

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания к лабораторным занятиям
по теме «Электропроводность растворов электролитов»
для студентов химико-технологических специальностей**

Минск 2007

УДК 544.62(075.8)

ББК 24.57я73

Ф 50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: *А. И. Клындюк, Е. А. Чижова*

Рецензент профессор, доктор технических наук
Мурашкевич А. Н.

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2007 год. Поз. 73.

Для студентов химико-технологических специальностей.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составители: **Клындюк** Андрей Иванович
Чижова Екатерина Анатольевна

Редактор И. О. Гордейчик

Подписано в печать 22.02.2007. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 500 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛП 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП 02330/0056739 от 22.01.2004.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание является частью лабораторного практикума по курсу «Физическая химия», читаемому студентам различных химико-технологических специальностей на кафедре физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета, и содержит методические указания для проведения лабораторных занятий по теме «Электропроводность растворов электролитов» указанного курса.

Издание состоит из четырех разделов. В первом разделе кратко изложены основные теоретические сведения, необходимые и достаточные для самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторных работ: даны понятие об электролитах и их классификация; рассмотрены способы выражения электрической проводимости растворов электролитов и проанализированы факторы, влияющие на величину электропроводности этих растворов; описаны основные практические приложения измерений электропроводности растворов электролитов.

Второй раздел содержит описание кондуктометра ЕС 215 фирмы Hanna Instruments (Германия) и особенности проведения измерений электропроводности растворов с его помощью.

В третьем разделе подробно изложены методики проведения лабораторных работ.

В издание включены также вопросы и задачи, упрощающие контроль усвоения студентами материала по данной теме (четвертый раздел). Приведенные в приложении таблицы физико-химических данных делают издание в некоторой степени самодостаточным и упрощают проведение расчетов как при выполнении лабораторных работ, так и при решении задач различной степени сложности по теме «Электропроводность растворов электролитов».

Представленный в издании материал полностью соответствует образовательным стандартам, типовой программе по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 24.05.2001 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД–104/тип), и рабочим программам по данной дисциплине для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений Республики Беларусь.

1. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучаются процессы, связанные с *переносом заряда* в различных физико-химических системах (растворы, расплавы, твердые электролиты), а также явления, возникающие при переносе заряда через границу раздела двух фаз. Иначе говоря, электрохимию можно определить как науку, изучающую физико-химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или происходящие под действием электрического тока.

В 1883–1887 гг. шведский ученый С. Аррениус разработал *теорию электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, некоторые вещества, получившие название *электролитов*, при растворении в воде распадаются на положительно («+») и отрицательно («-») заряженные ионы, называемые соответственно *катионами* и *анионами**. Количество образующихся при диссоциации веществ зарядов положительно и отрицательно заряженных частиц одинаково, поэтому раствор в целом остается электронейтральным. Различают сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты – это вещества, которые при растворении в воде *полностью* диссоциируют на ионы (NaCl, NaOH и др.).

Слабые электролиты – это вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы лишь частично (CH₃COOH, NH₄OH, H₂CO₃, H₂S и др.). Для описания растворов слабых электролитов используют понятие *степени диссоциации* α :

$$\alpha = \frac{\Delta n}{n_0}, \quad (1)$$

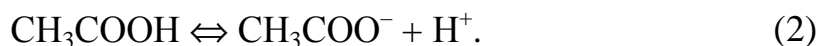
где Δn – количество молекул электролита, распавшихся на ионы;
 n_0 – исходное количество молекул растворенного вещества.

* Более общим является определение электролитов как веществ, в которых в заметной концентрации присутствуют ионы, обуславливающие прохождение электрического тока (ионную проводимость). Различают электролиты твердые, растворы электролитов и ионные расплавы.

Степень диссоциации α слабого электролита определяется его природой и природой растворителя, зависит от температуры и концентрации растворенного вещества. Так как $\Delta n < n_0$, то $\alpha < 1$.

Следует различать понятия растворимости электролита и его силы (способности к диссоциации). Вещество может быть плохо растворимо в воде и являться сильным электролитом (например, сульфат бария BaSO_4 в воде) и, наоборот, хорошо растворяться, но при этом практически не диссоциировать (не распадаться на ионы) в растворителе (например, этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде).

В растворах слабых электролитов между ионами и непродиссоциировавшими молекулами устанавливается равновесие. Рассмотрим это равновесие на примере процесса диссоциации типичного слабого электролита – уксусной кислоты:



Количественной характеристикой процесса диссоциации является *константа диссоциации* K_d . Для реакции (2) константа диссоциации K_d может быть выражена следующим образом:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (3)$$

где C_{H^+} и $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ – равновесные концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$;

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – равновесная концентрация непродиссоциировавших молекул CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$.

Как видно из уравнения (3), K_d , по сути, является концентрационной константой равновесия ($K_C = K_d$) реакции (процесса) диссоциации слабого электролита.

Константа диссоциации K_d определяется природой растворителя и растворенного вещества, зависит от температуры и не зависит от концентрации слабого электролита в растворе (при малых концентрациях растворов). При больших концентрациях при описании диссоциации следует применять понятие активности и термодинамической константы равновесия $K_a = K_d$ (см. подразд. 1.2).

Получим уравнение, связывающее степень α и константу K_d диссоциации слабого электролита (на примере CH_3COOH).

Из выражения (1), с учетом формулы (2), следует, что $C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha \cdot C_0$ (C_0 – исходная концентрация CH_3COOH , моль \cdot л $^{-1}$), тогда $C_{CH_3COOH} = (1 - \alpha) \cdot C_0$. Подставляя эти соотношения в уравнение (3), получим:

$$K_d = C_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (4)$$

где $V = \frac{1}{C_0}$ – разведение раствора (величина, обратная концентрации раствора), л \cdot моль $^{-1}$.

Уравнение (4) называют *законом разведения* (или разбавления) *Оствальда*. Если степень диссоциации слабого электролита в растворе невелика ($\alpha \ll 1$), то, учитывая, что при малых α ($\alpha \ll 1$) знаменатель дроби в (4) близок к единице ($(1 - \alpha) \approx 1$), уравнение (4) можно записать в упрощенном виде:

$$K_d \approx C_0 \cdot \alpha^2 \approx \frac{\alpha^2}{V}. \quad (5)$$

На практике такое упрощение применимо, если $\alpha \leq 0,01$. Выражая из (5) степень диссоциации α , получаем:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} \approx \sqrt{K_d \cdot V}. \quad (6)$$

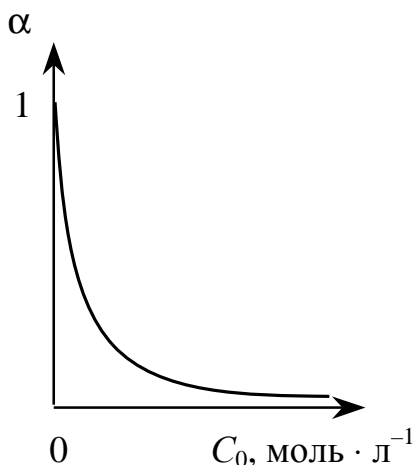


Рис. 1. Зависимость степени диссоциации α слабого электролита от концентрации раствора C_0

Как видно из уравнения (6), степень диссоциации слабого электролита (α) тем выше, чем выше разведение раствора (V), т. е. чем меньше его концентрация в растворе (C_0).

Зависимость $\alpha = f(C)$ приведена на рис. 1. Как видно из формулы (4) и рис. 1, степень диссоциации слабого электролита уменьшается при увеличении концентрации этого электролита в растворе. Из (6) можно показать, что степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от 0 до 1:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \alpha = 1, \quad \lim_{C \rightarrow \infty} \alpha = 0.$$

1.2. Активность и коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора

Концентрация заряженных частиц (катионов и анионов) в растворах сильных электролитов довольно велика (по сравнению с растворами слабых электролитов той же концентрации), поэтому при описании их свойств необходимо учитывать электростатическое взаимодействие между ионами. Для учета этого взаимодействия при описании растворов сильных электролитов используют понятие *активности*:

$$a = \gamma_C \cdot C; \quad a = \gamma_m \cdot m, \quad (7)$$

где a – активность, т. е. исправленная (действующая) концентрация;
 γ_C и γ_m – молярный и моляльный коэффициенты активности;
 C и m – молярная и моляльная концентрации раствора.

Коэффициент активности γ является характеристикой сил меж-ионного взаимодействия, он показывает, насколько свойства реального раствора отличаются от свойств идеального раствора.

На практике при описании растворов сильных электролитов используют моляльную концентрацию, при этом активности катионов и анионов рассчитывают по формулам:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+ = \gamma_+ \cdot \nu_+ \cdot m; \quad a_- = \gamma_- \cdot m_- = \gamma_- \cdot \nu_- \cdot m, \quad (8)$$

где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона (моляльные);

m_+ и m_- – моляльные концентрации катиона и аниона;

ν_+ и ν_- – ионные стехиометрические коэффициенты катиона и аниона, показывающие, какое количество ионов образуется при диссоциации одной «молекулы» электролита (какое количество молей катионов и анионов образуется при диссоциации одного моля электролита).

Активности (a_+ и a_-) или коэффициенты активности (γ_+ и γ_-) отдельных ионов экспериментально определить невозможно, поскольку не существуют растворы, содержащие только положительные или только отрицательные ионы. Для того чтобы обойти это затруднение, вводят понятие *средней ионной активности*

a_{\pm} , которую рассчитывают как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (9)$$

Величину средней ионной активности (a_{\pm}) можно рассчитать по уравнению

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot v_{\pm} \cdot m, \quad (10)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности;

v_{\pm} – средний ионный стехиометрический коэффициент, который можно рассчитать по формуле

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (11)$$

Например, для сульфата натрия Na_2SO_4 и хлорида натрия NaCl , диссоциирующих в воде по уравнениям



величины среднего ионного стехиометрического коэффициента составят:

$$v_{\pm, \text{Na}_2\text{SO}_4} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} \approx 1,59$$

и

$$v_{\pm, \text{NaCl}} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{1} = 1 \text{ соответственно.}$$

Значение среднего ионного коэффициента активности γ_{\pm} можно определить по справочнику либо рассчитать с помощью *предельного закона Дебая – Хюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}, \quad (12)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и относительной диэлектрической проницаемости ϵ растворителя:

$$A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{\frac{3}{2}}}, \quad (13)$$

$A = 0,509$ для водных растворов при $T = 298$ К;

z_+ и z_- – заряды катиона и аниона;

I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2, \quad (14)$$

где m_i и z_i – моляльная концентрация и заряд i -го иона, $m_i = \nu_i \cdot m$ ($m_+ = \nu_+ \cdot m$, $m_- = \nu_- \cdot m$).

Так, ионная сила 0,002-моляльного раствора фосфата калия K_3PO_4 ($m_{K_3PO_4} = m = 0,002$ моль/кг H_2O) рассчитывается по формуле

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2} (m_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + m_{PO_4^{3-}} \cdot z_{PO_4^{3-}}^2),$$

и поскольку $m_{K^+} = 3m_{K_3PO_4}$, $z_{K^+} = 1$, $m_{PO_4^{3-}} = m_{K_3PO_4}$, $z_{PO_4^{3-}} = 3$, то

$$I_{K_3PO_4} = \frac{1}{2} (3 \cdot m \cdot 1^2 + m \cdot 3^2) = 6 \cdot m = 0,012.$$

При необходимости использования в расчетах активностей отдельных ионов (катионов или анионов) принимают, что

$$a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}, \quad (15)$$

т. е. выражают активность отдельных ионов через среднюю ионную активность. Так, например, расчет водородного показателя растворов сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и др.) проводят по формуле

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg a_{\pm} = -\lg(\gamma_{\pm} \cdot \nu_{\pm} \cdot m). \quad (16)$$

При разбавлении раствора силы межйонного взаимодействия вследствие увеличения расстояния между ионами уменьшаются, и в бесконечно разбавленном растворе, когда ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, энергия взаимодействия между ионами приближается к нулю, и тогда

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1, \quad \lim_{m \rightarrow 0} a = m.$$

В растворах слабых электролитов концентрация ионов невелика и энергия взаимодействия между ионами мала. Вследствие этого при описании свойств растворов слабых электролитов можно использовать понятие не активности, а концентрации. Так, например,

расчет водородного показателя растворов слабых кислот (CH_3COOH и др.) проводят по формуле

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(\alpha \cdot C_0), \quad (17)$$

а константу диссоциации (константу равновесия реакции диссоциации) слабого электролита часто выражают через равновесные концентрации (см. формулу (3)).

Вместе с тем при строгом описании диссоциации слабых электролитов необходимо учитывать взаимодействие между ионами в растворе и константу равновесия реакции диссоциации выражать через активности ее участников. Так, например, термодинамическая константа равновесия K_a реакции (2) выражается как:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (18)$$

где a_{H^+} , $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ и $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – равновесные активности ионов H^+ , CH_3COO^- , образовавшихся при диссоциации молекул CH_3COOH , и равновесная активность непродиссоциировавших молекул CH_3COOH .

Термодинамическая константа равновесия K_a зависит только от природы участников реакции и температуры и не зависит от активностей участников реакции диссоциации (при любых концентрациях растворов).

1.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрическая проводимость. Закон Кольрауша

Под *электропроводностью*, или *электрической проводимостью*, σ понимают способность вещества, его расплава или раствора проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля; электропроводность – величина, обратная электросопротивлению R :

$$\sigma = 1/R, [\sigma] = \text{См (сименс) или Ом}^{-1}. \quad (19)$$

Удельная электрическая проводимость κ – это проводимость столбика раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м и имеющими площадь по 1 м².

κ – величина, обратная удельному электрическому сопротивлению ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}). \quad (20)$$

Электросопротивление R связано с удельным электросопротивлением ρ соотношением

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (21)$$

где l и S – длина и площадь поперечного сечения проводника.

Подставляя (19) и (21) в (20), получим для κ :

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \sigma \cdot \frac{l}{S}. \quad (22)$$

Согласно закону Ома,

$$U = I \cdot R. \quad (23)$$

Подставляя R из (23) в (22), получим:

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} = \frac{I/S}{U/l} = \frac{j}{E}. \quad (24)$$

Из (24) следует, что величина удельной электропроводности κ численно равна плотности тока j , $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$, протекающего через раствор при напряженности электрического поля E , равной $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , или λ) представляет собой электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль экв растворенного вещества:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N} = \kappa \cdot V, [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}, \quad (25)$$

где C_N – нормальная концентрация (нормальность) раствора, моль экв $\cdot \text{м}^{-3}$;

V – разведение, величина, обратная концентрации, $\text{м}^3 \cdot \text{моль экв}^{-1}$.

Если выразить концентрацию C_N в моль экв $\cdot \text{л}^{-1}$, то, чтобы

связать κ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, и λ , выраженную в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$, уравнение (25) записывают в виде:

$$\lambda = \frac{\kappa}{10^3 \cdot C_N}, \quad [\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \quad (26)$$

С увеличением разбавления растворов электролитов эквивалентная электрическая проводимость растет и в области предельно разбавленных растворов стремится к предельному значению λ_0 (λ_∞):

$$\lim_{C \rightarrow 0} \lambda = \lambda_0, \quad \text{или} \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \lambda = \lambda_\infty.$$

Предельная эквивалентная электрическая проводимость λ_0 – это электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. Величина предельной эквивалентной электропроводности раствора электролита представляет собой сумму независимых величин предельных эквивалентных электрических проводимостей катиона (λ_0^+) и аниона (λ_0^-):

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-. \quad (27)$$

Уравнение (27) справедливо для любых (сильных и слабых) электролитов и называется *законом Кольрауша*, который иногда формулируют следующим образом: в бесконечно (предельно) разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга.

Молярная электрическая проводимость (μ или μ) представляет собой электропроводность раствора, помещенного между двумя одинаковыми параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержался 1 моль растворенного вещества:

$$\mu = \frac{\kappa}{C_M}, \quad [\mu] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (28)$$

Эквивалентная и молярная электрические проводимости связаны между собой простым соотношением:

$$\mu = \lambda \cdot n, \quad (29)$$

где n – количество моль экв в одном моле вещества.

Очевидно, что для одноосновных электролитов (HCl, CH₃COOH и др.) $n = 1$ и $\mu = \lambda$ (численно).

Удельная (κ), эквивалентная (λ) и молярная (μ) электропроводности сильных и слабых электролитов зависят от природы этих электролитов, их концентрации в растворе, природы растворителя и температуры. Рассмотрим более подробно влияние каждого из указанных параметров на κ и λ .

1. **Концентрация раствора электролита.** Как видно из рис. 2, *а*, эквивалентная электропроводность растворов электролитов уменьшается с ростом концентрации растворов. Причины этой зависимости для сильных и слабых электролитов различны.

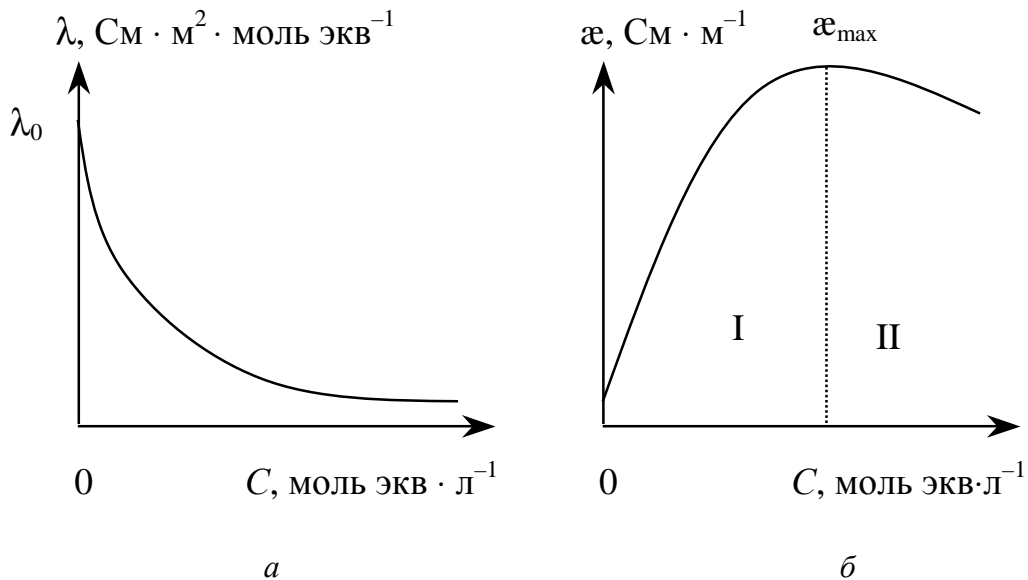


Рис. 2. Зависимость эквивалентной (*а*) и удельной (*б*) электрической проводимости раствора электролита от концентрации этого раствора

Поскольку эквивалентная электропроводность относится к 1 моль экв растворенного вещества, а количество ионов, приходящихся на 1 моль экв сильного электролита в растворе, не зависит от его концентрации, изменение λ с ростом концентрации связано лишь с изменением подвижности (скорости движения) ионов. Увеличение концентрации сильного электролита приводит к пропорциональному увеличению концентрации ионов этого

электролита в растворе (сильный электролит на ионы диссоциирует полностью). Силы электростатического взаимодействия между ионами при этом увеличиваются, вследствие чего уменьшаются подвижность (скорость движения) ионов и эквивалентная электрическая проводимость. Мерой сил электростатического взаимодействия между ионами в растворах сильных электролитов является коэффициент электропроводности f :

$$f = \lambda / \lambda_0, \text{ или } f_i = v_i / v_{0,i} = \lambda_i / \lambda_{0,i}. \quad (30)$$

Коэффициент f показывает, во сколько раз эквивалентная электрическая проводимость i -го иона в растворе с определенной концентрацией электролита (λ_i) меньше эквивалентной электрической проводимости этого иона в бесконечно разбавленном растворе ($\lambda_{0,i}$) или, иначе говоря, во сколько раз скорость движения i -го иона в растворе с определенной концентрацией электролита (v_i) меньше скорости движения этого иона в бесконечно разбавленном растворе ($v_{0,i}$).

Ввиду того что слабые электролиты в растворе диссоциируют на ионы лишь частично, причем степень их диссоциации резко уменьшается с ростом концентрации электролита (рис. 1, уравнение (6)), количество ионов в растворах слабых электролитов любой концентрации невелико и электростатическим взаимодействием между этими ионами можно пренебречь ($f_i = 1$, $v_i = v_{0,i}$). Уменьшение λ с ростом концентрации для растворов слабых электролитов обусловлено именно тем, что α этих веществ с ростом концентрации уменьшается:

$$\alpha = \lambda / \lambda_0. \quad (31)$$

Комбинируя уравнения (30) и (31), можно получить соотношение, связывающее λ и λ_0 для любых электролитов:

$$\lambda = \alpha \cdot f \cdot \lambda_0, \quad (32)$$

которое для сильных электролитов ($\alpha = 1$) превращается в формулу (30), а для слабых ($f = 1$) – в формулу (31).

Как видно из рис. 2, б, зависимость $\alpha = f(C)$ носит экстремальный характер, возрастает с ростом концентрации при

малых C (область I), достигает максимального значения (κ_{\max}) и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации (область II).

Выражая κ через λ , подставим (32) в (25) и получим:

$$\kappa = \lambda \cdot C = \alpha \cdot f \cdot \lambda_0 \cdot C. \quad (33)$$

Учитывая (33), увеличение κ с ростом концентрации электролита в области I можно объяснить тем, что в данном случае решающее влияние на величину удельной электропроводности оказывает увеличение концентрации ионов электролита, осуществляющих перенос заряда в растворе. В области II уменьшение удельной электрической проводимости, обусловленное либо торможением ионов (для сильных электролитов), либо уменьшением степени диссоциации (для слабых электролитов), преобладает над ростом концентрации электролита в растворе, что и приводит к уменьшению удельной электрической проводимости κ с ростом концентрации в области II.

2. Природа электролита. Степень диссоциации α слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем коэффициент электропроводности f сильных электролитов, вследствие чего зависимость $\lambda = f(C)$ для сильных электролитов (рис. 3, а, кривые 1–3) более пологая, чем для слабых (рис. 3, а, кривая 4). Иначе говоря, эквивалентная электрическая проводимость для слабых электролитов с ростом концентрации уменьшается быстрее, чем для сильных.

В водных растворах эквивалентная электрическая проводимость ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- имеет аномально высокое значение:

$$\lambda_{0,\text{H}^+} > \lambda_{0,\text{OH}^-} \gg \lambda_{0,i},$$

где $\lambda_{0,i}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость любого, кроме H^+ или OH^- , иона.

Вследствие этого для различных групп соединений наблюдается следующее соотношение величин эквивалентных электрических проводимостей (для одинаковых концентраций растворов электролитов):

$$\lambda_{\text{кислота}} > \lambda_{\text{основание}} > \lambda_{\text{соль}},$$

что и проиллюстрировано на рис. 3, а (кривые 1–3).

Поскольку удельная (κ) и эквивалентная (λ) электрические проводимости растворов электролитов связаны соотношением (33), очевидно, что удельные электропроводности различных групп сильных электролитов (кислоты, основания, соли) соотносятся так же,

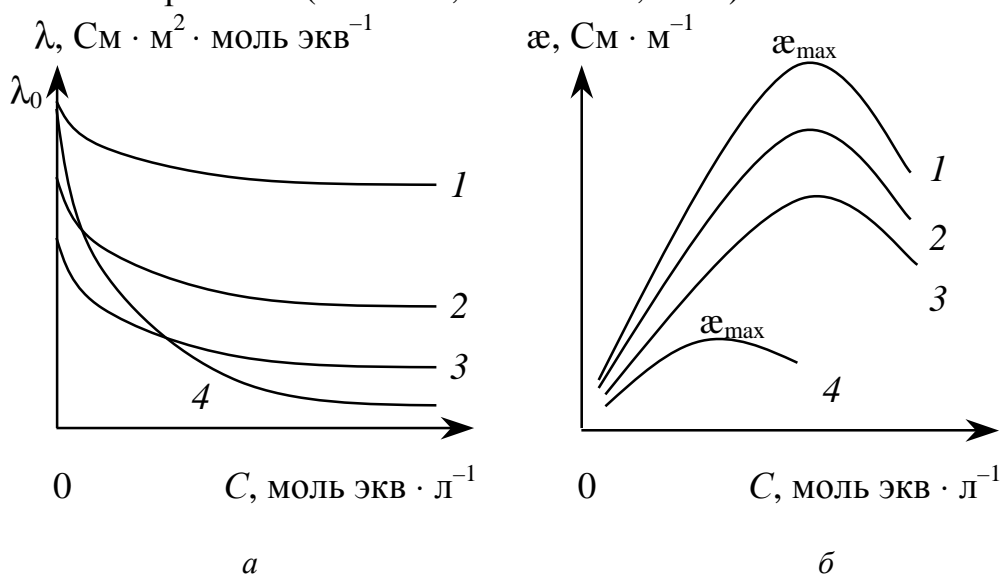


Рис. 3. Концентрационные зависимости эквивалентной (а) и удельной (б) электрической проводимости растворов электролитов: 1 – сильные кислоты; 2 – сильные основания (щелочи); 3 – соли; 4 – слабые кислоты

как и их эквивалентные электрические проводимости (при равных C):

$$\kappa_{\text{кислота}} > \kappa_{\text{основание}} > \kappa_{\text{соль}},$$

что и продемонстрировано на рис. 3, б (кривые 1–3).

Поскольку концентрация ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем в растворах сильных электролитов, величина α для слабых электролитов намного меньше, чем для сильных (рис. 3, б). Как видно из рис. 3, б, экстремальный характер зависимости $\alpha = f(C)$ для слабых электролитов выражен слабее, чем для сильных, и максимум удельной электропроводности для них наблюдается при меньших концентрациях электролита в растворе.

Значения предельной эквивалентной электрической проводимости ионов в растворе зависят от их радиуса и заряда.

Для ионов с одинаковым по величине зарядом подвижность тем больше, чем меньше их размер (радиус). При этом необходимо учитывать, что в водных растворах ионы гидратированы и, следовательно, речь идет о размере (радиусе) гидратированного иона. Ввиду того что маленькие ионы гидратируются сильнее, чем большие, соотношение радиусов гидратированных ионов обратно соотношению радиусов самих ионов:

$$R_{K^+} > R_{Na^+} > R_{Li^+}, \text{ но}$$

$$R_{K^+ (\text{гидр.})} < R_{Na^+ (\text{гидр.})} < R_{Li^+ (\text{гидр.})},$$

вследствие чего

$$\lambda_{0,K^+} > \lambda_{0,Na^+} > \lambda_{0,Li^+}.$$

Близость размеров однозарядных органических анионов

$$R_{CH_3COO^- (\text{гидр.})} \approx R_{CH_2CNCOO^- (\text{гидр.})} \approx R_{HO_2CCOO^- (\text{гидр.})}$$

обуславливает близость значений их предельной эквивалентной электрической проводимости:

$$\lambda_{0,CH_3COO^-} \approx \lambda_{0,CH_2CNCOO^-} \approx \lambda_{0,HO_2CCOO^-}.$$

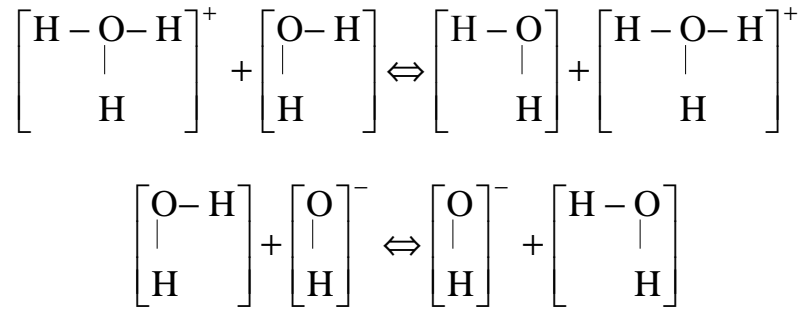
Увеличение заряда иона должно приводить к увеличению его подвижности, однако в данном случае следует учитывать тот факт, что с увеличением заряда иона увеличивается размер его гидратной оболочки. Последнее отрицательно сказывается на подвижности иона и приводит в ряде случаев к тому, что значения предельной эквивалентной электропроводности многозарядных ионов близки к величинам λ_0 однозарядных ионов, а иногда даже ниже последних:

$$\lambda_{0,Fe^{3+}} > \lambda_{0,Fe^{2+}} > \lambda_{0,Na^+},$$

но $\lambda_{0,Al^{3+}} \approx \lambda_{0,Ag^+}$ и $\lambda_{0,Cu^{2+}} < \lambda_{0,Cs^+}$.

Упомянутая уже аномально высокая подвижность ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- в водных растворах обусловлена тем, что перемещение этих ионов в растворе происходит по особому, так называемому *эстафетному, механизму*.

Между ионами гидроксония H_3O^+ и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами OH^- непрерывно происходит обмен протонами H^+ по уравнениям:



причем эти процессы происходят с огромной скоростью (среднее время жизни иона H_3O^+ составляет около 10^{-11} с).

В электрическом поле перескок протона H^+ (эстафета), например от иона гидроксония к молекуле воды, приобретает направленный характер. При такой эстафете сокращается расстояние, которое должен преодолеть катион H^+ в своем движении от положительного электрода к отрицательному.

В других растворителях аномально высокими значениями эквивалентной электропроводности будут обладать ионы, образующиеся при диссоциации этого растворителя (вследствие кооперативного механизма их переноса в растворе), например, в растворе жидкого аммиака наибольшей подвижностью будут обладать ионы NH_4^+ и NH_2^- .

3. Природа растворителя. Согласно эмпирическому правилу Вальдена – Писаржевского, для любого иона или электролита

$$\lambda_0 \cdot \eta = \text{const}, \quad (34)$$

где η – вязкость чистого растворителя.

Таким образом, эквивалентная, а следовательно, и удельная электрическая проводимость раствора электролита обратно пропорциональна вязкости растворителя η , т. е. уменьшается с ростом η .

Предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита λ_0 , вязкость растворителя η и его относительная диэлектрическая проницаемость ε связаны соотношением

$$\lambda_0 \cdot \eta = A \cdot e^{-B/\varepsilon}, \quad (35)$$

где A и B – эмпирические константы.

Согласно (35), эквивалентная (и удельная) электрическая проводимость раствора возрастает при увеличении диэлектрической проницаемости (полярности) растворителя. Уравнение (35) применимо, однако, только для больших ионов в разбавленных растворах, когда электростатическое взаимодействие между ионами невелико.

4. Влияние температуры. Вязкость растворителя экспоненциально уменьшается с ростом температуры (36):

$$\eta_T = \eta_0 \cdot e^{b/T}, \quad (36)$$

где η_T – вязкость растворителя при температуре T ;

η_0 – предэкспоненциальный множитель;

b – константа, зависящая от природы растворителя.

Вследствие этого при повышении температуры ионы могут перемещаться в растворе с меньшими энергетическими затруднениями, и для температурной зависимости предельной эквивалентной электропроводности выполняется соотношение

$$\lambda_{0,T} = A \cdot e^{-E_\lambda / R \cdot T}, \quad (37)$$

где $\lambda_{0,T}$ – предельная эквивалентная электрическая проводимость раствора электролита при температуре T ;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_λ – энергия активации эквивалентной электропроводности (подвижности ионов) электролита в растворе.

На практике при описании температурной зависимости λ_0 часто используют эмпирическое соотношение

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298) + \beta \cdot (T - 298)^2). \quad (38)$$

При температурах, близких к комнатной (298 К), коэффициентом β в уравнении (38) можно пренебречь и рассчитывать величину $\lambda_{0,T}$ по формуле

$$\lambda_{0,T} = \lambda_{0,298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298)), \quad (39)$$

где α – температурный коэффициент электропроводности, значение которого для водных растворов электролитов находится в пределах $0,014 \leq \alpha \leq 0,021$ и составляет обычно $\approx 0,017$, $\approx 0,019$ и $\approx 0,021$ для сильных кислот, оснований и солей соответственно.

Удельная электрическая проводимость κ растворов электролитов, как и эквивалентная электропроводность, увеличивается с ростом температуры, причем при температурах, близких к комнатной, эта зависимость также близка к линейной:

$$\kappa_T = \kappa_{298} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - 298)). \quad (40)$$

1.4. Практическое применение измерений электропроводности растворов электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша

1. **Определение λ_0 сильного электролита.** Для сильных электролитов в области малых концентраций зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации может быть линеаризована в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4). Величину λ_0 сильных электролитов определяют, используя *эмпирическое уравнение Кольрауша*:

$$\lambda = \lambda_0 - B \cdot \sqrt{C}, \quad (41)$$

где B – эмпирическая константа, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{л}^{0,5} \cdot (\text{моль экв})^{-1,5}$, которая из зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$ (рис. 4) определяется как $B = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta$.

Уравнение (41) хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных растворов ($C < 0,02$ моль·л⁻¹), однако не выполняется при больших концентрациях электролита в растворе.

Иногда концентрационную зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов представляют в другом виде, например в виде уравнения

$$\lambda = \lambda^* \cdot (1 - a \cdot \sqrt{C} + b \cdot C). \quad (42)$$

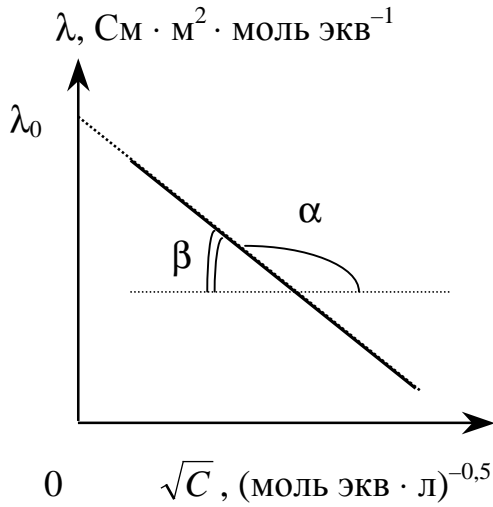


Рис. 4. Определение предельной эквивалентной электропроводности λ_0 сильного электролита при помощи эмпирического уравнения Кольрауша

2. Определение λ_0 и K_d слабого электролита.

Поскольку величина эквивалентной электрической проводимости растворов слабых электролитов зависит от концентрации сильнее, чем для сильных электролитов (см. рис. 3, а), концентрационную зависимость λ для них в координатах $\lambda = f(\sqrt{C})$

линеаризовать не удастся, т. е. для слабых электролитов эмпирическое уравнение Кольрауша *неприменимо*.

Определить предельную эквивалентную электрическую проводимость слабых

электролитов по экспериментальным данным можно, используя закон разведения Оствальда. Подставив α из (31) в (4), выразим этот закон через λ и λ_0 :

$$K_d = C \cdot \frac{(\lambda/\lambda_0)^2}{1 - \lambda/\lambda_0} = C \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)}. \quad (43)$$

Закон разведения Оствальда, представленный в виде соотношения (43), можно привести к так называемому линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_d \cdot \lambda_0^2} \cdot C \cdot \lambda. \quad (44)$$

Из (44) видно, что, построив зависимость в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$, λ_0 можно найти как величину, обратную длине отрезка (с учетом масштаба), отсекаемого прямой линией на оси ординат. Из

этого же графика (рис. 5, а), зная λ_0 , можно определить и величину константы диссоциации слабого электролита (K_d):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K_d \cdot \lambda_0^2},$$

откуда

$$K_d = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \lambda_0^2}.$$

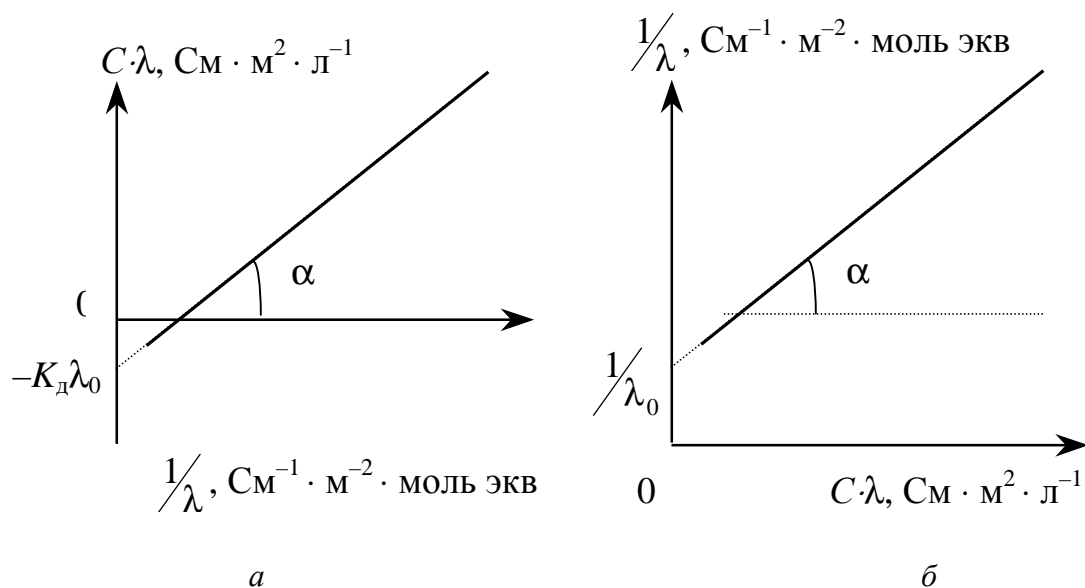


Рис. 5. Определение предельной эквивалентной электропроводности λ_0 раствора слабого электролита и его константы диссоциации K_d из зависимостей $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ (а) и $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$ (б)

Другим линейным видом формулы (43) является соотношение

$$C \cdot \lambda = K_d \cdot \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{\lambda} - K_d \cdot \lambda_0. \quad (45)$$

В данном случае для нахождения константы диссоциации K_d и предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита λ_0 строят зависимость в координатах $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ (рис. 5, б). По значению тангенса угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс $\operatorname{tg} \alpha = K_d \cdot \lambda_0^2$ и отрезка, отсекаемого прямой

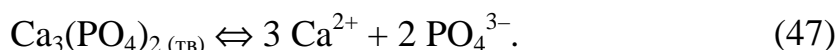
на оси ординат – $(-K_d \cdot \lambda_0)$, находят величины λ_0 и K_d .

3. Определение рН раствора слабого электролита. Подставляя выражения (26) и (27) в (31), а последнее – в уравнение (17), получим формулу

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{1}{10^3 \cdot (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)}\right) = \lg\left(\frac{10^3 \cdot (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)}{1}\right), \quad (46)$$

используя которую, легко рассчитать рН раствора слабой одноосновной кислоты по экспериментально определенной величине удельной электропроводности этого раствора и табличным значениям предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона, входящих в состав слабого электролита. При этом, как видно из соотношения (46), значение рН раствора можно считать даже в том случае, если неизвестна концентрация раствора слабого электролита.

4. Определение произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения и его растворимости в чистой воде. Рассмотрим раствор труднорастворимого в воде электролита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, находящийся в равновесии с твердым $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, т. е. рассмотрим насыщенный раствор фосфата кальция:



Поскольку концентрация труднорастворимого соединения даже в его насыщенном растворе очень мала, можно считать этот раствор предельно разбавленным. В данном случае $\gamma_i \approx 1$, $a_i \approx C_i$, и равновесие (47) можно количественно описать при помощи выражения (48):

$$\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = C_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot C_{\text{PO}_4^{3-}}^2 = (3 \cdot S)^3 \cdot (2 \cdot S)^2 = 108 \cdot S^5, \quad (48)$$

где $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ – произведение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^5$;
 S – растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Удельную электропроводность насыщенного раствора труднорастворимого соединения $\kappa_{\text{р-ра}}$ можно представить как сумму удельных электрических проводимостей самого соединения $\kappa_{\text{в-ва}}$ и воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{в-ва}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (49)$$

Как упоминалось выше, насыщенный раствор $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ можно считать предельно разбавленным, вследствие чего эквивалентную

электрическую проводимость соединения $\lambda_{\text{в-ва}}$ можно принять равной его предельной электрической проводимости $\lambda_{0, \text{в-ва}}$:

$$\lambda_{\text{в-ва}} \approx \lambda_{0, \text{в-ва}} \approx \lambda_0^+ + \lambda_0^- . \quad (50)$$

Растворимость S фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ связана с его нормальной концентрацией C_N соотношением

$$S = C_N / 6 . \quad (51)$$

Подставляя (50) и (51) в (26), а последнее выражение в уравнение (49), получим формулу

$$\kappa_{\text{р-ра}} = 6 \cdot S \cdot 10^3 \cdot \lambda_{0, \text{в-ва}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (52)$$

откуда легко выразить растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:

$$S = \frac{(\kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 10^{-3}}{(\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \cdot 6} . \quad (53)$$

В общем случае растворимость труднорастворимого соединения в воде (S , моль·л⁻¹) можно рассчитать по уравнению (54):

$$S = \frac{(\kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 10^{-3}}{(\lambda_0^+ + \lambda_0^-) \cdot n} , \quad (54)$$

где n – число моль экв в одном моле труднорастворимого соединения.

Строго говоря, вклад электрической проводимости растворителя (воды) необходимо учитывать в любом случае, рассчитывая удельную электропроводность исследуемого вещества ($\kappa_{\text{в-ва}}$) как разность между реально измеряемыми величинами удельных электрических проводимостей раствора ($\kappa_{\text{р-ра}}$) и растворителя ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$) по формуле

$$\kappa_{\text{в-ва}} = \kappa_{\text{р-ра}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} . \quad (55)$$

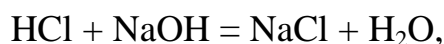
На практике, однако, соотношение (55) используют только при исследовании сильно разбавленных растворов, когда величина $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ сравнима с величиной $\kappa_{\text{в-ва}}$ (точнее, когда величина $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ больше или сравнима с погрешностью определения $\kappa_{\text{р-ра}}$).

5. Определение концентрации вещества в растворе при помощи кондуктометрического титрования. В данном случае аналитическим сигналом, позволяющим определить точку

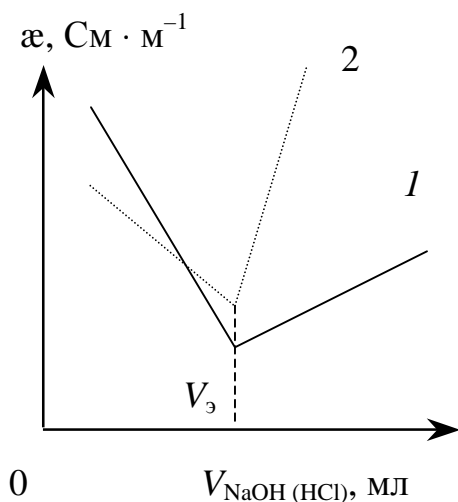
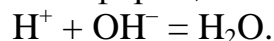
эквивалентности, является электрическая проводимость раствора. Метод кондуктометрического титрования успешно применяют для анализа окрашенных и мутных жидкостей (растворов, дисперсных систем), когда визуальное определение точки эквивалентности затруднено.

Кондуктометрическое титрование можно использовать в тех случаях, когда в ходе реакции, протекающей при титровании, изменяется концентрация ионов в растворе. К таким реакциям относятся реакции нейтрализации, осаждения и комплексообразования. Рассмотрим ряд примеров.

Определение концентрации сильной кислоты путем ее кондуктометрического титрования щелочью. В данном случае в растворе протекает реакция



или, в ионной форме,



В ходе титрования концентрация ионов Cl^- остается постоянной, а ионы гидроксония H_3O^+ связываются в малодиссоциирующее соединение – H_2O . Поэтому по мере нейтрализации проводимость раствора уменьшается, и в точке эквивалентности достигает минимума. Добавление первой порции щелочи после точки эквивалентности V_e приводит к резкому увеличению проводимости (рис. 6). Расчет искомой концентрации сильной кислоты (C_X) проводят по формуле

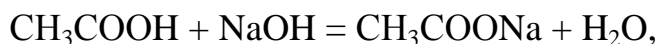
$$C_X = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_e}{V_X}, \quad (56)$$

где C_{NaOH} и V_e – концентрация (моль экв · л⁻¹) и объем (мл) титранта (NaOH);

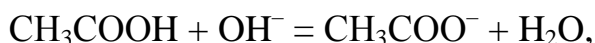
V_X – объем взятого для титрования раствора кислоты, мл.

Так как $\lambda_{0,\text{H}^+} > \lambda_{0,\text{OH}^-}$, увеличение проводимости после точки эквивалентности происходит медленнее, чем ее падение до точки эквивалентности. При титровании щелочи кислотой, наоборот, рост проводимости после точки эквивалентности происходит быстрее, чем ее падение до этой точки.

Определение концентрации слабой кислоты путем ее кондуктометрического титрования щелочью. В ходе реакции

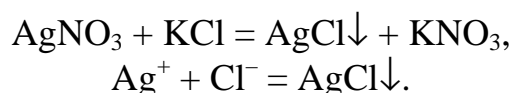


или, в ионной форме,



до точки эквивалентности V_3 в растворе происходит постепенное увеличение концентрации ионов CH_3COO^- и Na^+ , приводящее к постепенному увеличению электрической проводимости раствора. Добавление первой и последующих порций щелочи к раствору после точки эквивалентности V_3 приводит к более сильному возрастанию проводимости этого раствора вследствие того, что $\lambda_{0,\text{OH}^-} > \lambda_{0,i}$. Расчет концентрации слабой кислоты проводят по формуле (56), определяя V_3 по излому на зависимости электрической проводимости раствора от объема добавляемого титранта (рис. 7).

Определение концентрации нитрата серебра в растворе путем кондуктометрического титрования раствором хлорида калия. Реакция между AgNO_3 и KCl сопровождается образованием малорастворимого хлорида серебра:



В ходе данной реакции ионы Ag^+ выводятся из раствора, но взамен их появляется эквивалентное количество ионов калия K^+ . Поскольку подвижности этих ионов, как и ионов NO_3^- и Cl^- , различаются мало ($\lambda_{0,\text{K}^+} \approx \lambda_{0,\text{Ag}^+}$, $\lambda_{0,\text{Cl}^-} \approx \lambda_{0,\text{NO}_3^-}$), в ходе титрования до ∞ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ валентности электрич^а, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ одимость раствора остается практически постоянной (рис. 8). Добавление к раствору после достижения точки эквивалентности (V_3) первой капли титранта приводит к увеличению проводимости (рис. 8).



Рис. 7. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты щелочью. V_3 – точка эквивалентности

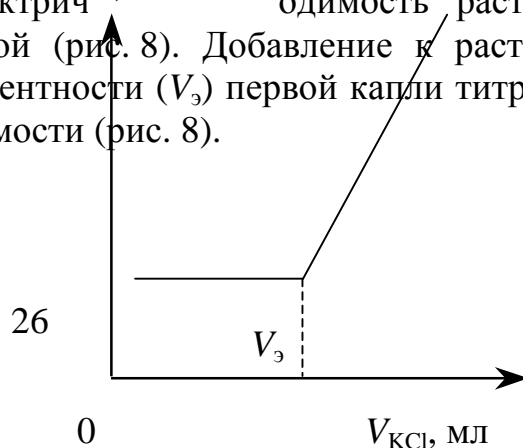


Рис. 8. Кривая кондуктометрического титрования раствора AgNO_3 раствором KCl . V_3 – точка эквивалентности

Концентрацию нитрата серебра C_{AgNO_3} рассчитывают по формуле

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{KCl}} \cdot V_3}{V_{\text{AgNO}_3}}, \quad (57)$$

где C_{KCl} и V_3 – концентрация (моль экв · л⁻¹) и объем (мл) титранта (KCl);

V_{AgNO_3} – объем взятого для титрования раствора AgNO_3 , мл.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание настольного кондуктометра ЕС 215

Настольный кондуктометр ЕС 215 фирмы Hanna Instruments (Германия) предназначен для непосредственного измерения удельной электропроводности жидкостей (в том числе растворов электролитов) в пределах $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) с использованием четырех диапазонов измерений:

- 1) $0-199,9 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение $0,1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$);
- 2) $0-1999 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение $1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$);
- 3) $0-19,99 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение $0,01 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$);
- 4) $0-199,9 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (разрешение $0,1 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$)

с точностью $\pm 1\%$ шкалы (исключая ошибку электрода).

Схема кондуктометра приведена на рис. 9.

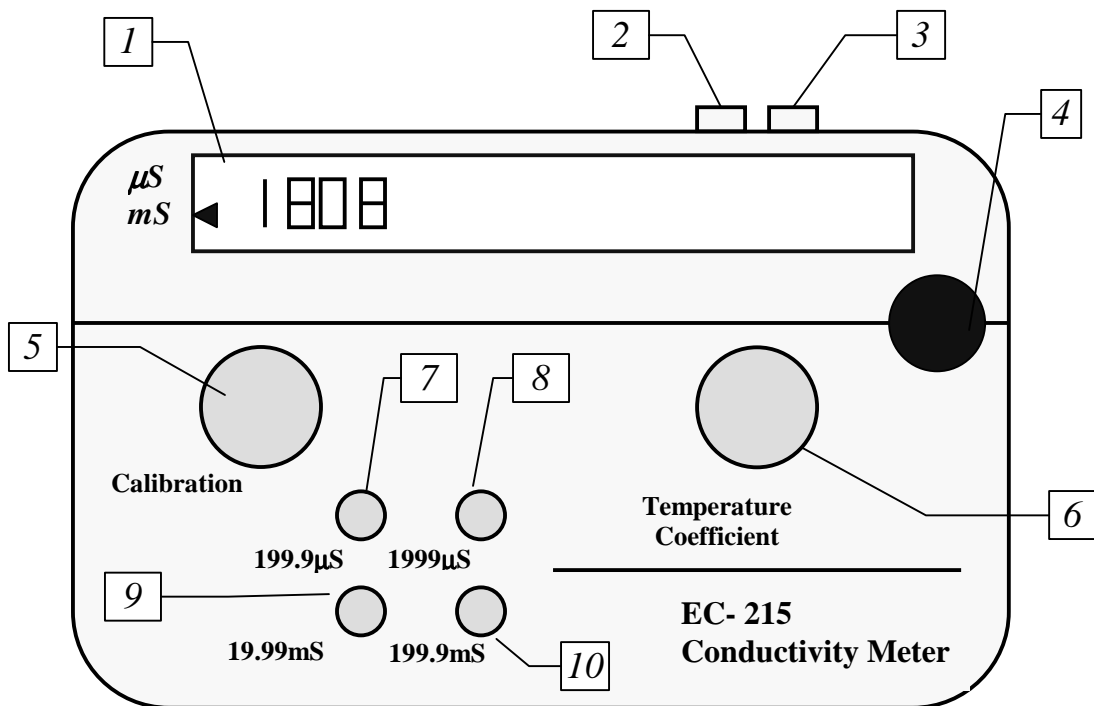


Рис. 9. Схема кондуктометра ЕС 215

Условные обозначения:

I – жидкокристаллический дисплей;

μS : значение выражено в $\text{мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$;

mS : значение выражено в $\text{мСм}\cdot\text{см}^{-1}$;

например: $\mu S \blacktriangleleft 24.6$ соответствует $24,6 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$

$mS \blacktriangleleft 24.6$ соответствует $24,6 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$

2 – гнездо для подключения электрода;

3 – гнездо для подключения адаптера (электросеть);

4 – переключатель ON/OFF (ВКЛ/ВЫКЛ);

5 – ручка калибровки кондуктометра (CALIBRATION);

6 – ручка установки температурного коэффициента (TEMPERATURE COEFFICIENT) электропроводности (по умолчанию выставляется значение $2\%/^{\circ}\text{C}$);

7 – кнопка выбора диапазона $0\text{--}199,9 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$;

8 – кнопка выбора диапазона $0\text{--}1999 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$;

9 – кнопка выбора диапазона $0\text{--}19,99 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$;

10 – кнопка выбора диапазона $0\text{--}199,9 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$.

2.2. Калибровка кондуктометра EC 215

1. Включить прибор нажатием клавиши ON/OFF.
2. Тщательно промыть электрод дистиллированной водой (контроль – значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды не должно превышать $5 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$).
3. Заполнить стаканчик для измерений нужным калибровочным раствором (для обеспечения большей точности желательно использовать калибровочный раствор, значение электропроводности которого наиболее близко к электропроводности растворов, которые планируется исследовать). Поместить электрод в сосуд таким образом, чтобы отверстия в корпусе (патроне) электрода были полностью погружены в раствор. При необходимости слегка постучать электродом о дно сосуда, для того чтобы удалить пузырьки воздуха, оставшиеся в патроне электрода между металлическими контактами.
4. Установить регулятор TEMPERATURE COEFFICIENT в положение $2\%/^{\circ}\text{C}$ (в общем случае; при необходимости

установить другое значение).

5. При помощи кнопок 8–10 выбрать соответствующий диапазон измерений:

0–1999 мкСм·см⁻¹ (кнопка 8 «1999 μS») для 0,01 н КСl;

0–19,99 мСм·см⁻¹ (кнопка 9 «19,99 mS») для 0,1 н КСl;

0–199,9 мСм·см⁻¹ (кнопка 10 «199,9 mS») для 1 н КСl.

Примечание. Если на дисплее отображается «1», это означает, что измеряемое значение находится вне выбранного диапазона измерения. В этом случае необходимо выбрать следующий диапазон (с более высокими значениями электропроводности).

6. По истечении нескольких минут, когда показания стабилизируются, при помощи ручки кондуктометра 5 «CALIBRATION» установить на дисплее значение электропроводности калибровочного раствора при 25°C (так, для 0,1 н калибровочного раствора КСl $\kappa = 12,88$ мСм·см⁻¹). Все последующие измерения будут приведены применительно к 25°C!
7. Для приведения измерений к 20°C при помощи ручки калибровки кондуктометра 5 установить на дисплее значение электропроводности калибровочного раствора при 20°C (для 0,1 н калибровочного раствора КСl $\kappa = 11,67$ мСм·см⁻¹ и т. д.; см. табл. 1 приложения).
8. Калибровка завершена и кондуктометр готов к работе. Перед измерением электропроводности исследуемых растворов электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой (промывание проводить, при необходимости заменяя воду в стакане, до тех пор пока значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды не будет составлять 1–5 мкСм·см⁻¹).

2.3. Измерение удельной электрической проводимости

1. Тщательно промыть электрод дистиллированной водой (контроль – значение электропроводности дистиллированной воды должно составлять 1–5 мкСм·см⁻¹).
2. Заполнить стаканчик для измерений исследуемым раствором. Поместить электрод в сосуд таким образом, чтобы отверстия в корпусе (патроне) электрода были полностью погружены в

раствор. При необходимости слегка постучать электродом о дно сосуда, для того чтобы удалить пузырьки воздуха, оставшиеся в патроне электрода между металлическими контактами.

3. Выбрать соответствующий диапазон измерений и подождать несколько минут для стабилизации показаний на дисплее. Незначительные колебания показаний могут быть вызваны настройкой температурного сенсора (входящего в состав электрода HI 76303, подключенного к кондуктометру EC 215) на температуру исследуемого раствора.

Примечание. Если на дисплее отображается «1», это означает, что измеряемое значение находится вне выбранного диапазона измерения. В этом случае необходимо выбрать следующий диапазон (с более высокими значениями электропроводности).

По истечении нескольких минут на дисплее отобразится значение электропроводности исследуемого раствора с температурной компенсацией.

4. Перед проведением измерений электропроводности следующего исследуемого раствора электрод необходимо тщательно промыть дистиллированной водой для повышения точности измерений. При измерениях электропроводности одного и того же электролита в порядке возрастания концентрации между измерениями промывание электрода дистиллированной водой можно не проводить.
5. По окончании измерений электрод тщательно промыть дистиллированной водой (контроль – значение электропроводности дистиллированной воды должно составлять $1\text{--}5 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Лабораторная работа № 1. Электропроводность растворов сильных электролитов

Цель работы: экспериментальное определение предельной эквивалентной электропроводности и коэффициентов электропроводности сильного электролита.

Приборы, оборудование и реактивы: настольный кондуктометр ЕС 215; мерные колбы на 50 мл (5 шт.); стаканчики на 50 мл (6 шт.); стакан на 250 мл; калибровочные растворы КСl ($C = 0,01; 0,1$ и $1,0$ моль экв·л⁻¹); исходные растворы исследуемых электролитов (КОН, NaOH, HCl, H₂SO₄ и др.).

1. По заданию преподавателя в мерных колбах приготовить 5 растворов сильного электролита заданных концентраций, произведя расчеты по формуле $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. Объемыготавливаемых растворов – 50 мл. Полученные растворы перелить в стаканчики на 50 мл для измерения электропроводности.
2. Провести калибровку настольного кондуктометра ЕС 215 (см. подразд. 2.2).
3. Измерить при помощи кондуктометра ЕС 215 значения удельной электрической проводимости исследуемых растворов (см. подразд. 2.3). Полученные результаты занести в табл. 1, при необходимости выделив из величины $\kappa_{\text{р-ра}}$ величину $\kappa_{\text{в-ва}}$ при помощи формулы (55).

Таблица 1

Результаты измерений

| $C,$ моль экв·л ⁻¹ | $\kappa,$ См·м ⁻¹ | $\lambda,$ См·м ² ·моль экв ⁻¹ | $\sqrt{C},$ (моль экв·л ⁻¹) ^{1/2} | f |
|----------------------------------|---------------------------------|---|---|-----|
| $C_1 =$ | | | | |
| $C_2 =$ | | | | |
| $C_3 =$ | | | | |
| $C_4 =$ | | | | |
| $C_5 =$ | | | | |

4. Рассчитать значения эквивалентной электрической проводимости λ (формула (26)) и \sqrt{C} , занести их в табл. 1.
5. По полученным данным построить зависимость $\lambda = f(\sqrt{C})$, из которой графически определить значения $\lambda_{0, \text{эксп}}$ и коэффициента B в эмпирическом уравнении Кольрауша (41).
6. Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электрической проводимости исследуемого вещества $\lambda_{0, \text{теор}}$, по формулам (58), (59) определить абсолютную (Δ) и относительную (ε) погрешности определения λ_0 :

$$\Delta(\lambda_0) = |\lambda_{0, \text{эксп}} - \lambda_{0, \text{теор}}|; [\Delta(\lambda_0)] = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}. \quad (58)$$

$$\varepsilon(\lambda_0) = \frac{\Delta(\lambda_0)}{\lambda_{0, \text{теор}}} \cdot 100 \% = \frac{|\lambda_{0, \text{эксп}} - \lambda_{0, \text{теор}}|}{\lambda_{0, \text{теор}}} \cdot 100 \%. \quad (59)$$

7. При помощи выражения (30) рассчитать значения коэффициента электропроводности сильного электролита при различных концентрациях раствора, полученные данные занести в табл. 1.

3.2. Лабораторная работа № 2. Электропроводность растворов слабых электролитов

Вариант 1

Цель работы: экспериментальное определение степени и константы диссоциации слабого электролита, а также рН его раствора.

Приборы, оборудование и реактивы: настольный кондуктометр ЕС 215; мерные колбы на 50 мл (5 шт.); стаканчики на 50 мл (6 шт.); стакан на 250 мл; калибровочный раствор КСl ($C = 0,01$ моль экв·л⁻¹), исходные растворы исследуемых слабых электролитов (СН₃СООН, С₆Н₅СООН и др.).

1. По заданию преподавателя в мерных колбах приготовить 5 растворов слабого электролита заданных концентраций, произведя расчеты по формуле $C_{\text{приг}} \cdot V_{\text{приг}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$. Объемы приготавливаемых растворов – 50 мл.

2. Полученные растворы перелить в стаканчики на 50 мл для измерения электропроводности.
3. Провести калибровку настольного кондуктометра ЕС 215 (см. подразд. 2.2).
4. Измерить при помощи кондуктометра ЕС 215 значения удельной электрической проводимости исследуемых растворов (см. подразд. 2.3). Полученные результаты занести в табл. 2, при необходимости с помощью формулы (55) выделив из величины κ_{p-pa} величину $\kappa_{в-ва}$.

Таблица 2

Результаты измерений

| C, моль экв·л ⁻¹ | κ , См·м ⁻¹ | λ , См·м ² ·моль экв ⁻¹ | α | K _д | рН |
|--------------------------------|----------------------------------|--|----------|--------------------|----|
| C ₁ = | | | | | |
| C ₂ = | | | | | |
| C ₃ = | | | | | |
| C ₄ = | | | | | |
| C ₅ = | | | | | |
| | | | | $\overline{K_d} =$ | |

5. При помощи уравнения (26) рассчитать значения эквивалентной электрической проводимости λ слабого электролита при различных концентрациях раствора, занести их в табл. 2.
6. Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электрической проводимости исследуемого вещества $\lambda_{0,теор}$.
7. С помощью соотношений (31) и (17) рассчитать значения степени диссоциации слабого электролита при различных концентрациях раствора и рН этих растворов. Полученные данные занести в табл. 2.
8. По формуле (4) рассчитать значения константы диссоциации слабого электролита при различных концентрациях раствора, после чего найти среднее значение константы диссоциации и занести его в табл. 2.
9. Найдя в табл. 2 приложения или в справочнике [4] значение

константы диссоциации исследуемого слабого электролита $K_{д,теор}$, по формулам (60), (61) рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ϵ) погрешности определения константы диссоциации:

$$\Delta(K_{д}) = \left| \overline{K_{д}} - K_{д,теор} \right|; \quad (60)$$

$$\epsilon(K_{д}) = \frac{\Delta(K_{д})}{K_{д,теор}} \cdot 100 \% = \frac{\left| \overline{K_{д}} - K_{д,теор} \right|}{K_{д,теор}} \cdot 100 \%. \quad (61)$$

Вариант 2

Цель работы: экспериментальное определение степени и константы диссоциации, а также предельной эквивалентной электропроводности слабого электролита.

Приборы, оборудование и реактивы: настольный кондуктометр ЕС 215; мерные колбы на 50 мл (5 шт.); стаканчики на 50 мл (6 шт.); стакан на 250 мл; калибровочный раствор KCl ($C = 0,01$ моль экв·л⁻¹), исходные растворы исследуемых слабых электролитов (CH₃COOH, C₆H₅COOH и др.).

1. По заданию преподавателя в мерных колбах приготовить 5 растворов слабого электролита заданных концентраций, производя расчеты по формуле $C_{приг} \cdot V_{приг} = C_{исх} \cdot V_{исх}$. Объемы приготавливаемых растворов – 50 мл.
2. Полученные растворы перелить в стаканчики на 50 мл для измерения электропроводности.
3. Провести калибровку настольного кондуктометра ЕС 215 (см. подразд. 2.2).
4. Измерить при помощи кондуктометра ЕС 215 значения удельной электрической проводимости исследуемых растворов (см. подразд. 2.3). Полученные результаты занести в табл. 3, при необходимости с помощью формулы (55) выделив из величины $\kappa_{р-ра}$ величину $\kappa_{в-ва}$.
5. При помощи уравнения (26) рассчитать значения эквивалентной электрической проводимости λ слабого электролита при различных концентрациях раствора, занести их в табл. 3.

6. Рассчитать значения $1/\lambda$ и $C \cdot \lambda$, занести их в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерений

| C , МОЛЬ ЭКВ·Л ⁻¹ | κ , СМ·М ⁻¹ | λ , СМ·М ² ·МОЛЬ ЭКВ ⁻¹ | $1/\lambda$, СМ ⁻¹ ·М ⁻² ·МОЛЬ ЭКВ | $C \cdot \lambda$, СМ·М ⁻² |
|-----------------------------------|----------------------------------|--|--|---|
| $C_1 =$ | | | | |
| $C_2 =$ | | | | |
| $C_3 =$ | | | | |
| $C_4 =$ | | | | |
| $C_5 =$ | | | | |

- Построив по полученным данным зависимости в координатах $1/\lambda = f(C \cdot \lambda)$ либо $C \cdot \lambda = f(1/\lambda)$ (по заданию преподавателя), графически определить значения $\lambda_{0, \text{эксп}}$ и $K_{\text{д,эксп}}$ слабого электролита (см. рис. 5, подразд. 1.4).
- Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электрической проводимости исследуемого вещества $\lambda_{0, \text{теор}}$, по формулам (58), (59) определить абсолютную (Δ) и относительную (ϵ) погрешности определения λ_0 .
- Найдя в табл. 2 приложения или в справочнике [4] значение константы диссоциации исследуемого слабого электролита $K_{\text{д,теор}}$, по формулам (60), (61) рассчитать абсолютную (Δ) и относительную (ϵ) погрешности определения константы диссоциации.

3.3. Лабораторная работа № 3. Определение произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения

Цель работы: на основании результатов измерений удельной электропроводности насыщенного раствора труднорастворимого соединения и воды, на которой приготовлен раствор, рассчитать его ПР, а также растворимость в чистой воде.

Приборы, оборудование и реактивы: настольный кондуктометр ЕС 215; магнитная мешалка; колба на 50 мл; стаканчик на 50 мл; стакан на 250 мл; калибровочный раствор KCl ($C = 0,01$ моль экв·л⁻¹); труднорастворимое соединение (BaSO₄, PbSO₄, PbCl₂, CaCO₃ и др.).

1. С помощью калибровочного раствора KCl провести калибровку настольного кондуктометра ЕС 215 (см. подразд. 2.2).
2. Измерить величину удельной электрической проводимости дистиллированной воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, которая не должна превышать 1-2 мкСм·см⁻¹.
3. Небольшое количество труднорастворимого соединения (по заданию преподавателя) поместить в колбу, залить дистиллированной водой, электрическая проводимость которой была измерена ранее, после чего перемешивать полученную суспензию на магнитной мешалке в течение 5–10 мин. Затем снять колбу с мешалки и осторожно декантацией отделить жидкость от осадка. Промывание повторить 2–3 раза.
4. Промытое вещество вновь залить водой, интенсивно перемешивать на магнитной мешалке в течение 5–10 мин, после чего порцию мутной жидкости (без осадка!) перелить в стаканчик и, дождавшись осветления жидкости, измерить ее удельную электрическую проводимость.
5. С оставшегося в колбе осадка слить раствор, залить новую порцию воды, перемешивать и измерять электропроводность, как это описано в п. 4. Операцию повторять до тех пор, пока значение измеряемой удельной электропроводности не перестанет изменяться (в пределах допустимой погрешности).
6. По полученным данным с помощью формулы (55) рассчитать удельную электрическую проводимость исследуемого вещества $\kappa_{\text{в-ва}}$.
7. Используя справочные данные, при помощи закона Кольрауша (27) рассчитать теоретическое значение предельной эквивалентной электрической проводимости исследуемого вещества $\lambda_{0,\text{теор}}$.
8. По уравнению (54) рассчитать величину растворимости исследуемого соединения в чистой воде (S).
9. Используя соотношение (48), рассчитать величину произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения, сравнить полученный результат с табличным.

3.4. Лабораторная работа № 4. Кондуктометрическое титрование

Цель работы: количественный анализ растворов электролитов методом кондуктометрии – определение концентрации раствора: а) сильной кислоты (основания) путем титрования ее сильным основанием (кислотой); б) слабой кислоты путем титрования ее щелочью; в) соли путем титрования ее раствором другой соли, дающей осадок при взаимодействии с первой.

Приборы, оборудование и реактивы: настольный кондуктометр ЕС 215; магнитная мешалка; бюретка; колба или высокий стаканчик на 50–100 мл; исследуемый раствор: а) сильной кислоты (основания) (HCl, KOH, NaOH и др.); б) слабой кислоты (CH₃COOH, C₆H₅COOH и др.); в) неорганической соли (Pb(NO₃)₂ и др.); раствор титранта: а) HCl, KOH или NaOH; б) KOH или NaOH; в) KCl ($C = 0,01$ моль экв·л⁻¹).

1. С помощью калибровочного раствора KCl провести калибровку настольного кондуктометра ЕС 215 (см. подразд. 2.2).
2. В колбу или высокий стаканчик поместить 40 мл исследуемого раствора: а) сильной кислоты (основания); б) слабой кислоты; в) исследуемой соли (вещество указывает преподаватель). Колбу с исследуемым раствором поставить на магнитную мешалку, опустить в раствор измерительный электрод НИ 76303, после чего включить магнитную мешалку (Внимание! Магнит не должен задевать измерительный электрод!). Измерить величину удельной электрической проводимости исследуемого раствора.
3. Бюретку заполнить раствором титранта: а) щелочи (сильной кислоты); б) щелочи; в) KCl, точная концентрация которого известна.
4. В исследуемый раствор порциями по 0,5 мл добавлять из бюретки раствор титранта, измеряя после добавления каждой новой порции титранта удельную электрическую проводимость раствора. Полученные данные занести в табл. 4.
5. Построив по полученным данным зависимость $\kappa = f(V)$ (рис. 6–8), найти на ней точку эквивалентности $V_э$, после чего по формулам (51–52) (в зависимости от задания) рассчитать концентрацию исследуемого раствора.

Таблица 4

Результаты измерений

| | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|
| V , мл | | | | | | |
| α , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | | | | | | |

4. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие вещества называют электролитами? Привести примеры сильных и слабых электролитов.
2. Закон разведения Оствальда. От чего и как зависит величина константы диссоциации слабого электролита?
3. Что такое степень диссоциации слабого электролита? От чего зависит эта величина и как она определяется экспериментально?
4. Что называют удельной электрической проводимостью раствора электролита, в чем измеряется и от чего зависит эта величина?
5. От чего зависит эквивалентная электрическая проводимость электролита? Каковы размерность и физический смысл этой величины?
6. Как взаимосвязаны молярная и эквивалентная электрические проводимости электролита?
7. В чем состоит сущность закона Кольрауша (закона независимого движения ионов)? Для чего применяют этот закон на практике?
8. Что такое предельная эквивалентная электрическая проводимость? Как экспериментально определяют эту величину для сильных и слабых электролитов?
9. Как при помощи измерений электропроводности определить степень и константу диссоциации слабого электролита, рН его раствора?
10. Что характеризует коэффициент электрической проводимости? Как его рассчитывают?
11. От чего и как зависит величина рН раствора слабого электролита?
12. Каким образом кондуктометрически определяют произведение растворимости малорастворимого соединения и величину его растворимости в чистой воде?
13. Как должны выглядеть кривые кондуктометрического титрования:
 -) раствора серной кислоты гидроксидом калия;
 -) раствора уксусной кислоты гидроксидом натрия;
 -) раствора гидроксида калия соляной кислотой;
 -) раствора нитрата свинца (II) иодидом калия;
 -) суспензии карбоната кальция соляной кислотой?
14. Рассчитать эквивалентную электрическую проводимость раствора HCl с концентрацией $0,1$ моль экв·л⁻¹, если удельная электропроводность этого раствора составляет $0,039$ См·см⁻¹.
15. Удельная электрическая проводимость децимолярного раствора этиламина при 298 К составляет $1,5$ мСм·см⁻¹, а предельная

- эквивалентная электрическая проводимость этого соединения равна $204 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$. Определить степень и константу диссоциации этиламина.
16. Удельная электрическая проводимость миллимолярного раствора уксусной кислоты составляет $4,92 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Чему равна константа диссоциации этой кислоты, а также рН ее деци- и сантимольярного растворов?
 17. Используя справочные данные (K_d и λ_0), определить эквивалентную (λ) и удельную (κ) электропроводности раствора CH_3COOH с концентрацией $C = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
 18. С помощью справочных данных (ПР, λ_0) определить эквивалентную (λ) и удельную (κ) электропроводности насыщенного раствора AgBr ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$).
 19. Используя справочные данные, рассчитать эквивалентную (λ) и удельную (κ) электропроводности раствора хлорида натрия с концентрацией $C = 0,004 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
 20. Рассчитать предельную эквивалентную электрическую проводимость TlCl , если известны значения предельных эквивалентных электропроводностей TlOH , NaOH и NaCl :
 $\lambda_{0,\text{TlOH}} = 273 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{0,\text{NaOH}} = 248 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{0,\text{NaCl}} = 126 \cdot 10^{-4}$
 $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$.
 21. При 298 К удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра равна $3,43 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды, использованной для его приготовления, измеренная в тех же условиях, составляет $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Найти растворимость AgCl в воде в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$, а также произведение растворимости AgCl . Данные о предельных подвижностях ионов взять в справочнике.
 22. Используя справочные данные о величине удельной электрической проводимости воды, перегнанной в вакууме, определить рН ее раствора при температурах 18 и 30°C.
 23. Определить величину удельной электрической проводимости водного раствора уксусной кислоты, если рН ее раствора при 298 К составляет 3,45.
 24. Водородный показатель раствора гидроксида аммония равен $\text{pH} = 10,65$. Используя справочные данные о предельных подвижностях ионов, рассчитать величину удельной электрической проводимости этого раствора.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Значения удельной электрической проводимости растворов KCl, имеющих различную концентрацию, в интервале температур 0–30°C

| T, °C | $\kappa_{p-ра}, \text{СМ}\cdot\text{М}^{-1}$ | | |
|-------|--|--|--|
| | $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ | $C_{\text{KCl}} = 0,10 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ | $C_{\text{KCl}} = 1,00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ |
| 0 | 0,0776 | 0,715 | 6,541 |
| 5 | 0,0896 | 0,822 | 7,414 |
| 10 | 0,1020 | 0,933 | 8,319 |
| 15 | 0,1147 | 1,048 | 9,252 |
| 20 | 0,1278 | 1,167 | 10,207 |
| 25 | 0,1413 | 1,288 | 11,180 |
| 30 | 0,1552 | 1,412 | – |

Таблица 2

Константы диссоциации слабых кислот и оснований в водных растворах при 25°C

| Формула | Название | K_d | pK_d |
|--------------|--------------------|-----------------------|--------|
| C_6H_5COOH | Бензойная кислота | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | 4,201 |
| CH_3COOH | Уксусная кислота | $1,754 \cdot 10^{-5}$ | 4,756 |
| $HCOOH$ | Муравьиная кислота | $1,772 \cdot 10^{-4}$ | 3,752 |
| C_6H_5OH | Фенол | $1,01 \cdot 10^{-10}$ | 9,998 |
| NH_4OH | Гидроксид аммония | $1,77 \cdot 10^{-5}$ | 4,752 |

Таблица 3

Значения произведений растворимости труднорастворимых соединений в воде при 25°C

| Твердая фаза | ПР, $(\text{моль}\cdot\text{л}^{-1})^y$ | Твердая фаза | ПР, $(\text{моль}\cdot\text{л}^{-1})^y$ |
|--------------|---|--------------|---|
| $BaSO_4$ | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | $Zn(OH)_2$ | $4,9 \cdot 10^{-17}$ |
| $PbSO_4$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $Al(OH)_3$ | $3,6 \cdot 10^{-33}$ |
| $CaCO_3$ | $3,7 \cdot 10^{-9}$ | $PbCl_2$ | $1,6 \cdot 10^{-5}$ |
| $CaSO_4$ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | $PbBr_2$ | $4,5 \cdot 10^{-6}$ |
| $Ca(OH)_2$ | $6,1 \cdot 10^{-6}$ | $Pb(OH)_2$ | $5,1 \cdot 10^{-16}$ |

Таблица 4

**Значения предельной эквивалентной электрической проводимости ионов
в воде в интервале температур 0–100°С**

| Ион | $\lambda_0 \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль экв}^{-1}$ | | | | | $\alpha \cdot 10^2$ |
|------------------------------------|---|------|-------|-------|-----|---------------------|
| | 0 | 18 | 25 | 55 | 100 | |
| Al^{3+} | 29 | – | 63 | – | – | 2,1 |
| Ba^{2+} | 34,0 | 54,6 | 63,6 | – | 195 | 2,0 |
| Ca^{2+} | 31,2 | 50,7 | 59,5 | – | 180 | 2,1 |
| H^+ | 225 | 315 | 349,8 | 483,1 | 630 | 1,42 |
| K^+ | 40,7 | 63,9 | 73,5 | 119,2 | 195 | 1,87 |
| Na^+ | 26,5 | 42,8 | 50,1 | 86,8 | 145 | 2,08 |
| NH_4^+ | 40,2 | 63,9 | 73,5 | – | 180 | 1,87 |
| Pb^{2+} | 37,5 | 60,5 | 70 | – | – | 1,78 |
| Zn^{2+} | 28 | 45 | 54 | – | – | 1,85 |
| Br^- | 42,6 | 68,0 | 78,1 | 127,8 | – | 1,85 |
| Cl^- | 41,0 | 66,0 | 76,35 | 126,4 | 212 | 1,94 |
| CO_3^{2-} | 36 | 60,5 | 69,3 | – | – | 1,92 |
| NO_3^- | 40,0 | 62,3 | 71,46 | – | 195 | 1,84 |
| OH^- | 105 | 171 | 198,3 | – | 450 | 1,96 |
| SO_4^{2-} | 41 | 68,4 | 80,0 | – | 260 | 2,06 |
| HCOO^- | – | 47 | 54,6 | – | – | ≈ 2 |
| CH_3COO^- | 20,3 | 34 | 40,9 | – | 130 | 2,06 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ | 17 | – | 32,3 | – | – | ≈ 2 |

Примечание. $\lambda_{0,T} = \lambda_{0,25} \cdot [1 + \alpha \cdot (T - 25)]$. В интервале от 15 до 35°С температурный коэффициент электрической проводимости

$$\lambda = \frac{1}{\lambda_{0,25}} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right) \approx 0,02.$$

Таблица 5

**Значения удельной электрической проводимости предельно чистой воды,
перегнанной в вакууме**

| $T, ^\circ\text{C}$ | 10 | 18 | 20 | 25 | 26 | 30 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ | 2,85 | 4,41 | 4,85 | 6,33 | 6,70 | 8,15 |

Примечание. Величина удельной электропроводности воды, перегнанной на воздухе, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = (1-2) \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ и возрастает на 2–2,5% при увеличении температуры на 1°С (вблизи комнатной температуры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии : в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – М. : Химия, 1970–1973.
2. Стромберг, А. Г., Семченко, Д. П. Физическая химия. – М. : Высшая школа, 1999.
3. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Химия, 1987.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983.
5. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1982.
6. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа, 1986.
7. Практикум по физической химии / под ред. М. И. Гельфмана. – СПб. : Лань, 2004.
8. Задачи по физической химии / В. В. Еремин [и др.]. – М. : Экзамен, 2002.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие..... | 3 |
| 1. Электрическая проводимость растворов электролитов | 4 |
| 1.1. Сильные и слабые электролиты. Закон разведения Оствальда | 4 |
| 1.2. Активность и коэффициент активности сильного электролита. Ионная сила раствора..... | 7 |
| 1.3. Удельная, молярная и эквивалентная электрическая проводимость. Закон Кольрауша..... | 10 |
| 1.4. Практическое применение измерений электропроводности растворов электролитов. Эмпирическое уравнение Кольрауша | 20 |
| 2. Методическая часть | 28 |
| 2.1. Описание настольного кондуктометра ЕС 215 | 28 |
| 2.2. Калибровка кондуктометра ЕС 215 | 29 |
| 2.3. Измерение удельной электрической проводимости..... | 30 |
| 3. Экспериментальная часть..... | 32 |
| 3.1. Лабораторная работа № 1. Электропроводность растворов сильных электролитов | 32 |
| 3.2. Лабораторная работа № 2. Электропроводность растворов слабых электролитов..... | 33 |
| 3.3. Лабораторная работа № 3. Определение произведения растворимости (ПР) труднорастворимого соединения..... | 36 |
| 3.4. Лабораторная работа № 4. Кондуктометрическое титрование..... | 38 |
| 4. Вопросы и задачи для контроля и самоконтроля | 40 |
| Приложение | 42 |
| Литература | 44 |