



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методические указания
к лабораторной работе № 11

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.623

Определение электропроводности водных растворов электролитов :
метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.П.Коврига, Б.М. Стифатов. - Самара;
Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 16 с.: ил.

Рассмотрены теоретические основы и экспериментальное определение электропроводности растворов электролитов.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию, электрохимию и физико-химические основы коррозионных процессов в рамках бакалавриата по направлениям 150100, 150400, 240100, 240700, 241000, 260100 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.623

Составители: канд. хим. наук Ю.П. Коврига,
канд. хим. наук. Б.М. Стифатов.
Рецензент: канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Ю.П. Коврига, Б.М. Стифатов,
составление, 2017

@ Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы: изучение теоретических основ и экспериментального определения электропроводности водных растворов электролитов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Электрическая проводимость водных растворов электролитов

Электролиты – это вещества, которые при растворении и расплавлении распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные частицы вещества, которые называют *ионами*. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, а отрицательно заряженные – *анионами*. При наложении внешнего электрического поля на раствор или расплав электролита, путем погружения в них металлических электродов, подсоединенных к источнику постоянного напряжения, катионы движутся к противоположно заряженному электроду – *катоду*, а анионы – к *аноду*. Направленное движение ионов создает электрический ток в растворах и расплавах электролитов. Металлические проводники, ток в которых обусловлен направленным движением электронов, относят к *проводникам I рода*, а растворы и расплавы электролитов – *II рода*.

Способность электролитов к пропусканию электрического тока называется *электропроводностью*. Электропроводность проводников *II рода*, подобно проводникам *I рода*, характеризуют величиной, обратной электрическому сопротивлению проводника R и измеряют в сименсах:

$$W = 1/R, [\text{Ом}^{-1} = \text{См сименс)].} \quad (1)$$

Растворы электролитов подчиняются закону Ома:

$$R = U/I.$$

Чтобы измерить сопротивление раствора, в него погружают электроды и подают внешнее напряжение U . Сопротивление раствора электролита электрическому току прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

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

где ρ - удельное сопротивление, Ом/см; $\rho = R$ при $l = 1$ см и $S = 1\text{см}^2$, то есть ρ - сопротивление 1 см^3 (мл) раствора.

Величину, обратную ρ , называют *удельной электропроводностью*:
 $\kappa = 1/\rho$, [См·см⁻¹].

Величина κ равна электропроводности 1 см^3 (мл) раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см^2 , удаленными друг от друга на расстоянии 1 см.

Из закона Ома следует, что ток, проходящий через проводник, можно выразить как:

$$I = U/R = U \cdot W = U \cdot \kappa \cdot S/l,$$

тогда

$$I/S = j = \kappa \cdot U/l, \tag{2}$$

где j – плотность тока (А/см²); U/l – градиент потенциала или напряженность электрического поля (В/см).

Откуда κ численно равна току, проходящему через слой электролита площадью 1 см^2 , под действием градиента потенциала 1В/см .

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического теплового движения, пока на них не действует сила электрического поля. Под влиянием поля ионы приобретают направленное движение, скорость которого пропорциональна градиенту потенциала:

$$v_{\text{напр}} = uU/l.$$

Коэффициент пропорциональности u называют *электрической подвижностью иона*, равной скорости движения иона при единичном градиенте потенциала.

Плотность тока, переносимого катионами и анионами, пропорциональна их заряду z , молярной концентрации c и скорости направленного движения, откуда

$$j_+ = z_+ c_+ u_+ \frac{U}{l} F, \tag{3}$$

$$j_- = z_- c_- u_- \frac{U}{l} F, \tag{4}$$

где F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Суммарная плотность тока ионов обоих знаков

$$j = j_+ + j_- = z_i c_i \frac{U}{l} F (u_+ + u_-), \tag{5}$$

поскольку $z_+ \cdot c_+ = z_- \cdot c_- = z_i \cdot c_i$.

Сравнивая уравнения (5) и (2), найдем

$$\alpha = z_+ c_+ F(u_+ + u_-) . \quad (6)$$

Способность электролитов к диссоциации характеризуют степенью α и константой диссоциации $K_{\text{дис}}$. Сильные электролиты диссоциируют на ионы практически полностью (более 60% молекул), слабые диссоциируют частично (менее 30% молекул), соответственно $\alpha > 0,6$ ($K_{\text{дис}} \approx 1$) и $\alpha > 0,30$ ($K_{\text{дис}} < 10^{-2}$).

Следовательно, с учетом того, что эквивалентная и молярная концентрации связаны соотношением $c(1/zX) = z'c(X)$, получим

$$\alpha = \alpha \cdot c_+ (\frac{1}{z} X) F(u_+ + u_-) / 1000, \quad (7)$$

где α – степень диссоциации электролита; $c(1/zX)$ – молярная концентрация эквивалента вещества X , моль/дм³; 1000 – коэффициент связывающий размерности величин (1 л = 1000 мл, 1 дм³ = 1000 см³).

Из уравнения видно, что α зависит от концентрации и подвижности ионов электролита.

При повышении температуры электропроводность возрастает, т.к. увеличивается скорость движения ионов.

Мерой электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль эквивалентов электролита при его данной концентрации, является *эквивалентная электропроводность* (λ). Эквивалентная электропроводность - это проводимость слоя раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см:

Удельная α и эквивалентная λ электропроводности связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \alpha}{c(\frac{1}{z} X)} = 1000 \cdot \alpha \cdot V, \text{ [См см}^2\text{/моль]}, \quad (8)$$

где V – разведение (разбавление), дм³/моль.

При сочетании уравнений (7) и (8), получим

$$\lambda = F(u_+ + u_-) = Fu_+ + Fu_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (9)$$

Произведения $Fu_+ = \lambda_+$ и $Fu_- = \lambda_-$ называют *эквивалентными электрическими проводимостями* катиона и аниона или их *подвижностями*.

Графическая зависимость удельной электропроводности от концентрации выражается кривой с максимумом (рис. 1 а). Это объясняется уменьшением степени диссоциации слабого электролита и ростом межйонного взаимодействия в растворах сильных электролитов при увеличении концентрации. Влияние этих факторов может оказаться более сильным, чем увеличение общей концентрации электролита, что и вызовет падение удельной электропроводности раствора. Кроме того, при больших концентрациях электролита в растворе могут образоваться ионные пары и тройники, что приведет к тому, что часть ионов не будет участвовать в переносе электричества.

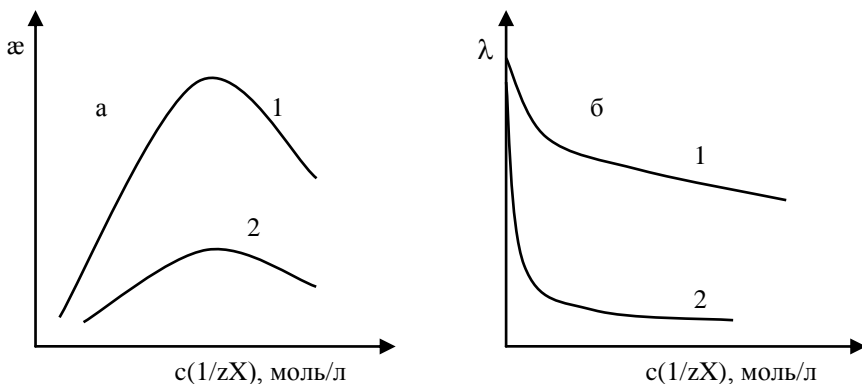


Рис. 1. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от молярной концентрации эквивалента вещества X: 1 – для сильного электролита; 2 – для слабого электролита.

Согласно *теории сильных электролитов* Дебая-Хюккеля каждый ион полностью диссоциированного электролита окружен ионами, создающими образующими ионную атмосферу противоположного знака. При наложении внешнего электрического поля центральный ион и ионная атмосфера движутся в противоположных направлениях. Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную центральному иону, вызывает *электрофоретическое торможение*, обусловленное движением сольватированных ионов против потока сольватированных ионов ионной атмосферы.

Второй эффект торможения обусловлен нарушением симметрии расположения ионной атмосферы вокруг центрального иона при его

движении под действием поля. Движение приводит к разрушению ионной атмосферы иона и образованию ее на новом месте. Для этого требуется время релаксации, и поэтому позади движущегося иона всегда находится некоторый избыток заряда противоположного знака, тормозящего его движение. Это торможение называют *релаксационным*.

Эквивалентная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации (рис. 1 б). У слабых электролитов это вызвано уменьшением степени диссоциации, у сильных - увеличением электростатического взаимодействия между ионами.

Теоретический расчет, выполненный Дебаем и Хюккелем на основании электростатической модели строения раствора электролита, показывает, что в разбавленных растворах ($c(1/zX) < 0,01$ моль/л) уменьшение электропроводности пропорционально корню квадратному из концентрации. Зависимость описывается уравнением вида

$$\lambda = \lambda_0 + a\sqrt{c(1/zX)},$$

где a – постоянная, зависящая от природы растворителя и электролита, его диэлектрической проницаемости, вязкости и температуры.

Для сильных электролитов зависимость λ от концентрации становится линейной при построении в координатах $\lambda - \sqrt{c(1/zX)}$ (рис. 2).

Это позволяет методом графического экстраполирования найти λ_0 по графику зависимости $\lambda = f\sqrt{c(1/zX)}$. График строят по результатам измерения λ для серии разбавленных стандартных растворов данного сильного электролита. Величина λ_0 соответствует бесконечно разбавленному раствору, когда межмолекулярного взаимодействия нет, но не электропроводности чистого растворителя. Определить λ_0 слабого электролита данным способом невозможно, т.к. для слабого зависимость $\lambda = f\sqrt{c(1/zX)}$ - нелинейная (рис.2).

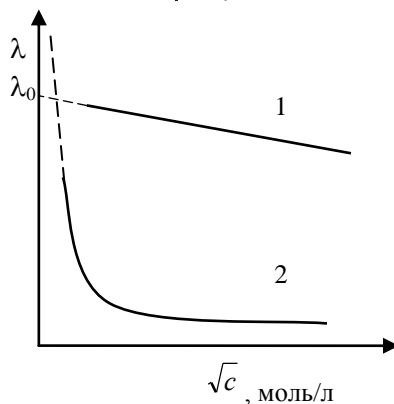


Рис. 2. Зависимость $\lambda = f\sqrt{c(1/zX)}$ для: 1 – сильного электролита; 2 – слабого электролита.

Величина λ_0 называется *подвижностью ионов электролита* и является суммой подвижностей катионов и анионов.

Для λ_0 уравнение (9) можно записать в виде:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} . \quad (10)$$

Это уравнение выражает *закон независимого движения ионов Кольрауша*: эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов при предельном разбавлении раствора.

Значения подвижностей (эквивалентные электропроводности) ионов при предельном разбавлении вычислены и приводятся в справочниках физико-химических величин (см. табл. приложения).

Интерес представляет отношение эквивалентной электропроводности электролита к предельной эквивалентной электропроводности при данной температуре. Для сильных электролитов это отношение называют *коэффициентом электропроводности*

$$f_\lambda = \lambda/\lambda_0. \quad (11)$$

Коэффициент электропроводности f_λ служит характеристикой межоионного взаимодействия в растворах сильных электролитов. Он уменьшается с повышением концентрации и. приближается к единице при бесконечном разведении.

В растворах слабых электролитов отношение λ/λ_0 характеризует степень диссоциации α :

$$\alpha = \lambda/\lambda_0 \quad (12)$$

Зная степень диссоциации слабого электролита α , можно рассчитать константу равновесия реакции диссоциации (K_D). Если HAn - слабый электролит, уравнение диссоциации которого $\text{HAn} = \text{H}^+ + \text{An}^-$, то константа диссоциации

$$K_D = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} .$$

Если c - молярная концентрация, моль/л, то $[\text{H}^+] = \alpha c$; $[\text{An}^-] = \alpha c$; $[\text{HA}] = c - \alpha c = c(1 - \alpha)$. Тогда

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} . \quad (13)$$

При $\alpha \ll 1$ значением α в знаменателе можно пренебречь, получая уравнение вида

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}}, \quad (14)$$

Последние два уравнения носят название *закона разбавления Оствальда*, в соответствии с которым *степень диссоциации электролита прямо пропорциональна корню квадратному из разбавления*. Разбавлением называют величину обратную концентрации.

Определив константу диссоциации при двух достаточно близких температурах, можно рассчитать *тепловой эффект реакции диссоциации* по уравнению изобары (изохоры):

$$\ln \frac{K_{D,T2}}{K_{D,T1}} = \frac{\Delta H_{дис}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (15)$$

и изменение энергии Гиббса по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (16)$$

Зная ΔG и ΔH , легко подсчитать изменение энтропии в процесс диссоциации:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (17)$$

Измерение электропроводности труднорастворимого электролита позволяет рассчитать произведение растворимости (K_s) и растворимость (S). Насыщенный раствор такого электролита, вследствие его малой растворимости, может рассматриваться как разбавленный, то есть $\lambda = \lambda_0$. Согласно уравнению (4):

$$\lambda_0 = \frac{1000 \cdot \chi}{c \left(\frac{1}{z} X \right)}. \quad (18)$$

Поскольку электропроводность таких растворов сама по себе незначительна, необходимо учесть электропроводность воды:

$$\lambda_0 = \frac{1000 \cdot (\chi - \chi_{H_2O})}{c \left(\frac{1}{z} X \right)}. \quad (19)$$

Отсюда можно найти концентрацию соли в насыщенном растворе:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{1000 \cdot (\chi - \chi_{H_2O})}{\lambda_0} \quad (20)$$

Для определения концентрации по уравнению (20) измеряют удельные электропроводности раствора и растворителя (H₂O). Значение λ_0 рассчитывают по уравнению (10). Например, если при диссоциации малорастворимой соли концентрации катионов и анионов равны между собой, CaCO₃ (тв.) ↔ Ca²⁺(р-р) + CO₃²⁻(р-р), то $K_S = c^2$.

1.2. Кондуктометрическое титрование

Метод *кондуктометрического титрования* основан на измерении электропроводности (сопротивления) раствора при прибавлении к нему другого раствора известной концентрации. Так как величина электропроводности раствора зависит от концентрации ионов-носителей электрического заряда и их подвижностей, то изменение электропроводности при добавлении титрующего агента связано с изменением числа и природы ионов в растворе. *Измерение электропроводности раствора в процессе титрования* (реакции нейтрализации и осаждения) позволяет определить точку эквивалентности и рассчитать концентрацию анализируемого электролита. Это удобно в случае титрования мутных и окрашенных сред, когда применение цветных индикаторов затруднено или невозможно.

Так, если к раствору кислоты добавлять постепенно раствор щелочи, то электропроводность изменяется в соответствии с рис.3. Уменьшение электропроводности до точки эквивалентности связано с тем, что более подвижный ион замещается менее подвижным ионом.

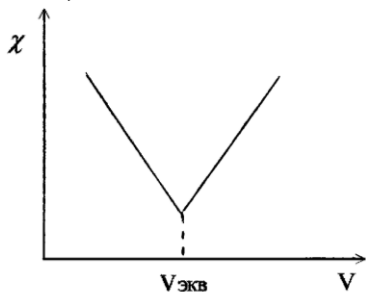


Рис.3. Кривая кондуктометрического титрования сильных кислот растворами щелочей.

Действительно, при протекании реакции $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ ионы водорода с $\lambda_0(H^+) = 350 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ связываются в слабодиссоциирующую воду, а вместо них в растворе появляются менее подвижные ионы натрия с $\lambda_0(Na^+) = 50 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Когда вся кислота нейтрализована, дальнейшее прибавление щелочи приводит к появлению в растворе избытка высокоподвижных ионов OH^- .

с $\lambda_{\text{OH}^-} = 200 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, что вызывает увеличение электропроводности (рис.3). При титровании слабых оснований (слабых кислот) сильными кислотами (сильными основаниями), вследствие слабой диссоциации веществ титруемых растворов и связывании в воду H^+ и OH^- ионов, добавляемых с титрантом, электропроводность до точки эквивалентности растет очень слабо. Избыток титранта после ТЭ приводит к появлению в титруемом растворе несвязанных $\text{H}^+(\text{OH}^-)$ ионов и к резкому росту электропроводности (рис. 4 а).

В случае титрования смеси слабой и сильной кислот, например CH_3COOH и HCl , кривая кондуктометрического титрования имеет вид, изображенный на рис.4 б.

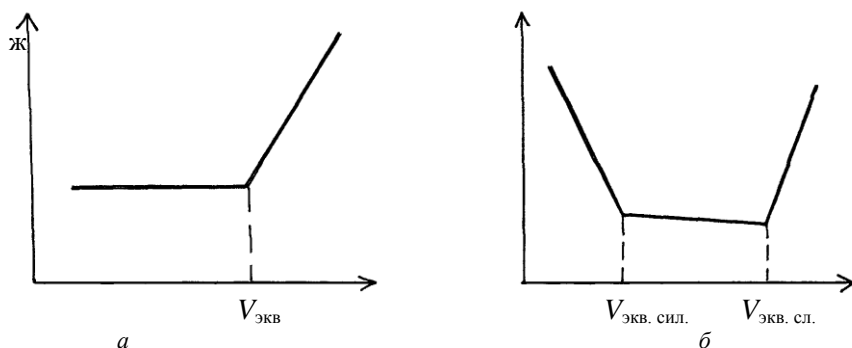


Рис.4. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты (а) и смеси сильной и слабой кислот растворами щелочей (б).

Сначала титруется сильный электролит, подавляющий диссоциацию более слабого. Объем щелочи, пошедший на его титрование, V_1 , затем в реакцию титрования вступает слабый электролит. Объем щелочи, израсходованный на его титрование, равен $V_2 - V_1$.

1.3. Измерение электропроводности

Обычной прибором для измерения сопротивления проводника электрическому току, а, следовательно, и электропроводности является мостик Уитстона. Измерение заключается в подборе в одном плече такого эталонного сопротивления, которое было бы равно сопротивлению исследуемого проводника во втором плече. При равенстве этих значений, пропускаемый через оба плеча одинаковый ток, создает равные, но противоположные по знаку значения напряжений, что ре-

гистрируют с помощью нуль-инструмента (гальванометра) по отсутствию электрического тока в электрической цепи мостика.

При измерении электропроводности прохождение тока вызывает химические реакции (электролиз), которые могут производить изменение состава раствора у электрода и вызывать поляризацию электродов. Это может являться источником погрешностей при измерениях.

Метод для измерения электропроводности с переменным током был впервые применен Кольраушем и носит его имя. Незначительная поляризация постоянно уничтожается при перемене направления тока. Схема прибора Кольрауша приведена на рис. 5. Сосуд (ячейка) для измерения электропроводности раствора образует одно плечо мостика с сопротивлением R_X , набор постоянных сопротивлений R_M (магазин сопротивлений) образует другое,

калиброванная проволока (реохорд) « ab » с движком « c » образует третье R_2 и четвертое R_3 плечи мостика. Положение передвигного контакта « c » на реохорде подбирается так, чтобы нуль-инструмент 2 не показывал ток (или ток был минимален), тогда сопротивление ячейки R_X можно рассчитать по формуле

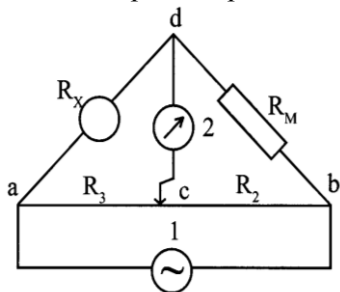


Рис. 5. Схема прибора Кольрауша для измерения электропроводности растворов.

$$R_X = R_M \frac{R_3}{R_2} = R_M \frac{l(ac)}{l(bc)}.$$

Неизвестную электропроводимость раствора находят так:

$$W_X = \frac{1}{R_X} = \frac{R_2}{R_M R_3}.$$

Промышленностью выпускаются различные приборы для измерения электропроводности, в том числе и с цифровой индикацией.

По принципу моста Кольрауша работает промышленно выпускаемый реохордный мост Р – 38. Верхняя панель прибора имеет вид приведенный на рис. 6.

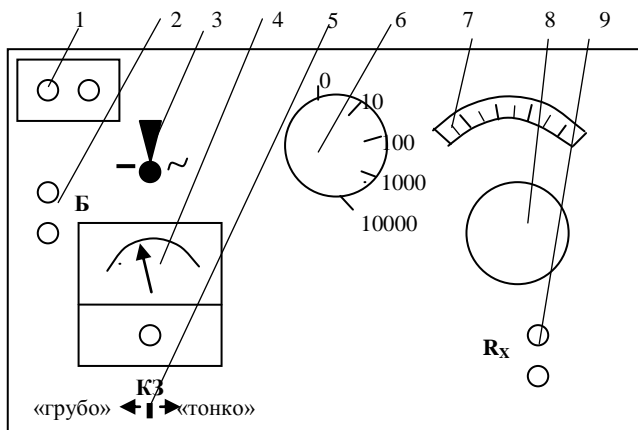


Рис. 6. Вид верхней панели реохордного моста Р-38: 1 - гнезда для подключения прибора к электрической сети; 2 - гнезда для подключения батареи аккумулятора; 3 - тумблер для переключения прибора на постоянный или переменный ток; 4 - гальванометр; 5 - переключатель для грубых и тонких измерений; 6 - ручка магазина сопротивлений; 7 - шкала реохорда; 8 - ручка реохорда; 9 - гнезда для подключения штекеров ячейки.

Для измерения проводимости растворов электролитов используют специальные *кондуктометрические ячейки*. *Кондуктометрия* – это метод измерения проводимости электрического тока веществом.

Такая ячейка погружается в стаканчик с раствором, объемом примерно 20 - 30 мл. Ячейка соединительными проводами подключается к прибору Кольрауша. Кондуктометрические ячейки обычно имеют вид стеклянного сосуда, внутри которого впаяны два параллельных плоских платиновых электрода, площадью приблизительно 1 см^2 (рис. 7). Экспериментально измеряемая величина сопротивления раствора зависит от многих факторов, не всегда поддающихся точному учету размера электродов, их

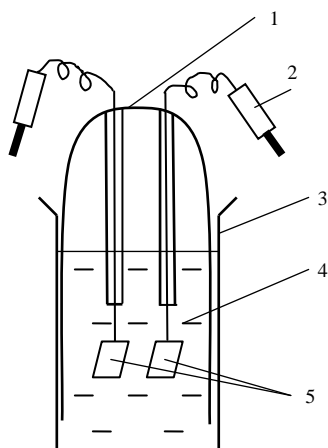


Рис. 7. Схема кондуктометрической ячейки: 1 – копус ячейки; 2 – штекер для подключения ячейки; 3 – стакан; 4 – раствор электролита; 5 – платиновые пластинчатые электроды.

формы, взаимного расположения и мн. др.).

Поэтому истинная электрическая проводимость раствора α связана с экспериментальной α' посредством поправочного коэффициента K , называемого *константой сосуда*:

$$\alpha = K\alpha'$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$K = l/S.$$

Константу сосуда K находят экспериментально с помощью стандартных растворов с известными α в широкой области температур и концентраций. Обычно в качестве стандартного раствора используют водные растворы KCl и NaCl, для которых значения α табулированы.

Константу сосуда находят по уравнению

$$K = R_{cm} \cdot \alpha_{cm} \quad (21)$$

Сопrotивление стандартного раствора R_{cm} измеряют прибором P-38, удельную электропроводность стандартного раствора α_{cm} берут из соответствующей таблицы справочника физико-химических величин [5].

2. ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11	Определение электропроводности водных растворов электролитов
--------------------------	---

Целью работы является изучение концентрационной зависимости электропроводности водных растворов электролитов по результатам ее измерения с помощью реохордного моста P-38.

План работы

1. Изучить основные понятия и теоретические основы измерения электропроводности водных растворов электролитов.

2. Получить у преподавателя задание на исследование одного из указанных электролитов: NaCl, NaOH, HgSO₄, HCl, CH₃COOH.

3. Подключить к электросети реохордный мост Р-38.
4. Определить константу кондуктометрической ячейки.
5. Измерить электрическое сопротивление раствора электролита при различных концентрациях.
6. Перевести измеренные значения электросопротивлений в значения удельной и эквивалентной электропроводностей с помощью найденной величины константы сосуда.
7. Установить графически вид концентрационной зависимости удельной и эквивалентной электропроводностей от концентрации.
8. Оформить отчет о проделанной работе и сделать вывод.
9. Проверить полученные данные у преподавателя.
10. Привести в порядок рабочее место.

Приборы и реактивы:

1. Реохордный мост Р –38.
2. Кондуктометрическая ячейка.
3. Стеклоанный стаканчик $V = 50$ мл.
4. Мерный цилиндр $V = 50$ мл.
5. 0,02М стандартные растворы KCl и NaCl.
6. Стандартные растворы NaCl, NaOH, H_2SO_4 , HCl, CH_3COOH .

Ход выполнения работы

1. Получить у преподавателя задание на исследование одного из указанных электролитов: NaCl, NaOH, H_2SO_4 , HCl, CH_3COOH .
2. Подвести к гнезду питания (1) прибора напряжение **220В**, переключатель питания (3) поставить в положение «~».
3. Подготовить реохордный мост к измерениям. Для этого переключатель магазина сопротивлений (6) установить в положение «0», переключатель точности измерения (5) гальванометра в положение «точно», вращением корректора на корпусе гальванометра (4) установить стрелку гальванометра в нулевое положение.
4. Отмерить цилиндром 30 мл стандартного 0,02М раствора KCl или NaCl (см. задание на работу) и перенести в стеклянный стаканчик на 50 мл.
5. Погрузить в раствор кондуктометрическую ячейку (рис. 7) обеспечив полное погружение электродов и подсоединить ячейку штекерами к гнездам (9, рис. 6) реохордного моста.

6. С помощью моста Р-38 измерить сопротивление 0,02 М раствора $R_{cm,1}$. Для этого:

а) установить переключатель точности измерений (5) гальванометра в положение «грубо»;

б) вращением ручки магазина сопротивлений (6) по часовой стрелке от положения «0» добиться такого положения, при котором стрелка гальванометра перейдет через нулевое значение, после чего вернуться на предыдущее положение;

в) вращением ручки реохорда (8) подвести стрелку гальванометра к нулю;

г) перевести переключатель (5) в положение «точно» и вращением рукоятки реохорда (8) доуравновесить мост;

д) рассчитать величину измеряемого сопротивления по формуле

$$R_x = mR,$$

где m - отсчет по шкале реохорда (7), а R – значение на указателе положения ручки магазина сопротивлений (6).

7. ВНИМАНИЕ! По окончании каждого измерения сопротивления переключатель гальванометра (5) ставить в среднее положение «КЗ» (коротко замкнутый).

8. Повторить измерения сопротивления для 0,01 М раствора КСl или NaCl (см. задание на работу) - $R_{cm,2}$.

9. Рассчитать константу сосуда для 0,02 и 0,01 М раствора КСl или NaCl (см. задание на работу) по формуле (21) и найти среднее значение K_{cp} .

10. Отмерить в стаканчик 30 мл раствора электролита, указанного в задании и измерить его сопротивление R_1 .

11. Повторить измерения сопротивления еще для трех концентраций данного электролита, получая каждую следующую концентрацию из концентрации предыдущего раствора, разбавляя его пополам дистиллированной водой, сохраняя объем раствора в ячейке 30 мл.

12. Полученные значения сопротивлений R_1, R_2, R_3, R_4 пересчитать в значения удельной электропроводности $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ по формуле (21), используя найденное значение константы сосуда K_{cp} :

$$\kappa_x = K_{cp}/R_x.$$

13. Полученные значения удельной электропроводности $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4$ пересчитать в значения эквивалентной электропроводности $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ по формуле (8).

14. На основании полученных данных построить:

а) для *сильного электролита* графики концентрационной зависимости $\lambda = f(c(\frac{1}{z} X))$ и $\lambda = f(\sqrt{c(\frac{1}{z} X)})$ и методом графической экстраполяции (рис. 2) определить λ_0 , сравнить полученную λ_0 с рассчитанной по закону Кольрауша (уравнение 10). Значения подвижностей ионов взять из табл.2 Приложения; рассчитать коэффициент электропроводности f_λ для одной заданной концентрации (уравнение (11));

б) для *слабого электролита* рассчитать степень диссоциации α и константу диссоциации K_d по уравнениям (12) и (14); построить график $\alpha = f(c(\frac{1}{z} X))$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Электропроводность проводников I и II рода.
2. Удельная электропроводность, размерность, физический смысл, изменение с концентрацией и температурой.
3. Эквивалентная электропроводность, размерность, физический смысл, зависимость от концентрации и температурой.
4. Электрическая подвижность ионов. Расчет удельной электропроводности через подвижностью ионов и степень диссоциации электролита.
5. Взаимосвязь удельной и эквивалентной электропроводностей.
6. Закон независимого движения ионов Кольрауша.
7. Определение λ_0 сильных и слабых электролитов.
8. Закон действующих масс. Степень диссоциации, константа диссоциации, закон разбавления Оствальда.
9. Изменение степени диссоциации с разбавлением слабого электролита.
10. Коэффициент электропроводности, два эффекта торможения в растворах сильных электролитов.
11. Схема прибора Кольрауша для определения электропроводности. Принцип работы реохордного моста Р-38.
12. Почему при определении электропроводности растворов необходимо пользоваться переменным током?
13. Кондуктометрическая ячейка, константа сосуда и ее определение, для чего используется?
14. Чем обусловлена электропроводность дистиллированной воды?
15. Применение кондуктометрии для определения теплового эффекта реакции диссоциации, электропроводности трудно растворимого электролита и кондуктометрического титрования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Семченко Д.П., Стромберг А.Г.* Физическая химия.- М.: Высш. шк., 2000.- 512 с.
2. Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Буданова, Н.К. Воробьёва. - М.:Химия, 2000. – 387 с.
3. Практические работы по физической химии: Учеб. пособ. для вузов / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.- СПб, изд-во «Профессия», 2002. – 384с.
4. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя, А.М.Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
5. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии.- М.: Высш. шк., 2001. – 389 с.

Таблица П1

**Эквивалентная электропроводность ионов
(подвижность) при бесконечном разбавлении, $t = 20^{\circ}\text{C}$**

Ион	$\lambda_0, \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$
H^+	324,92
Na^+	45,38
K^+	67,14
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	63,60
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59,50
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,00
OH^-	178,80
CH_3COO^-	36,68
Cl^-	68,96
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	71,72
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	69,30

Таблица П2

**Удельная электропроводность растворов
для определения константы сосуда, $t = 25^{\circ}\text{C}$**

C, моль/л	$\kappa, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
	KCl	NaCl
0,0200	0,0027670	0,0023150
0,0100	0,00144130	0,0011850
0,0050	0,0007177	0,0006032
0,0025	0,0003553	0,0003001
0,0010	0,0001469	0,0001237

**Определение электропроводности
водных растворов электролитов**

Составители: *КОВРИГА Юрий Павлович*
СТИФАТОВ Борис Михайлович

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 21.02.17
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 0,82. Уч.-изд. л. 0,71
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Г. главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.