



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

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методические указания
к лабораторной работе № 11

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.623

Электропроводность растворов электролитов: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 24 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: д-р хим. наук Ю. В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент: д-р хим. наук Гаркушин И.К.

(Самарский государственный технический университет)

- © Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина,
Б. М. Стифатов, Е.О. Ильиных,
составление, 2019
- © Самарский государственный
технический университет, 2019

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами являются вещества, распадающиеся при растворении и расплавлении на *ионы* в результате процесса *электролитической диссоциации* [6]. Взаимодействие молекул или ионов растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация) обуславливает образование и стабилизацию ионов. Каждый ион связан с несколькими молекулами растворителя (сольватирован) и перемещается вместе с ними при диффузии. Положительно заряженные частицы вещества или ионы называют *катионами*, а отрицательно заряженные – *анионами*. Растворы или расплавы электролитов также часто называют электролитами. При наложении внешнего электрического поля на электролиты, путем погружения в них металлических электродов, присоединенных к источнику постоянного напряжения, катионы движутся к противоположно заряженному электроду – *катоду*, а анионы – к *аноду*. Направленное движение ионов в электролитах создает электрический ток. Проводники, ток в которых обусловлен направленным движением ионов, являются *проводниками II рода*.

Способность электролитов проводить электрический ток называют *электропроводностью*.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Основные понятия и определения.

Электропроводность обусловлена ионами, образующимися при электролитической диссоциации электролитов. Движущиеся ионы в электрическом поле испытывают тормозящее действие, как со стороны молекул растворителя, так и со стороны ионов противоположного знака. Поэтому раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. Электропроводность характеризуют величиной обратной электрическому сопротивлению проводника R [2]. В системе СИ она имеет размерность Ом^{-1} или сименс ($\text{См} = \text{Ом}^{-1}$). Удельная электропроводность (величина, обратная удельному сопротивлению) определяется по уравнению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (1)$$

где κ (греч. «каппа») - удельная электропроводность, ρ - удельное сопротивление проводника.

Удельной электропроводностью κ раствора электролита называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друг. Исходя из формулы (1), удельную электропроводность раствора можно выразить как

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (2)$$

где R - электрическое сопротивление, S - поперечное сечение, l - длина проводника. В системе СИ удельная электропроводность имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$. Обычно ее измеряют в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Из закона Ома следует, что ток I , проходящий через проводник, зависит от внешнего напряжения U и электрического сопротивления проводника R . Тогда, используя уравнение (2), ток можно выразить через удельную электропроводность раствора κ :

$$I = \frac{U}{R} = U \cdot \kappa \cdot \frac{S}{l}. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует

$$\frac{I}{S} = \kappa \cdot \frac{U}{l}, \quad (4)$$

где $\frac{I}{S}$ - плотность тока (i) ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$); $\frac{U}{l}$ - градиент потенциала или напряженность приложенного электрического поля ($\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$).

Тогда, согласно уравнению (4), удельная электропроводность раствора κ численно равна току, проходящему через слой электролита площадью $1 \cdot \text{м}^2$, при градиенте потенциала $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического теплового движения. Под влиянием электрического поля ионы приобретают направленное движение, скорость \mathcal{G} которого пропорциональна градиенту потенциала $\frac{U}{l}$:

$$\mathcal{G} = u \cdot \frac{U}{l}. \quad (5)$$

В системе СИ скорость движения ионов в растворе имеет размерность $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Коэффициент пропорциональности u (размерность $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

$\cdot \text{В}^{-1}$) называют *абсолютной подвижностью иона*. Она равна скорости движения иона при единичном градиенте потенциала.

Плотность тока i , переносимого катионами i_+ и анионами i_- , пропорциональна их заряду z , молярной концентрации ионов и скорости направленного движения. Поэтому

$$i_+ = 1000 \cdot z_+ c_+ \cdot u_+ \cdot \frac{U}{l} \cdot F, \quad (6 \text{ а})$$

$$i_- = 1000 \cdot z_- c_- \cdot u_- \cdot \frac{U}{l} \cdot F, \quad (6 \text{ б})$$

где F – число Фарадея (96500 Кл моль⁻¹), c_{\pm} – молярная концентрация ионов, моль $\cdot \text{л}^{-1}$, 1000 – коэффициент, связывающий размерности величин ($1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$).

Поскольку для бинарного электролита $z_+ \cdot c_+ = z_- \cdot c_- = z_i \cdot c_i$, где c_i – молярная концентрация раствора, то суммарная плотность тока i ионов обоих знаков будет равна

$$i = i_+ + i_- = 1000 \cdot z_i c_i \cdot \frac{U}{l} \cdot F \cdot (u_+ + u_-). \quad (7)$$

Сравнивая уравнения (7) и (4), можно выразить удельную электропроводность раствора через абсолютные подвижности ионов

$$\kappa = 1000 \cdot z_i c_i \cdot F \cdot (u_+ + u_-). \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что удельная электропроводность зависит от концентрации раствора и абсолютной подвижности ионов электролита. При повышении температуры увеличивается скорость движения ионов, поэтому возрастает удельная электропроводность.

По способности к электролитической диссоциации условно выделяют *сильные* и *слабые* электролиты [4]. Способность электролитов к диссоциации характеризуют степенью α и константой диссоциации $K_{\text{дис}}$. Сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциируют на ионы практически полностью (более 60% молекул), слабые – частично (менее 30% молекул), соответственно $\alpha > 0,6$ ($K_{\text{дис}} \approx 1$) и $\alpha < 0,30$ ($K_{\text{дис}} < 10^{-2}$). Поэтому удельная электропроводность слабого электролита зависит от степени его диссоциации α . Эту зависимость можно представить формулой

$$\kappa = \alpha \cdot 1000 \cdot z_i c_i \cdot F \cdot (u_+ + u_-) \dots \quad (9)$$

Таким образом, удельная электропроводность зависит от природы электролита.

Графическая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора выражается кривой с максимумом [3] (рис. 1).

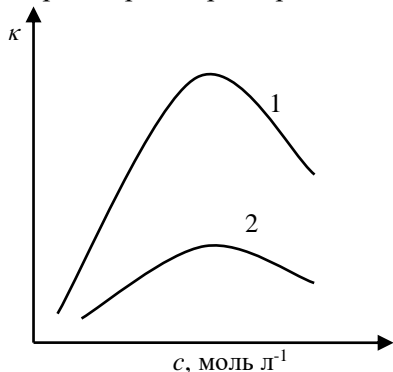


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от молярной концентрации вещества: 1 – сильный электролит; 2 – слабый электролит.

Это объясняется уменьшением степени диссоциации слабого электролита и ростом межионного взаимодействия в растворах сильных электролитов при увеличении концентрации. Влияние этих факторов оказывается более сильным, чем увеличение концентрации ионов вследствие увеличения общей концентрации электролита, поэтому происходит уменьшение удельной электропроводности раствора.

Произведение $F \cdot u_i$ называют *подвижностью иона* λ_i [размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$]

$$\lambda_i = F \cdot u_i \quad (10)$$

Доля тока, переносимая данным ионом, называется *числом переноса* t_i иона. Для бинарного электролита

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (11.a)$$

и

$$t_- = \frac{i_-}{i_+ + i_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (11.б)$$

причем по определению $t_+ + t_- = 1$.

В общем случае подвижности катиона и аниона изменяются в зависимости от концентрации неодинаково, поэтому числа переноса зависят от концентрации раствора.

Эквивалентной электропроводностью λ называют электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль эквивалентов вещества и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга [6]. В системе СИ эквивалентная электропроводность имеет размерность в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Эквивалентную электропроводность обычно измеряют

в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Итак, при любой концентрации раствора между электродами находится 1 моль эквивалентов растворенного электролита.

Удельная κ [размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$] и эквивалентная λ [размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$] электропроводности раствора связаны между собой соотношением [2]:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}, \quad (12)$$

где c – молярная концентрация эквивалента вещества в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, 1000 – коэффициент, связывающий размерности величин ($1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ см}^3$).

Таким образом, удельная электропроводность – это проводимость постоянного объема раствора электролита, а эквивалентная электропроводность – это проводимость переменного объема раствора электролита, содержащего постоянное количество вещества.

Рассмотрим зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора электролита. С увеличением концентрации электролита уменьшается степень диссоциации слабых электролитов.

Согласно теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля, каждый ион полностью диссоциированного электролита окружен ионами, образующими ионную атмосферу противоположного знака [2]. С увеличением концентрации электролита увеличивается электростатическое взаимодействие между ионами сильных электролитов. Поэтому эквивалентная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации сильного электролита (рис. 2). При наложении внешнего электрического поля центральный ион и ионная атмосфера движутся в противоположных направлениях.

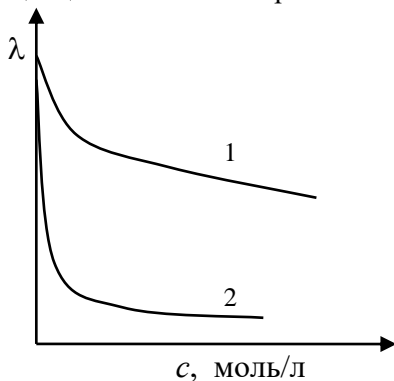


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности от молярной концентрации эквивалента вещества: 1 – сильный электролит; 2 – слабый электролит.

Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную центральному иону, вызывает *электрофоретическое торможение*, обусловленное движением сольватированных ионов против потока сольватированных ионов ионной атмосферы. Торможение может быть

обусловлено также 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*. Кроме того, при больших концентрациях электролита в растворе могут образоваться ионные пары и тройки. В результате число частиц, участвующих в переносе электричества в растворе, уменьшается.

Подвижность иона при бесконечном (предельном) разбавлении называют *предельной подвижностью иона* [1] и обозначают λ_i^0 [размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$].

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (13)$$

Уравнение (13) выражает *закон независимого движения ионов Кольрауша*: эквивалентная электропроводность предельно разбавленного раствора λ^0 равна сумме предельных подвижностей катиона (λ_+^0) и аниона (λ_-^0). Значения предельных подвижностей ионов вычислены и приводятся в справочниках физико-химических величин [3]. Физический смысл этого закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого вида ионов в общую электропроводность раствора. *Числа переноса* ионов бинарного электролита

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (14.a)$$

$$t_- = \frac{i_-}{i_+ + i_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (14.б)$$

Если в растворе несколько электролитов, то число переноса i -го иона определяется по уравнению [1]:

$$t_+ = \frac{c_i \cdot \lambda_i}{\sum \lambda_i}. \quad (15)$$

Зная числа переноса катиона и аниона, по уравнениям (14) можно рассчитать подвижность отдельного иона.

Разная сольватация катионов и анионов в разных растворителях обуславливает различие чисел переноса для ионов одной и той же соли в разных растворителях.

Теоретический расчет, выполненный Дебаем и Хюккелем на основании электростатической модели строения раствора электролита, показывает, что в разбавленных растворах электролитов (концентрация меньше 0,01 моль эквивалентов в литре), уменьшение эквивалентной электропроводности пропорционально корню квадратному из концентрации (закон квадратного корня Кольрауша). Зависимость описывается уравнением

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (16)$$

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

Используя результаты измерений λ для серии разбавленных стандартных растворов данного сильного электролита, можно построить график зависимости $\lambda = f(\sqrt{c})$. Для сильных электролитов эта зависимость является линейной (рис. 3, прямая 1).

Методом графического экстраполяции можно найти λ^0 (рис. 3, прямая линия 1). Величина λ^0 соответствует предельной эквивалентной электропроводности раствора, когда межионное взаимодействие отсутствует. Определить λ^0 слабого электролита данным способом невозможно, поскольку для слабого электролита зависимость $\lambda = f(\sqrt{c})$ является нелинейной (рис. 3, кривая 2).

Представляет интерес отношение эквивалентной электропроводности электролита к предельной

эквивалентной электропроводности при данной температуре [6]. Для сильных электролитов это отношение называют *коэффициентом электропроводности*:

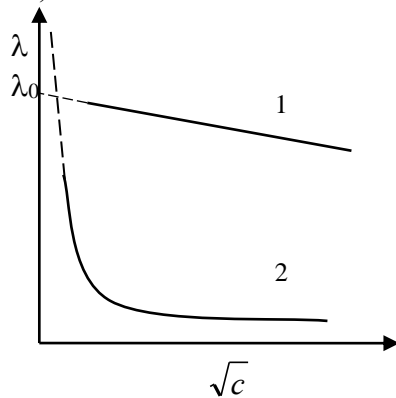


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности от \sqrt{c} : 1 – сильный электролит; 2 – слабый электролит.

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (17)$$

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

В растворах слабых электролитов это отношение характеризует степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (18)$$

Зная степень диссоциации слабого электролита, можно рассчитать константу равновесия реакции диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Если уравнение диссоциации слабого электролита имеет вид: $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$. Тогда выражение константы его диссоциации можно записать следующим образом

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}. \quad (19)$$

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

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}. \quad (20)$$

Разведением называют величину обратную концентрации $v = \frac{1}{c}$.

При $\alpha \ll 1$ значением α в знаменателе можно пренебречь и получить уравнение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}} = \sqrt{K_{\text{дис}} v}. \quad (21)$$

Последние два уравнения носят название *закона разведения Оствальда*, в соответствии с которым степень диссоциации электролита прямо пропорциональна корню квадратному из разведения. Подставляя соотношение (18) в уравнение (20), получаем еще одну формулу закона разведения Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}. \quad (22)$$

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

$$\ln \frac{K_{\text{дис}, T_2}}{K_{\text{дис}, T_1}} = \frac{\Delta H_{\text{дис}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (23)$$

Изменение энергии Гиббса реакции диссоциации можно вычислить по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{\text{дис}} = -RT \ln K_{\text{дис}}. \quad (24)$$

Зная тепловой эффект изменения энергии Гиббса реакции диссоциации, легко вычислить изменение энтропии $\Delta S_{\text{дис}}$:

$$\Delta S_{\text{дис}} = \frac{\Delta H_{\text{дис}} - \Delta G_{\text{дис}}}{T}. \quad (25)$$

Измерение электропроводности *малорастворимого электролита* позволяет рассчитать произведение его растворимости (K_S) и растворимость (S). Вследствие малой растворимости, насыщенный раствор такого электролита можно рассматривать как разбавленный, поэтому $\lambda = \lambda^0$. Согласно уравнению (12) для малорастворимого электролита

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}. \quad (26)$$

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

$$\lambda^0 = \frac{1000 \cdot (\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{c}. \quad (27)$$

Из формулы (27) можно выразить молярную концентрацию эквивалента малорастворимого электролита в насыщенном растворе

$$c = \frac{1000 \cdot (\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}})}{\lambda^0}. \quad (28)$$

Для определения концентрации раствора по уравнению (28) нужно измерить удельные электропроводности раствора и растворителя (H_2O). Значение λ^0 можно рассчитать по уравнению (27), а затем найти концентрацию и произведение растворимости. Если при диссоциации малорастворимой соли концентрации катионов и анионов равны между собой, например, $\text{Ag}_{(\text{ТВ})} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{Р-Р})}^+ + \text{Cl}_{(\text{Р-Р})}^-$, тогда $K_S = c^2$.

2. Измерение электропроводности

Для измерения электропроводности растворов электролитов используют специальные *кондуктометрические ячейки* [6].

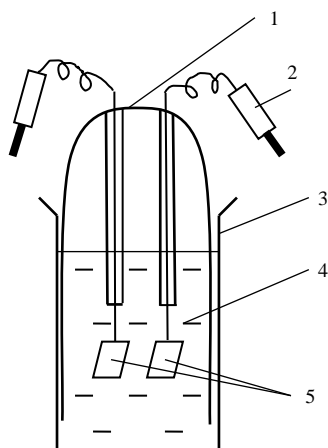


Рис. 4. Схема кондуктометрической ячейки: 1 – корпус ячейки; 2 – штекер для подключения ячейки к прибору; 3 – стакан; 4 – раствор электролита; 5 – платиновые пластинчатые электроды.

Кондуктометрические ячейки обычно имеют вид стеклянного сосуда, внутри которого впаяны два параллельных плоских платиновых электрода, площадью приблизительно 1 см^2 (рис. 4).

Такая ячейка погружается в стакан с раствором. Экспериментально измеряемая с помощью ячейки величина сопротивления раствора зависит от многих факторов (размера электродов, их формы, взаимного расположения и других), которые не всегда поддаются точному учету. Поэтому удельная электропроводность раствора κ связана с экспериментальной измеренной величиной

сопротивления посредством поправочного коэффициента K , называемого *константой ячейки (сосуда)*. Из формулы (2) следует, что

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{K}{R}, \quad (29)$$

где константа ячейки $K = \frac{l}{S}$ (размерность см^{-1}).

Константу сосуда находят экспериментально с помощью стандартных растворов с известными в широкой области температур и концентраций значениями удельной электропроводности. Обычно в качестве стандартных растворов используют водные растворы KCl или NaCl .

Сопротивление стандартного раствора R_{cm} измеряют, удельную электропроводность стандартного раствора κ_{cm} берут из соответствующей таблицы справочника физико-химических величин. Константу сосуда находят по формуле

$$K = R_{cm} \kappa_{cm}. \quad (30)$$

Тогда удельную электропроводность раствора κ можно рассчитать по формуле

$$\kappa = \frac{K}{R}. \quad (31)$$

Прохождение постоянного тока через ячейку приводит к поляризации электродов из-за протекающих химических реакций (электролиза). Поэтому при измерении электропроводности электролитов используют переменный ток. Незначительная поляризация постоянно уничтожается при перемене направления тока. Кольрауш впервые применил переменный ток и предложил схему прибора для измерения сопротивления растворов электролитов (рис. 5).

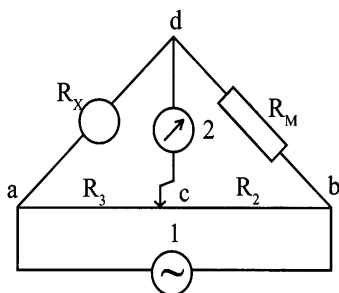


Рис. 5. Схема прибора Кольрауша для измерения сопротивления растворов электролитов.

Сосуд 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 из соотношения

$$R_x = R_M \cdot \frac{R_3}{R_2} = R_M \cdot \frac{l(ac)}{l(bc)}. \quad (32)$$

Неизвестную электропроводимость раствора можно найти по формуле

$$W_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_2}{R_M R_3}. \quad (33)$$

Промышленность выпускает различные приборы для измерения электропроводности, в том числе и с цифровой индикацией, которые позволяют реализовать предложенный Кольраушем метод измерения электропроводности электролитов. Электрическое сопротивление электролитов можно измерить с помощью омметра, который измеряет сопротивление проводников постоянному току. Для этого нужно при-

соединить к нему кондуктометрическую ячейку через модулятор переменного тока.

ЛАБОРАТОРНАЯ
РАБОТА № 11.1

Электропроводность водных растворов
сильных электролитов

Цель работы: изучение концентрационной зависимости электропроводности водных растворов сильных электролитов.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи.

1. Определить константу сосуда, используя указанные в задании стандартные растворы электролита.
2. Измерить электрическое сопротивление указанных в задании растворов сильного электролита.
3. Рассчитать удельную и эквивалентную электропроводности исследованных растворов.
4. Установить вид концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности для исследованного сильного электролита и графически определить эквивалентную электропроводность предельно разбавленного раствора электролита λ^0 .

Приборы и реактивы

1. Растворы солей для приготовления исследуемых растворов.
2. Стеклообразные цилиндры на 25мл и 10 мл.
3. Стаканчик на 50 мл.
4. Источник переменного тока.
5. Реохордный мост Р-38.
6. Омметр, к которому присоединен модулятор переменного тока.
7. Кондуктометрическая ячейка.

Ход выполнения работы

1. Получите у преподавателя задание.
2. Произведите измерения электрического сопротивления указанных в задании стандартных растворов. Для этого нужно налить 20 мл раствора в стеклянный стаканчик на 50 мл, затем погрузить в него кондуктометрическую ячейку. Следите за тем, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Для измерения электрического со-

противления электролитов можно использовать реохордный мост Р-38 или омметр, к которому присоединен модулятор переменного тока. Следуя руководству (приложение 1) для выбранного вами прибора, произведите измерения электрического сопротивления указанных в задании стандартных растворов электролита. Затем вычислите две константы сосуда, используя значения удельной электропроводности стандартных растворов, которые представлены в таблице 1 приложения 2. Рассчитайте среднее значение константы сосуда на основе полученных значений.

3. Приготовьте раствор электролита заданной концентрации в соответствии с заданием. Произведите измерение его электрического сопротивления. Повторите измерения сопротивления для еще трех указанных в задании концентраций данного электролита, получая каждый следующий раствор из предыдущего раствора, разбавляя его пополам дистиллированной водой. Сохраняйте объем раствора 20 мл.

4. Рассчитайте значения удельной электропроводности исследованных растворов, используя найденное среднее значение константы сосуда K_{cp} , по формуле:

$$\kappa = \frac{K_{cp}}{R_x}.$$

4. Вычислите эквивалентные электропроводности исследованных растворов по формуле, которая приведена в теоретической части. Экспериментальные данные и расчетные величины представьте в виде таблицы 1.

Таблица 1.

Электрическое сопротивление, удельная и эквивалентная электропроводности водного раствора электролита

Концентрация раствора c , моль \cdot л ⁻¹	\sqrt{c}	Сопротивление (R), Ом	Удельная электропроводность (κ), Ом ⁻¹ \cdot см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность (λ), Ом ⁻¹ \cdot см ² \cdot моль ⁻¹

5. Графически и аналитически установите вид концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности для исследованного сильного электролита. Графически определите эквивалентную электропроводность предельно разбавленного раствора электролита λ^0 и

сравните полученное значение с рассчитанным по закону Кольрауша значением. Предельные подвижности ионов представлены в таблице 1 приложения 2.

6. Оформите отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, приборы и реактивы, которые вы использовали при выполнении работы, расчетные формулы, расчеты, таблицу 1, графики зависимостей $\lambda = f(c)$, $\lambda = f(\sqrt{c})$ и выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11.2	Электропроводность водных растворов слабых электролитов
-------------------------------	--

Используя представленные выше теоретические основы, предложите цель, сформулируйте задачи и план самостоятельного исследования электропроводности слабого электролита. Обсудите свои предложения с преподавателем и подготовьте обоснованную программу исследования. Проведите исследование, обработайте результаты, сделайте выводы и представьте в письменном виде отчет о проделанной работе, в котором приведите использованные вами при выполнении работы приборы, реактивы, формулы, расчеты, графики.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11.3	Определение произведения растворимости малорастворимого электролита
-------------------------------	--

Используя представленные выше теоретические основы, сформулируйте задачи и план исследования электропроводности малорастворимого электролита, необходимого для определения его произведения растворимости. Обсудите свои предложения с преподавателем и подготовьте обоснованную программу исследования. Проведите исследование, обработайте результаты, сделайте выводы и представьте в письменном виде отчет о проделанной работе, в котором приведите использованные вами при выполнении работы приборы, реактивы, формулы, расчеты, графики.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлена электропроводность проводников I и II рода?
2. Какова размерность, физический смысл удельной электропроводности электролита? Какой характер имеет концентрационная зависимость удельной электропроводности электролита? Дайте обоснованный ответ.

3. Как температура влияет на удельную электропроводность электролита?
4. Какова размерность, физический смысл эквивалентной электропроводности электролита? Какой характер имеет концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности электролита? Дайте обоснованный ответ.
5. Как определяется абсолютная подвижность иона?
6. Как определяется предельная подвижность иона?
7. Как формулируются законы независимого движения ионов и квадратного корня Кольрауша?
8. Как можно рассчитать удельную электропроводность через абсолютные подвижности ионов и степень диссоциации электролита?
9. Какова взаимосвязь удельной и эквивалентной электропроводностей раствора?
10. Как можно определить λ_0 для сильных электролитов?
11. Выведите формулы, отражающие закон разведения Оствальда.
12. Что показывает коэффициент электропроводности?
13. Чем обусловлены два эффекта торможения в растворах сильных электролитов?
14. Каков принцип работы прибора Кольрауша для измерения сопротивления электролитов?
15. Почему при определении электропроводности растворов необходимо пользоваться переменным током?
16. Каково устройство кондуктометрической ячейки? Как можно определить константу сосуда? Какой ее физический смысл? Для чего она используется?
17. Чем обусловлена электропроводность дистиллированной воды?
18. Приведите примеры применения кондуктометрии как метода, основанного на измерении электропроводности растворов, для определения теплового эффекта, энергии Гиббса, энтропии реакции диссоциации, растворимости малорастворимого электролита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.
2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.

Руководство для эксплуатации реохордного моста Р – 38

По принципу моста Кольрауша работает реохордный мост Р – 38. Верхняя панель прибора схематично представлена на рисунке.

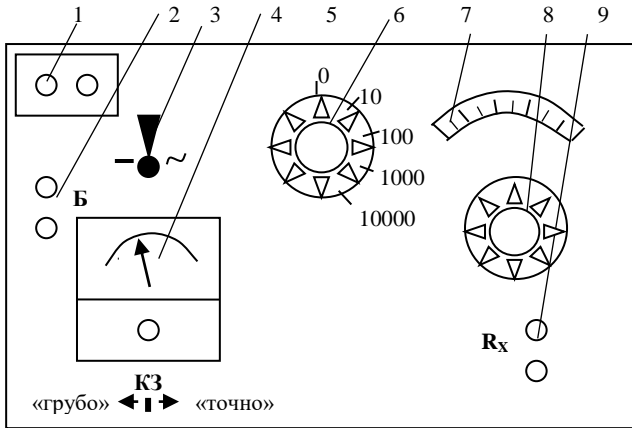


Рис. П1. Верхняя панель реохордного моста Р-38: 1 - гнезда для подключения прибора к электрической сети; 2 – гнезда для подключения батареи аккумулятора; 3 – тумблер для переключения прибора на постоянный или переменный ток; 4 - гальванометр; 5 - переключатель для грубых и тонких измерений; 6 – ручка магазина сопротивлений; 7 – шкала реохорда; 8 - ручка реохорда; 9 - гнезда для подключения штекеров ячейки.

Подключите вилку сетевого шнура моста Р-38 к сети ~ 220 В. Затем подключите штекеры кондуктометрической ячейки, погруженной в раствор электролита, к гнездам 9 на верхней панели моста. Для измерения электрического сопротивления раствора электролита нужно осуществить следующие действия:

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) уравновесить мост;

д) рассчитать величину измеряемого сопротивления по формуле $R_x = mR$, где m - отсчет по шкале реохорда (7), aR - значение на указателе положения ручки магазина сопротивлений (6).

По окончании каждого измерения сопротивления следует переключатель гальванометра (5) ставить в среднее положение «КЗ» (короткозамкнутый).

По окончании измерений отключите вилку сетевого шнура моста от сети ~ 220 В.

Руководство для эксплуатации омметра

Для измерения электрического сопротивления раствора с помощью омметра нужно осуществить следующие действия.

1. Подключить измерительные провода красного цвета, присоединенные к разъемам I1 и I2 на лицевой панели прибора, к модулятору переменного тока.

2. Подключить кондуктометрическую ячейку, погруженную в раствор электролита, к модулятору.

3. Подключить вилки сетевых шнуров омметра и модулятора переменного тока к сети ~ 220 В.

3. Войти в меню омметра, нажав кнопку « \downarrow » на лицевой панели прибора.

4. Перемещаясь по меню с помощью кнопок вверх « \uparrow » и вниз « \downarrow », расположенных на лицевой панели прибора, выбрать режим: «измерение». Сообщение о режиме выводится на дисплей. Затем нажать кнопку « \downarrow » для того, чтобы выйти из меню.

5. Выбрать предел измерения (1 кОм или 1 к Ω), нажимая кнопки вверх « \uparrow » и вниз « \downarrow ». При этом на дисплей, кратковременно, выводится сообщение о выбранном диапазоне.

6. Записать, отображенное на дисплее измеренное текущее значение сопротивления раствора.

7. Затем можно проводить измерения сопротивления всех приготовленных вами растворов по очереди, не повторяя операций ручной настройки прибора, поскольку омметр обеспечивает работу в режиме многократных измерений.

8. По окончании измерений вилки сетевых шнуров омметра и модулятора переменного тока отключите от сети ~ 220 В.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П 2.1

Предельные подвижности ионов при 298 К

Ион	$\lambda_0, \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1} \text{эКВ}^{-1}$
H ⁺	324,92
Na ⁺	45,38
K ⁺	67,14
½ Ba ²⁺	63,60
½ Ca ²⁺	59,50
½ Mg ²⁺	53,00
OH ⁻	178,80
CH ₃ COO ⁻	36,68
Cl ⁻	68,96
½ SO ₄ ²⁻	71,72
½ CO ₃ ²⁻	69,30

Таблица П 2.2

Удельная электропроводность растворов при 298К

Концентрация, моль л ⁻¹	$K, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	
	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

Электропроводность растворов электролитов

Составители:

РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна
РАСЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,25. Уч.-изд. л. 1,16
Тираж 50 экз.

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

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

