раствора не препятствует прямому процессу в равновесии (распаду молекул), но затрудняет обратный процесс образования молекул из ионов при их столкновении. Значения констант диссоциации электролитов приводятся в справочниках. Например, для уксусной кислоты при 298К  $K = 1.75 \cdot 10^{-5}$ . Для процесса диссоциации воды  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш.шк., 1988, – с.235–242, 247–248.
2. Краснов К.С.. Физическая химия. В 2 кн. Кн.2. Электрохимия. Кинетика и катализ. – М.: Высш.шк., 1995, – с.49–93.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1972 — с. 429–433, 456–466.
4. Краткий справочник физико–химических величин. Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. – Л.: Химия, 1978. — с. 182 – 198.
5. Мищенко К.П. и др. Практические работы по физической химии. Л.: Химия, 1978. – с. 182 – 198.
6. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. М.: Высш. шк., 1974. — с.268–286.

**Таблица 2.** Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимой соли

| № | Электролит:  | Температура опыта: |  |  |  |  |                                   |
|---|--------------|--------------------|--|--|--|--|-----------------------------------|
|   |              | $L, \text{См}$     | $\kappa, \text{См} \cdot \text{См}^{-1}$ | $\kappa_{\text{соли}} = \kappa_{\text{р}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \text{См} \cdot \text{См}^{-1}$ | $\lambda_{\infty}, \text{См}^2 \cdot \text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$ | Растворимость, $\text{С}_2, \text{моль дм}^{-3}$ | Произведение растворимости, $K_S$ |
|   | Вода         |                    |  |  | —  | —  | —                                 |
|   | Раствор соли |                    |  |  |  |  |                                   |

### РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОБРАЗЦОВ ВОДЫ

#### Цель работы

Исследовать кондуктометрическим методом степень загрязненности образцов воды посторонними электролитами.

#### Задачи работы

1. Измерить электропроводность всех предложенных образцов воды;
2. рассчитать значение удельной электрической проводимости исследуемых образцов воды.

#### Методика выполнения работы

Измерить электропроводность всех предложенных образцов воды.

Эксперимент проводить аналогично работе 1.

Рассчитать значения удельной электрической проводимости исследуемых образцов воды.

Результаты занести в таблицу:

**Таблица 3.** Результаты анализа проб воды

| Тип воды | $L, \text{См}$ | $\kappa, \text{См см}^{-1}$ |
|----------|----------------|-----------------------------|
|          |                |                             |
|          |                |                             |
|          |                |                             |

Сделать вывод об относительной степени чистоты образцов воды, расположив их в ряд по мере уменьшения удельной электрической проводимости ( $\kappa$ ).

Концентрация воды ( $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в водных растворах остается практически постоянной, так как вода распадается на ионы очень слабо.

Из (8) получаем

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = K_W.$$

Величину  $K_W$  называют ионным произведением воды. В чистой воде при 25 °С

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ моль/л, поэтому } K_W = 10^{-14}.$$

При увеличении температуры  $K_W$  заметно растет, и при 100 °С достигает  $10^{-12}$ .

Температурная зависимость константы диссоциации выражается уравнением изобары реакции:

Эти уравнения выражают зависимость константы равновесия реакции от температуры и в дифференциальном виде записываются так:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Если тепловой эффект реакции положителен ( $\Delta H > 0$ ), то  $\frac{d \ln K}{dT} > 0$ .

Это значит, что с ростом температуры константа равновесия эндотермической реакции всегда увеличивается, следовательно, увеличивается

$\alpha$  — степень диссоциации электролитов. Если  $\Delta H < 0$ , то  $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ . В этом случае с ростом температуры константа диссоциации уменьшается, следовательно, уменьшается и  $\alpha$ .

### ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называется электрической проводимостью ( $L$ ). Это величина обратная сопротивлению ( $R$ ).

$$\text{Так как } R = \rho \frac{l}{S}, \text{ то } L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}, \quad (9)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом/м;  $S$  — площадь поперечного сечения, м<sup>2</sup>;  $l$  — длина проводника, м.

Различают удельную и молярную электрическую проводимость растворов электролитов.

### Удельная электрическая проводимость

Удельная электрическая проводимость раствора электролита ( $\kappa$ ) — это проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению ( $\rho$ ). Тогда из (9) получаем:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = L \cdot \varphi, \quad (10)$$

где  $\frac{l}{S} = \varphi$  — постоянная сосуда.

Следовательно, размерность величины удельной электрической проводимости [ $\kappa$ ] = Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> = См/м, где См — это обозначение единицы измерения электропроводности (Сименс).

В электрохимии часто пользуются традиционным определением удельной электрической проводимости: это проводимость объема, раствора расположенного между параллельными электродами, расстояние между которыми составляет 1 см, а площадь каждого из них равна 1 см<sup>2</sup>. При этом размерность [ $\kappa$ ] = Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Удельная электрическая проводимость электролитов определяется количеством и зарядом ионов, переносящих электричество, а также скоростью их движения в электрическом поле.

График зависимости  $\kappa$  от концентрации раствора для сильных электролитов представляет собой кривую с четко выраженным максимумом, а для слабых — этот максимум в значительной степени размыт и практически не проявляется (рис. 1).

В области малых концентраций растворов сильных и слабых электролитов рост электрической проводимости обусловлен увеличением количества ионов — переносчиков электричества. При увеличении концентрации растет плотность раствора, что снижает скорость движения

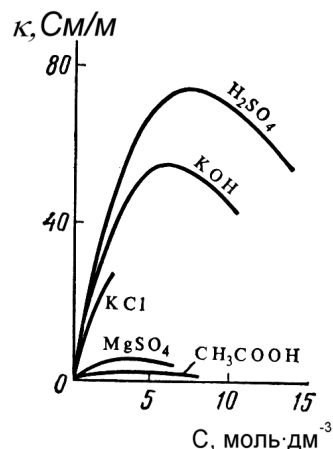


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации раствора

ионов в растворе.

Например:

1.  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-; \nu_+ = 1; \nu_- = 1; \nu = 2; K_s = C^2 1^1 1^1 = C^2$
2.  $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}; \nu_+ = 1; \nu_- = 1; \nu = 2; K_s = C^2 1^1 1^1 = C^2$
3.  $\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-; \nu_+ = 1; \nu_- = 2; \nu = 3; K_s = C^3 \cdot 1^2 = 4C^3$
4.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}; \nu_+ = 3; \nu_- = 2; \nu = 5. K_s = 108 C^5$

### Приборы и реактивы

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

1. центральный контроллер;
2. модуль «электрохимия» в комплекте с двумя стаканами (50 см<sup>3</sup>), двумя электродами в одной обойме для кондуктометрических измерений;
3. 0.01 М раствор KCl;
4. насыщенные растворы малорастворимых солей щелочноземельных элементов (CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaCO<sub>3</sub> и др.);
5. мерный цилиндр на 25 см<sup>3</sup>;
6. бидистиллированная вода;
7. лабораторная посуда.

### Порядок выполнения работы

Определяют константу прибора ( $\varphi$ ) по методике, описанной выше.

Затем определяют удельную электропроводность воды. Для этого 20 мл дважды перегнанной воды помещают в сосуд для кондуктометрических измерений. Измеряют электропроводность воды и рассчитывают ее удельную электропроводность ( $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ) по уравнению (10).

Измеряют электропроводность насыщенного раствора соли. Для этого раствор слегка взбалтывают; 20 мл мутного, но без осадка, раствора переносят в измерительный сосуд. Дождавшись осветления раствора, производят измерение его сопротивления. Рассчитывают удельную электропроводность соли по уравнению (10), растворимость соли по уравнению (30) и произведение растворимости (31, 32). Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу 2.

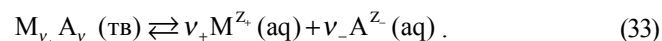
Полученный результат сопоставить со справочным значением произведения растворимости данной соли.



( $\kappa_{\text{раствора}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ), так как проводимости воды ( $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и раствора ( $\kappa_{\text{раствора}}$ ) в этом случае соизмеримы. Таким образом, определив величину  $\lambda_{\infty}$  и удельные электрические проводимости воды и раствора исследуемой соли, можно вычислить растворимость соли по уравнению:

$$C_{\text{H}} = \frac{1000 (\kappa_{\text{раствора}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{(\lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty})}, \text{ моль дм}^{-3}.$$

Зная растворимость соли, определяют ее произведение растворимости ( $K_{\text{S}}$ ), то есть константу равновесия гетерогенной реакции растворения малорастворимой соли:



Константа равновесия такой реакции, называемая произведением растворимости соли, равна:

$$K_{\text{S}} = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}, \quad (34)$$

где  $a_{+}$  и  $a_{-}$  — активности катиона и аниона в растворе. Если в растворе отсутствуют электролиты, содержащие ионы исследуемой соли и практически полностью отсутствуют другие электролиты, то, учитывая малую растворимость соли, можно перейти от активностей компонентов к их концентрациям. Тогда из уравнения (34) получаем:

$$K_{\text{S}} = C_{+}^{\nu_{+}} \cdot C_{-}^{\nu_{-}}.$$

Используя среднюю концентрацию ионов электролита  $C_{\pm} = (C_{+}^{\nu_{+}} \cdot C_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}$ , где  $\nu_{+} + \nu_{-} = \nu$ , получаем:  $K_{\text{S}} = (C_{+}^{\nu_{+}} \cdot C_{-}^{\nu_{-}}) = C_{\pm}^{\nu} = (C_{\text{M}} \cdot \nu_{\pm})^{\nu}$ , где  $C_{\text{M}}$  — молярная концентрация соли в исследуемом растворе (растворимость соли);  $\nu_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$  — среднее число ионов в растворе.

Следовательно,

$$K_{\text{S}} = C_{\text{M}}^{\nu} \cdot \nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}}. \quad (35)$$

Для расчета  $K_{\text{S}}$  по уравнению (35) необходимо перевести молярную концентрацию эквивалента соли ( $C_{\text{H}}$ ), полученную из уравнения (32), в молярную концентрацию соли ( $C_{\text{M}}$ ).

Таким образом, произведение растворимости малорастворимой соли определяется концентрацией насыщенного раствора этой соли и числом ее

ионов, при этом у слабых электролитов заметно снижается степень диссоциации, поэтому  $\kappa$  для слабых электролитов начинает уменьшаться в области значительно более разбавленных растворов и роста электропроводности практически не наблюдается, а максимум на кривой получается очень пологим.

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электропроводность на 2–2.5 % за счет понижения вязкости раствора и уплотнения гидратированных ионов, а для растворов слабых электролитов — за счет увеличения степени диссоциации в случае эндотермической реакции растворения электролита.

На величину удельной электрической проводимости, кроме перечисленных факторов, влияет валентность (заряд) иона, так как чем больше заряд иона, тем большее количество электричества он переносит. Так, двухвалентный анион отдает аноду два электрона, в то время как одновалентный — только один.

Давление не оказывает заметного влияния на удельную электрическую проводимость. Таким образом, удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов, но, как это следует из определения, она не относится к определенному количеству вещества (концентрация раствора между электродами находящимися на расстоянии 1 м не оговорена и может быть любой). В связи с этим в электрохимии введено понятие молярной электрической проводимости раствора электролита. В более ранних изданиях учебной литературы этот тип электрической проводимости называется эквивалентной.

### Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость ( $\lambda$ ) — это электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Эквивалентная электрическая проводимость относится к раствору, содержащему 1 моль-экв растворенного электролита. Однако в настоящее время не рекомендуется использовать этот термин. Вместо него применяется термин «молярная электрическая проводимость» с указанием той единицы электролита, к которой относится концентрация. Например,  $\lambda(\text{MgCl}_2) = 258 \text{ См см}^2 \text{ моль}^{-1}$ , но  $\lambda(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2) = 129 \text{ См см}^2 \text{ моль}^{-1}$ . Очевидно, что  $\lambda(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2) = \frac{1}{2}\lambda(\text{MgCl}_2)$ . И для ионной электрической проводимости в случае необходимости следует указывать формульную единицу:  $\lambda(\text{Ca}^{2+})$  или  $\lambda(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ .

Молярная электрическая проводимость связана с удельной электрической проводимостью простым соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}, \quad (11)$$

где  $[\kappa] = \text{См м}^{-1}$ ;  $[C] = \text{моль м}^{-3}$  — молярная концентрация вещества.

Следовательно, размерность  $\lambda$  в единицах СИ:  $[\lambda] = \text{См моль}^{-1} \text{ м}^2$ . В практических расчетах чаще используются производные единицы СИ:

$$[\kappa] = \text{См см}^{-1}; [\lambda] = \text{См моль}^{-1} \text{ см}^2; [C] = \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

При этом вместо уравнения (11) получаем:

$$\lambda = \frac{1000}{C} \kappa \quad (12)$$

Зависимость  $\lambda$  от скорости движения для 1–1 валентных ионов выражается уравнением:

$$\lambda = \alpha \cdot F(u_+ + u_-) \quad (14)$$

где  $u_+$  и  $u_-$  — абсолютные скорости движения положительных и отрицательных ионов соответственно.

Для сильных электролитов  $\alpha = 1$ , поэтому

$$\lambda = F(u_+ + u_-) \quad (15)$$

Произведения  $\lambda_+ = F \cdot u_+$  и  $\lambda_- = F \cdot u_-$  называются подвижностями ионов, тогда:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (16)$$

Для предельно разбавленных растворов ( $C \rightarrow 0$ ;  $\alpha \rightarrow 1$ )

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (17)$$

$$\lambda^\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty) \quad (18)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  — подвижности ионов при предельном разведении.

Уравнение (17) справедливо как для сильных, так и для слабых разбавленных электролитов и называется законом Кольрауша (законом аддитивности электропроводности), а также законом независимого движения ионов.

Численные значения подвижностей ионов  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  в настоящее время практически найдены для всех ионов и для  $T = 298 \text{ К}$  приводятся в справочниках. Пользуясь этими данными, электропроводность предельно разбавленного электролита ( $\lambda^\infty$ ) можно определить простым подсчетом по уравнению (17).

Например, для уксусной кислоты:

**Таблица 1.** Экспериментальные данные и результаты расчета электрической проводимости раствора, степени и константы его диссоциации  
Исследуемый раствор \_\_\_\_\_

| Концентрация раствора, моль дм <sup>-3</sup> | $L$ , См | $\kappa$ , См см <sup>-1</sup> | $\lambda$ , См см <sup>2</sup> моль <sup>-1</sup> | $\alpha$ | $K$ |
|--|----------|--------------------------------|---|----------|-----|
|  |          |                                |   |          |     |
|  |          |                                |   |          |     |

Определяют из графика  $\lambda^\infty$  и  $K$ . Анализируя значения  $K$  для каждой из концентраций раствора, решают вопрос о зависимости или независимости  $K$  от концентрации раствора. Сравнивают его среднее значение со справочным.

В выводах по работе указывают результаты анализа построенных графиков и соответствие их теоретическим представлениям, обсуждают возможные причины отклонения экспериментально найденного значения  $K$  от справочного.

## РАБОТА № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМОЙ СОЛИ

### Цель работы

Определить растворимость и произведение растворимости малорастворимой соли, используя данные, полученные методом кондуктометрии.

### Связь между растворимостью и электропроводностью малорастворимой соли

Растворимость соли  $C_M$  (моль дм<sup>-3</sup>) — это равновесная молярная концентрация ее в насыщенном растворе. В случае малорастворимой соли ее растворимость в единицах молярной концентрации эквивалента можно рассчитать, измерив электрическую проводимость насыщенного раствора такой соли по уравнению:

$$C_H = \frac{1000}{\lambda} \kappa_{\text{соли}}. \quad (32)$$

Молярная электрическая проводимость такого раствора ( $l$ ) практически равна молярной проводимости его при бесконечном разведении ( $\lambda_\infty$ ), вследствие малой концентрации электролита в растворе. Величину  $\lambda_\infty$  можно рассчитать по справочным данным, используя уравнение (17). Вместо удельной электрической проводимости соли ( $\kappa_{\text{соли}}$ ) используют разность

указанного преподавателем раствора слабого электролита и измеряют его электропроводность ( $L$ ) по методике приведенной выше и в соответствии с приложением 1. Результат заносят в таблицу. Затем из сосуда отбирают 10 мл раствора и приливают 10 мл дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор, т.е. разбавляют раствор в 2 раза. Определяют электропроводность полученного раствора. Эту операцию последовательного разбавления повторяют 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора; результаты заносят в таблицу.

Рассчитывают удельную электрическую проводимость раствора для каждой из концентраций по уравнению (10):

$$\kappa_i = \frac{\varphi}{R_i} = \varphi L_i$$

Результат расчета для каждой из концентраций раствора заносят в таблицу.

Рассчитывают молярную электрическую проводимость ( $\lambda_i$ ) для каждой концентрации исследуемого раствора по уравнению (12) Результаты расчетов для каждой из концентраций раствора заносят в таблицу 1.

Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ ) в растворе определяют по уравнению (11):

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_\infty}$$

для каждой концентрации исследуемого раствора. Молярную электрическую проводимость раствора электролита при его предельном разведении ( $\lambda_\infty$ ) рассчитывают по уравнению (17), взяв значения подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе ( $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$ ) из справочника.

Константу диссоциации исследуемого раствора слабого электролита ( $K$ ) рассчитывают для каждой из концентраций раствора по уравнению (6); для 1–1 валентного электролита:

$$K = \frac{\alpha_i^2 \cdot C_{Mi}}{(1 - \alpha_i)}$$

Все результаты расчета заносят в таблицу 1.

Строят графики зависимости  $\alpha$ ,  $\kappa$  и  $\lambda$  от концентрации электролита в растворе. Анализируют, соответствует ли их характер теоретическим представлениям, изложенным выше.

В соответствии с уравнением (23) строят график в координатах  $\frac{1}{\lambda} - \lambda C$  (рис. 2).

$$\lambda_\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{H}^+}^\infty = 35 + 315 = 350 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}.$$

Сопоставление данных  $\lambda_\infty$  показывает, что аномально высокими величинами электропроводностей в водном растворе обладают ионы гидроксония и гидроксила. Это объясняется эстафетным механизмом перемещения указанных ионов в растворе. Поэтому растворы кислот и щелочей по сравнению с растворами солей при одинаковых концентрациях обладают большей электрической проводимостью.

Из уравнений (14 и 18) получаем:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}, \quad (19)$$

откуда

$$\lambda = \lambda_\infty \alpha f_\lambda, \quad (20)$$

где

$$f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}. \quad (21)$$

$f_\lambda$  — коэффициент электропроводности, который характеризует степень электростатического взаимодействия между ионами в растворе.

В разбавленных растворах слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало ( $u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty$ ), поэтому  $f_\lambda = 1$ . Для таких растворов из (20) получаем

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad (22)$$

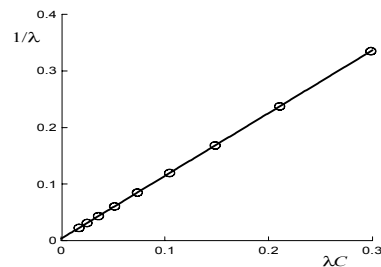
то есть степень диссоциации можно определить по значениям электропроводности, а так как  $\lambda_\infty$  для электролита постоянна, то изменение электропроводности разбавленных растворов слабого электролита при изменении его концентрации определяется только зависимостью  $\alpha$  от концентрации раствора.

Экспериментальные данные зависимости электропроводности разбавленного слабого 1–1 валентного электролита от его концентрации позволяют графически определить величины  $\lambda_\infty$ ,  $K$ . Для этого уравнение (6) с

использованием (22) приводят к линейному виду в координатах ( $\frac{1}{\lambda} - \lambda C_M$ ):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{K \lambda_{\infty}^2} \lambda C_M \quad (23)$$

Построив график в указанных координатах и продолжив прямую линию графика до пересечения с осью ординат, находят значение  $\lambda_{\infty}$  как величину обратную величине отрезка ординаты, отсекаемой линией графика, а  $K$  определяют из уравнения



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K \cdot \lambda_{\infty}^2} \quad (24)$$

$\operatorname{tg} \alpha$  определяется из треугольника как отношение противолежащего катета к прилежащему в масштабах осей графика ( $\alpha$  — острый угол наклона линии графика к оси абсцисс).

Рис. 2. График для определения  $\lambda_{\infty}$  и  $K$  по экспериментальным данным

В тех случаях, когда, вследствие особенности распределения точек экспериментальных данных, экстраполяцию графика на ось ординат с необходимой точностью провести не удастся, значение  $\lambda_{\infty}$  для исследуемого раствора электролита берут из справочника, а  $K$  находят из уравнения 24.

В концентрированных растворах слабых электролитов нужно учитывать коэффициент электрической проводимости ( $f_{\lambda}$ ) и коэффициенты активности ионов электролита.

Для сильных электролитов  $\alpha = 1$ , тогда из (20):

$$\lambda = \lambda_{\infty} f_{\lambda} \quad (25)$$

Таким образом, в растворах сильных электролитов изменение молярной электрической проводимости с концентрацией раствора обусловлено изменением коэффициента электрической проводимости ( $f_{\lambda}$ ), то есть, влиянием электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

Опыт показывает, что  $\alpha$  слабых электролитов изменяется с концентрацией значительно сильнее, чем  $f_{\lambda}$  сильных электролитов. Поэтому кривая графика зависимости молярной электропроводности от концентрации раствора для слабых электролитов падает значительно круче при увеличении концентрации, чем кривая этой же зависимости для сильных электролитов (рис. 3).

Зависимость молярной проводимости раствора от концентрации сильных электролитов изучалась многими исследователями. Наиболее известно эмпирическое уравнение Кольрауша для разбавленных растворов

$$\varphi = \frac{l}{S} = \kappa_{\text{ксл}} \cdot R_{\text{ксл}} = \frac{\kappa}{L_{\text{ксл}}}, \text{ см}^{-1}. \quad (31)$$

Сосуд для измерения вместе с электродами промывают дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 20 мл 0.01 н. раствора KCl (или насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$ ) при этом электроды должны быть полностью покрыты раствором. Электроды сосуда подсоединяют к измерительной цепи (порядок подключения к электрохимическому модулю и контроллеру приведен в приложении 1) и определяют его электрическую проводимость ( $L$ ), после чего рассчитывают постоянную сосуда по уравнению (31).

## РАБОТА № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ И СТЕПЕНИ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

### Цель работы

Исследовать электрические свойства растворов слабых электролитов и определить их константу диссоциации.

### Задачи работы

1. Определить электропроводность растворов исследуемого электролита различных концентраций
2. Рассчитать удельную и молярную электрическую проводимости раствора
3. Рассчитать степень диссоциации и константу диссоциации электролита в растворе
4. Построить соответствующие графики.

### Приборы и реактивы

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

1. центральный контроллер;
2. модуль «электрохимия» в комплекте с двумя стаканами ( $50 \text{ см}^3$ ), двумя электродами в одной обойме для кондуктометрических измерений;
3. 0.01 М раствор KCl, или  $\text{CaSO}_4$ (нас.);
4. растворы слабых электролитов с концентрацией 0.01 М (уксусная кислота, муравьиная кислота, гидроксид аммония и др.);
5. мерный цилиндр на  $25 \text{ см}^3$ ;
6. пипетки на 10 и  $20 \text{ см}^3$ ;
7. лабораторная посуда;
8. дистиллированная вода.

### Методика выполнения работы

В сосуд с электродами, отмытый дистиллированной водой, наливают 20 мл

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип и традиционная схема измерений сопротивления раствора электролита.
2. Основные условия, которые необходимо выполнять при измерении сопротивления растворов.
3. Как определяется постоянная электрохимического сосуда при измерении сопротивления раствора?
4. Почему при измерении используется переменный ток высокой частоты?
5. Почему в работе необходимо пользоваться только дистиллированной водой?
6. Какими справочными данными необходимо воспользоваться в расчетах при обработке экспериментальных данных?
7. Как рассчитать молярную концентрацию вещества по значению его молярной концентрации эквивалента?

Экспериментальная часть лабораторного практикума по теме «Электрическая проводимость растворов электролитов» включает в себя три лабораторные работы. Все они выполняются на одной установке по единой методике. Каждой из работ должен предшествовать опыт по определению постоянной сосуда для электрохимических измерений. Если работы выполняются на одной установке в течение одного лабораторного занятия, то этот опыт достаточно провести один раз.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ СОСУДА ( $\varphi$ )

Постоянной сосуда является отношение расстояния между электродами ( $l$ ) к площади каждого из электродов ( $S$ ), используемых в электрохимической ячейке для измерения электропроводности раствора ( $L$ ). Она определяется экспериментально. Для этого измеряют электрическую проводимость раствора ( $L$ ), удельная электрическая проводимость которого известна. Обычно для этой цели используется 0.01 М. раствор КСl (возможно также использование насыщенного раствора сульфата кальция). Значение  $k$  для этих растворов для заданной температуры берут из справочника. Тогда, для полученных значений  $k$  и  $R$  рассчитывают постоянную сосуда ( $\varphi$ ) из (10):

называемого законом квадратного корня:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h\sqrt{C}, \quad (26)$$

где  $h$  — эмпирический коэффициент.

Эта зависимость подтверждена многочисленными экспериментами и теоретически обоснована в теории Дебая — Гюккеля — Онзагера, в которой снижение молярной электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов при увеличении концентрации электролита объясняется уменьшением скорости движения ионов за счет электростатического взаимодействия ионов, окруженных их ионными атмосферами при движении таких ионов в электрическом поле.

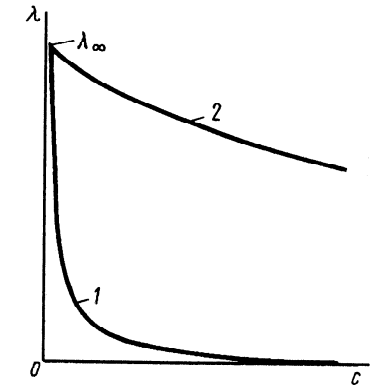


Рис.3. Зависимость молярной электрической проводимости растворов слабых (1) и сильных (2) электролитов от их концентрации

### Зависимость электрической проводимости растворов электролитов от температуры

В большинстве случаев повышение температуры раствора сопровождается увеличением его электропроводности. Зависимость электропроводности от температуры можно представить эмпирическими уравнениями:

$$\kappa_t = \kappa_{25} \cdot [1 + \beta(t - 25)] \quad (27)$$

$$\lambda_t = \lambda_{25} \cdot [1 + \beta(t - 25)] \quad (28)$$

где  $\kappa_t$  и  $\kappa_{25}$ ,  $\lambda_t$  и  $\lambda_{25}$  — электропроводности соответственно при температуре  $t$  и 25 °C;  $\beta$  — температурный коэффициент электропроводности. Уравнения (27) и (28) справедливы для узкого интервала температур. Значения  $\beta$  для различных ионов, за исключением ионов водорода и гидроксидов, колеблются в пределах от 0.016 до 0.025 в зависимости от типа электролита и выражаются уравнением:

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dt} \quad (29)$$

Из уравнения (29) следует, что температурные коэффициенты удельной и молярной электропроводности одинаковы. Экспериментально установлено,

что кривая зависимости удельной электропроводности от температуры в широком интервале температур проходит через максимум, который определяется концентрацией и типом электролита: чем выше концентрация и заряд иона, тем при более низких температурах появляется максимум. Для водных и органических растворителей на температурную зависимость электропроводности влияют вязкость, диэлектрическая проницаемость, степень диссоциации, сольватация ионов. Для водных растворов с повышением температуры уменьшается вязкость, возрастает подвижность ионов, что увеличивает электропроводность. Но с другой стороны увеличение температуры уменьшает диэлектрическую проницаемость растворителя, что приводит к понижению степени диссоциации и электропроводности. Однако влияние этого явления оказывается незначительно, если ограничиться температурами около 25 °С. Необходимо учитывать также, что для органических растворителей температурный коэффициент диэлектрической проницаемости может быть положительным и отрицательным.

### Кондуктометрия и ее практическое применение

Методы исследования, основанные на измерении электрической проводимости растворов, называются кондуктометрическими. Эти методы просты, практически удобны, достаточно точны и позволяют решить ряд важных научно-исследовательских и производственных задач, не поддающихся решению другими методами. Измеряя электрическую проводимость растворов, можно определить основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, степень минерализации почв, вод и грунтов. Широко используется кондуктометрическое титрование различных (особенно мутных) растворов.

### Измерение электрической проводимости растворов электролитов

Традиционное экспериментальное определение электрической проводимости раствора основано на измерении сопротивления раствора при прохождении электрического тока методом компенсации. Для этого используется простейшая мостовая схема.

Перемещая контакт С, добиваются отсутствия тока или его минимума в цепи CD. При этом справедливо соотношение  $R_M/R_X = R_1/R_2$ ,

$$R_X = \frac{R_M \cdot R_2}{R_1} \quad (30)$$

Переменный ток высокой частоты в схеме измерения используется для того, чтобы избежать последствий электролиза на электродах в сосуде с

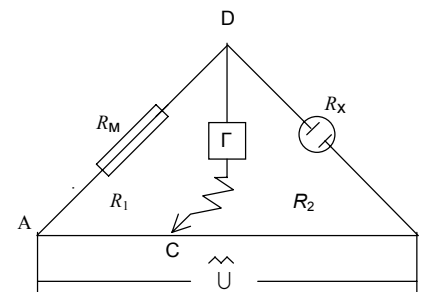


Рис. 4. Схема установки для измерения электрического сопротивления раствора: АВ — реохорд с фиксированными значениями сопротивлений в различных положениях скользящего контакта С;  $R_M$  — магазин сопротивлений;  $R_X$  — сосуд с исследуемым раствором, сопротивление которого следует определить; Г — нуль инструмент

(гальванометр или осциллограф);  $\hat{U}$  — генератор тока высокой частоты. исследуемым раствором и для уменьшения емкостного сопротивления.

Обязательные условия проведения измерений:

1. Объем раствора во всех измерениях должен быть постоянным.
  2. Electrodes должны занимать фиксированное положение в сосуде, расстояние между ними не должно изменяться.
  3. Материал электродов должен быть электрохимически инертным. Площадь электродов должна быть по возможности большой и не изменяться.
- Следовательно, все условия измерения должны поддерживаться постоянными при всех повторных измерениях.

Измерив сопротивление исследуемого раствора ( $R$ ), электрическую проводимость его рассчитывают по формулам приведенным выше.

В заключение отметим, что измерение сопротивления растворов электролитов является довольно сложной задачей, что обусловлено невозможностью полного разделения фарадеевской и нефарадеевской составляющих тока, а также неоднородностью поверхности электрода. И это серьезно осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Так, опыт показывает, что такая физически однозначная величина, как постоянная сосуда, определяемая кондуктометрически, изменяет свое значение в растворах разной концентрации, кроме того, она зависит и от частоты переменного тока. Поэтому результаты расчета физико-химических характеристик раствора на основе кондуктометрических измерений можно считать достоверными только для конкретных условий проведения опыта, а несовпадение рассчитанных констант со справочными данными может быть обусловлено различными условиями проведения эксперимента.