

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Курунина Г.М.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Электронное учебное пособие



Волжский

2019

УДК 547(07)
ББК 24я73
К 938

Р е ц е н з е н т ы:

Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском, профессор кафедры «Технология воды и топлива», к.х.н., с.н.с.
Гончарова Л. К.,
заведующий лабораториями Регионального Научно-Технического центра Schlumberger Company, к.х.н., доцент
Паришин Г. Ю.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Курунина, Г. М.

Электропроводность сильных и слабых электролитов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.М. Курунина ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 580 КБ). – Волжский, 2019. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3310-0

В учебном пособии изложены основные разделы электрохимии применительно к водным растворам электролитов. Рассмотрены свойства растворов электролитов, их электропроводность, теория сильных электролитов. Уделено внимание основным законам электрохимии, законам Фарадея и явлениям переноса электричества. В работе представлены примеры решения задач по электрохимии сильных и слабых электролитов, дан перечень рекомендуемой литературы.

Учебное пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физическая химия», обучающихся на дневной и очно-заочной формам обучения 18.03.01 «Химическая технология» (профиль подготовки «Технология переработки полимеров»); на очной и заочной формах обучения по направлению подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (профиль подготовки «Машины и аппараты химических, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств»).

Ил. 18, табл. 2, библиограф.: 9 назв.

ISBN 978-5-9948-3310-0

© Волгоградский государственный
технический университет, 2019
© Волжский политехнический
институт, 2019

	Содержание	Стр.
1.	Теоретическая часть	4
1.1	Основные понятия электрохимии	4
1.2	Электролиз расплавов и растворов	9
1.3	Теория электролитической диссоциации	13
1.4	Закон разведения Оствальда	16
1.5	Активность. Коэффициент активности электролитов . .	18
1.6	Теория кислот и оснований	21
1.7	Теория сильных электролитов Дебая – Гюккеля	25
1.8	Удельная электропроводность	32
1.9	Эквивалентная электропроводность	35
1.10	Абсолютная и относительная скорость движения ионов	38
1.11	Способы определения чисел переноса	42
1.11.1	Определение чисел переноса по изменению концентрации ионов в приэлектродных слоях	42
1.11.2	Определение чисел переноса по смещению движущейся границы	45
1.12	Кондуктометрический метод анализа	46
1.12.1	Прямая кондуктометрия	47
1.12.2	Кондуктометрическое титрование	48
2	Примеры решения задач	54
	Список использованной литературы	61
	Приложение	62

1. Теоретическая часть

1.1 Основные понятия электрохимии

Электрохимия – это раздел физической химии, который изучает закономерности превращения электрической энергии в химическую (при электролизе) и обратный процесс (при работе гальванических элементов). Так как эти процессы совершаются за счет изменения состояния ионов и связаны с нарушением ионных равновесий, то электрохимия изучает также вопросы электропроводности электролитов, ионных равновесий и кинетики электродных процессов. Взаимный переход химической и электрической энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из электродов и электролитов. История электрохимии насчитывает более 300 лет. Возникновение электрохимии относится к рубежу XVIII-XIX вв. В области электрохимии работали лучшие умы человечества. **М.В. Ломоносов** (1752 г.), **Л. Гальвани** (1791 г.), **А. Вольт** (1800 г.), **М. Фарадей** (1833 - 34 г.), **Ф. Кольрауш** (1879г.), **С. Аррениус** (1884 - 1889г.), **Я. Гейровский** (1922г.), **П.Д. Дебай** и **Э. Гюккель** (1923-1926г.)

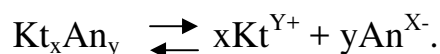
Электрохимия находит широкое применение на практике:

1. Химические источники электрической энергии в быту, на транспорте, в промышленности (аккумуляторы, батарейки).
2. Получение различных веществ методом электролиза, рафинирование металлов, гальванопластика, гальваностегия.
3. Использование электрохимических методов в аналитической химии и ФХМА
4. Новая отрасль техники – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации.
5. Изучение процессов коррозии и разработка эффективных методов защиты от нее.

Термин «электролит» (от греч. electro+lytos – «разлагаемый электричеством») предложил английский физикохимик М. Фарадей.

Электролит – химическое вещество, способное разлагаться на составные части при прохождении через него электрического тока. Электролиты – это химические соединения, которые в растворе самопроизвольно диссоциируют на ионы.

Количество ионов каждого знака определяется формулой вещества:



Молекулы в целом являются электронейтральными частицами: сумма положительных зарядов должна быть равна сумме отрицательных зарядов. Электролиты, молекулы которых распадаются на 2 иона, называются бинарными или симметричными, например:

KCl, HBr - 1,1 валентный электролит;

CuSO₄, FeS - 2,2 валентный электролит.

В качестве примеров несимметричных электролитов можно привести следующие:

K₂SO₄ - 1,2 - валентный электролит;

MgCl₂ - 2,1- валентный электролит.

Электрическая проводимость, определяется как способность системы (тела, вещества, раствора) проводить электрический ток его носителями (электронами или ионами) под воздействием электрического поля. Тела, проводящие электрический ток, называются **проводниками**.

Проводники всегда содержат свободные носители заряда – электроны или ионы, направленное (упорядоченное) движение которых и есть электрический ток. В зависимости от природы токопроводящих частиц и от значения их электропроводности, проводники можно условно разделить на три группы: 1-го, 2-го рода и смешанные.

Прохождение тока **в проводниках 1-го рода** обеспечивается свободными электронами, а ионы закреплены в решётке твёрдого тела. Характер связи в металлах и тип кристаллической решётки обусловлен особенностями строения атомов (ионов) и законами кристаллохимии. Электроны в металлах, особенно те, которые слабо связаны с ядром атома, могут покинуть свою ор-

биту, перейти в междуатомное пространство. Такие электроны называются **свободными**. **Металлической** называют связь между свободными электронами и положительно заряжёнными ионами металла. К таким проводникам относятся металлы, их некоторые окислы, сплавы и расплавы, а также расплавы солей, неводные растворы, углеродистые материалы. Электронная проводимость в проводниках 1-го рода не связана с переносом вещества из одного участка к другому.

В проводниках 2-го рода проводимость зависит от ионов в проводящем материале – ионных проводников. К ним относятся растворы электролитов, твёрдые соли, ионные расплавы.

Смешанные проводники – это вещества, сочетающие электронную и ионную проводимости. Такой вид проводимости создается в расплавах солей и некоторых окислах: Ag_2S , ZnO , Cu_2O и др., в неводных растворах щелочных металлов в жидком аммиаке. В некоторых твёрдых солях при нагревании ионная проводимость может смещаться к смешанной, например, в расплаве соли CuCl .

Если растворы веществ не проводят электрический ток, то они называются **изоляторами**.

С ростом температуры электропроводность проводников первого рода уменьшается за счет роста сопротивления, а в проводниках второго рода с ростом температуры электропроводность увеличивается за счет уменьшения вязкости раствора, что способствует увеличению абсолютной скорости движения ионов. Однако, при определенной температуре начинает сказываться увеличение хаотического движения ионов, и электропроводность начинает уменьшаться. В целом, электропроводность проводников первого рода значительно превышает электропроводность проводников второго рода: $W_2 \ll W_1$.

Как уже указывалось, в электрохимических процессах осуществляется перенос вещества. Основными видами переноса являются: **диффузия** – перенос вещества, обусловленный неравенством химических потенциалов внутри

системы или между системой и окружающей средой; **конвекция** – перенос вещества под действием внешних механических сил; **миграция** – перенос заряженных частиц в электрическом поле, обеспечивающий электрическую проводимость раствора.

Электролиты подразделяются на сильные (HCl, NaCl, H₂SO₄ и т.д.) и слабые (NH₄OH, CH₃COOH и т.д.). Иногда группу электролитов, занимающих среднее положение, называют электролитами средней силы. Сильные электролиты полностью распадаются на ионы при растворении, в твердом виде эти вещества имеют либо ионную, либо сильнополярную связь. Слабые электролиты при растворении в воде диссоциируют на ионы частично.

Для количественной оценки полноты диссоциации была принята величина α , названная степенью диссоциации, которая определяется отношением числа продиссоциировавших молекул N_d к общему числу молекул N :

$$\alpha = \frac{N_d}{N} . \quad (1)$$

Для электролитов теоретические данные по понижению давления пара растворителя над раствором, по осмотическому давлению (Π), понижению температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) и повышению температуры кипения растворов ($\Delta T_{\text{кип}}$) всегда получались меньше практических величин. Изучая разбавленные растворы, Вант-Гофф отметил постоянное несоответствие теоретических и практических данных. Для устранения этого несоответствия Вант-Гофф предложил ввести поправку – i – изотонический коэффициент, который учитывает увеличение числа частиц в процессе диссоциации и определяется по формуле:

$$i = \frac{N_c}{N} , \quad (2)$$

где N_c - число частиц (ионы + молекулы).

В табл.1 представлены основные законы разбавленных растворов для неэлектролитов и электролитов.

Таблица 1

Законы разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов

неэлектролит	электролит
$\Pi = c \cdot R \cdot T$	$\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$
$\Delta T_{\text{кин}} = E_{\text{кин}} \cdot C$	$\Delta T_{\text{кин}} = i \cdot E_{\text{кин}} \cdot C$
$\Delta T_{\text{зам}} = E_{\text{зам}} \cdot C$	$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot E_{\text{зам}} \cdot C$
$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$	$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i \cdot N_B$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации вещества. Для вывода этой зависимости введем следующие обозначения:

$\alpha \cdot N$ - число распавшихся молекул;

k – число ионов, на которые распадается электролит;

$\alpha \cdot N \cdot k$ – число ионов, образовавшихся при диссоциации;

$(1 - \alpha)$ – доля непродиссоциировавших молекул;

$N(1 - \alpha)$ – число непродиссоциировавших молекул.

Тогда число частиц можно рассчитать по формуле

$$N_C = \alpha \cdot N \cdot k + N \cdot (1 - \alpha). \quad (3)$$

Подставляем уравнение (3) в уравнение (2):

$$i = \frac{\alpha \cdot N \cdot k + N \cdot (1 - \alpha)}{N}.$$

Выносим N за скобки: $i = \frac{N \cdot (\alpha \cdot k + (1 - \alpha))}{N}.$

Раскрываем скобки, сокращаем N и получаем: $i = \alpha \cdot k + (1 - \alpha),$

$$i = 1 + \alpha(k - 1). \quad (4)$$

Из полученного уравнения находим степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}. \quad (5)$$

В зависимости от числа ионов, на которые распадаются молекулы, изотонический коэффициент стремится к целым числам:

$i \Rightarrow 2$ для $\text{KCl}, \text{CuSO}_4 (k = 2);$

$i \Rightarrow 3$ для $\text{CuCl}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SO}_4 (k = 3)$;

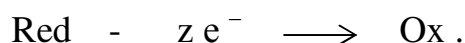
$i \Rightarrow 4$ для $\text{AlCl}_3, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 (k = 4)$.

1.2 Электролиз расплавов и растворов

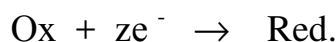
Электролизом называется совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита. Электрохимические реакции протекают на обоих электродах электролитической ячейки (электролизера), когда к ним приложена электродвижущая сила от внешнего источника. Прохождение электрического тока через раствор электролита зависит не только от направленного движения положительных ионов к катоду и отрицательных к аноду. Носителями электрического тока во внешней цепи являются электроны. Они освобождаются на аноде в результате электрохимического окисления и, поступая далее во внешнюю цепь, перетекают к катоду, где связываются благодаря процессу электрохимического восстановления. Совокупность этих двух процессов носит название электролиза – разложения электролита при протекании электрического тока.

Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде всегда строго сбалансированы. Это означает, что количество образовавшихся на аноде электронов в точности равно количеству электронов, участвующих в реакции восстановления на катоде. При всяком ином соотношении между анодным и катодным процессами электролиз мог бы приводить к нарушению электронейтральности системы, что никогда не наблюдается на практике.

Анодный процесс заключается в переходе восстановленной формы в окисленную с потерей одного или нескольких электронов:

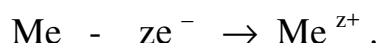


Катодный процесс заключается в превращении окисленной формы в восстановленную благодаря присоединению одного или нескольких электронов; его уравнение имеет вид:

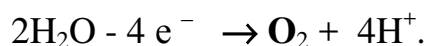


Возможными анодными процессами являются:

1. Образование катионов металлов в результате растворения электрохимически активного металла:

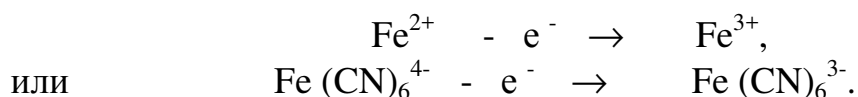


2. Разряд анионов из раствора на инертном электроде (платине, золоте, пассивном металле). Примером такого процесса может служить анодное выделение кислорода при электролизе воды:



3. Анодное окисление металлов с образованием труднорастворимых соединений, например: $\text{Ag} + \text{Cl}^{-} - e^{-} \rightarrow \text{AgCl}.$

4. Перемена валентности ионов в растворе в сторону увеличения положительного заряда (или уменьшения отрицательного заряда):



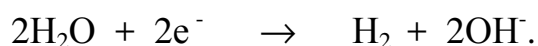
К катодным процессам относятся:

1. Восстановление катионов металлов из раствора:

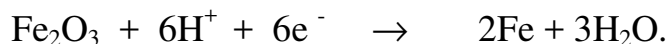


Такого рода процессы называются **электроосаждением металлов**.

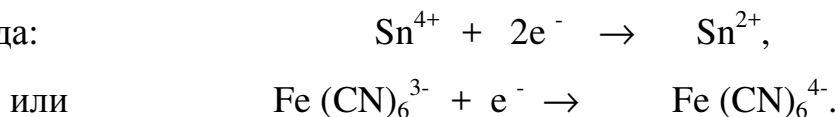
2. Образование анионов в результате присоединения одного или нескольких электронов нейтральными молекулами, в частности молекулами кислорода, всегда присутствующего в растворах, соприкасающихся с воздухом:



3. Катодное восстановление твердых нерастворимых соединений, например:



4. Изменение валентности ионов, присутствующих в растворе, в сторону уменьшения их положительного заряда или увеличения отрицательного заряда:



Явление электролиза на примере разложения воды под действием электрического тока впервые было обнаружено еще в конце XVIII столетия. Существование строгой пропорциональной зависимости между количеством прошедшего электричества и количеством выделенного на электродах вещества было установлено значительно позже М. Фарадеем. Открытые им в 1833 г. законы электролиза приводятся к одному фундаментальному положению, вытекающему из самой природы электрохимических реакций.

1. Масса вещества, образовавшегося в результате электрохимической реакции, прямопропорциональна количеству пропущенного электричества.

$$m = k \cdot Q, \quad (6)$$

где k – электрохимический коэффициент,

Q – количество электричества.

Количество электричества определяется по формуле:

$$Q = I \cdot t, \quad (7)$$

где I – сила тока,

t – время (в секундах).

Физический смысл: **электрохимический коэффициент** равен массе выделившегося вещества при прохождении через раствор единицы количества электричества (1 Кл). $[\text{Кл}] = [\text{А} \cdot \text{с}]$

Этот закон вытекает из сущности процесса электролиза. Как уже говорилось, в месте соприкосновения металла с раствором происходит электро-

химический процесс – взаимодействие ионов или молекул электролита с электронами металла, так что электролитическое образование вещества является результатом этого процесса. Ясно, что количество вещества, образующегося на электроде, всегда будет пропорционально числу прошедших по цепи электронов, т. е. количеству прошедшего электричества.

2. Если через два раствора пропускать одинаковое количество электричества, то массы веществ, образовавшихся при электролизе раствора, пропорциональны их эквивалентным массам.

$$m = k \cdot M_{\text{э}}, \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭКВ}_1}}{M_{\text{ЭКВ}_2}}. \quad (8)$$

При прохождении через раствор 96500 Кл электричества на электродах выделится 1 г/ЭКВ вещества, тогда:

$$k = \frac{M_{\text{ЭКВ}}}{F}.$$

3. Объединенный закон описывается уравнением:

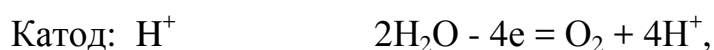
$$m = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (9)$$

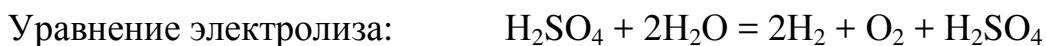
где $M_{\text{ЭКВ}}$ - эквивалентная масса вещества.

В процессе электролиза важно понятие «выход по току». Величина выхода по току является количественной характеристикой эффективности процесса электролиза. Законы Фарадея работают в любых условиях и во всех случаях. Однако возможен случай, когда масса выделившегося вещества не будет равна теоретически рассчитанной. Отклонение определяется выходом по току:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%; \quad \eta = \frac{\tau_{\text{теор}}}{\tau_{\text{практ}}} \cdot 100\%; \quad \eta = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{практ}}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

Электролиз раствора серной кислоты можно описать следующей схемой:





Таким образом, при электролизе раствора серной кислоты идет электролиз воды, образуются водород и кислород, в прикатодном пространстве происходит накопление ионов гидроксила, а в прианодном – ионов водорода.

1.3 Теория электролитической диссоциации

Классическая теория электролитической диссоциации была создана С. Аррениусом в 1887 году, который придерживался физической теории образования растворов, не учитывая взаимодействие (ионов) электролитов с водой.

Основные положения теории:

1. Некоторые вещества при растворении в полярном растворителе способны распадаться на « + » и « - » заряженные частицы – ионы. Ионы и атомы не тождественны друг другу, так как обладают различными свойствами.

2. В растворе между ионами и молекулами существует равновесие.

3. Силы взаимодействия между ионами отсутствуют, и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам.

4. Разложение электролитов на ионы определяется степенью диссоциации: если $\alpha = 0$, то вещества называются изоляторами (неэлектролитами);

если $\alpha \Rightarrow 1$, то вещества проявляют свойства сильных электролитов;

если $0 < \alpha \ll 1$, то вещества являются слабыми электролитами.

Теория Аррениуса дала возможность объяснить:

- 1) несоответствие теоретических и практических данных;
- 2) механизм реакции гидролиза растворов солей;
- 3) кислотность и щелочность среды (pH);
- 4) на ее основе было создано ряд теорий: электропроводности, диффузии ионов, возникновения электродного потенциала и ЭДС гальванического элемента.

Но ввиду того, что Аррениус рассматривал электролит как механическую смесь молекул и ионов растворенного вещества и молекул растворителя, между которыми нет никакого взаимодействия, он не смог объяснить механизм диссоциации растворенного вещества на ионы и причины диссоциации.

Согласно Аррениусу, степень диссоциации должна стремиться к единице ($\alpha \Rightarrow 1$) для сильных электролитов, тогда как для растворов сильных электролитов экспериментально были найдены значения α , превышающие единицу, так для: 1н раствора HCl $\rightarrow \alpha = 1,4$; для 6н HCl $\rightarrow \alpha = 3,4$; для 16н HCl $\rightarrow \alpha = 3,4$. Кроме того, для сильных электролитов не было найдено количественной характеристики, которая являлась бы постоянной величиной.

Из всего этого следует вывод: **теория электролитической диссоциации Аррениуса применима только для сильно разбавленных растворов слабых электролитов.**

В дальнейшем теория электролитической диссоциации Аррениуса только развивалась и дополнялась: В. Оствальдом (закон разведения), П. Дебаем и Э. Гюккелем (теория сильных электролитов), Л. В. Писаржевским, Н. Бьеррумом, В. А. Кистяковским, И. А. Каблуковым и другими учеными.

Механизм диссоциации в растворах электролитов зависит от строения диссоциирующих молекул. Многие вещества, как, например, неорганические соли, в твердом состоянии имеют ионное строение, и кристалл в целом можно рассматривать как одну молекулу. Согласно закону Кулона, сила электростатического взаимодействия F ионов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды и квадрату расстояния между ионами:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{D \cdot r^2}, \quad (11)$$

где q_1, q_2 – заряды ионов;

D – диэлектрическая проницаемость; $D(\text{H}_2\text{O}) = 81 (20^\circ\text{C})$;

r – расстояние между ионами.

Чем меньше D , тем больше F , тем прочнее молекула, тем меньше α , тем слабее электролит. И, наоборот, чем больше D , тем меньше F , тем слабее молекула, тем больше α и тем сильнее электролит.

Здесь действует правило Нернста – Каблукова – Томсона: **Величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя:**

$$F = K \cdot D. \quad (12)$$

Поэтому в растворителях с большой диэлектрической постоянной (вода, жидкий фтористый водород, формамид и др.) электролиты легко распадаются на ионы.

Механизм электролитической диссоциации упрощенно можно представить следующим образом. Каждый из ионов, находящихся на поверхности кристалла электролита, создает вокруг себя электростатическое поле. Полярные молекулы растворителя, попадая в сферу действия этого поля, ориентируются, образуя вокруг каждого иона сольватную оболочку (см. схему диссоциации молекулы электролита на ионы в полярном растворителе (рис.1.)). В результате межионная связь в кристалле ослабляется (в D раз по сравнению с взаимодействием зарядов в пустоте); тепловые движения молекул растворителя способствует отрыву сольватированных ионов друг от друга, т.е. происходит растворение с диссоциацией. Аналогичная картина наблюдается и при диссоциации молекул с полярными связями, например, при диссоциации кислот и оснований.

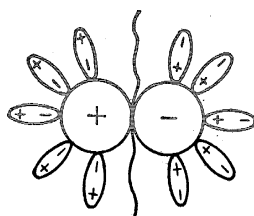


Рис.1 – Схема диссоциации молекулы электролита на ионы
в полярном растворителе

На диссоциацию влияет не только величина диэлектрической постоянной среды. Большое значение имеет химическое взаимодействие между молеку-

лами растворенного вещества и растворителя (сольватация), сопровождающаяся выделением или поглощением теплоты сольватации. Поэтому одинаково диссоциированные в воде соли по-разному ведут себя в различных растворителях, даже если их диэлектрическая проницаемость будет одинаковой.

1.4 Закон разведения Оствальда

Как уже указывалось, теория электролитической диссоциации, не смотря на ее явные недостатки, со временем добавлялась, расширялась и надстраивалась многими учеными. Вначале был предложен механизм процесса диссоциации. Электролит стали рассматривать как фазу переменного состава. А это означает, что раствор обладает одинаковыми интенсивными свойствами во всех частях, и состав его можно менять непрерывно. Однородность раствора является следствием равномерного статистического распределения ионов в среде растворителя. Образование ионов из нейтральных молекул электролита протекает с участием молекул растворителя. Более того, само появление ионов зависит от природы растворителя. Ниже приведенные примеры ярко свидетельствуют о том, что сила электролита зависит не только от растворенного вещества, но и от растворителя (см. табл.2).

Таблица 2
Зависимость силы электролита от природы растворителя и растворенного вещества

Растворенное вещество	растворитель	Тип электролита
HCl	вода H ₂ O	сильный электролит
HCl	бензол C ₆ H ₆	неэлектролит
HCl	циклогексан C ₆ H ₁₂	неэлектролит
CH ₃ COOH	вода H ₂ O	слабый электролит
CH ₃ COOH	жидкий аммиак NH ₃	сильный электролит

Об ионизирующей способности растворителя можно судить по электрической проводимости раствора. Замечено, что наряду с водой хорошей

ионизирующей способностью обладают жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью, например, жидкие N - амиды, диметилформаид.

Диссоциация слабых электролитов – это обратимый процесс. При любой температуре в растворе слабого электролита находятся катионы, анионы и молекулы.

Рассмотрим вывод закона Оствальда на примере диссоциации слабого электролита (уксусной кислоты):



Определяем константу диссоциации по формуле:

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Допустим, что в V мл раствора содержится a моль вещества уксусной кислоты (CH_3COOH), тогда исходная концентрация уксусной кислоты равна:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{a}{V}$$

Обозначим через X - число молей CH_3COOH , распавшихся на ионы, тогда концентрация ионов будет равна:

$$\frac{x}{V} = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

А концентрация непродиссоциировавших молекул определится как:

$$\frac{a-x}{V} = [\text{CH}_3\text{COOH}];$$

отсюда константа равновесия равна:

$$K = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{a-x}{V}} = \frac{x^2}{V \cdot (a-x)}$$

Обозначим « X » через степень диссоциации: $x = \alpha \cdot a$, тогда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot a^2}{V(a - \alpha \cdot a)}, \quad K_D = \frac{\alpha^2 \cdot a^2}{V \cdot a(1 - \alpha)}, \quad K_D = \frac{\alpha^2 \cdot a}{V(1 - \alpha)}$$

Учитывая, что $\frac{a}{V} = C$, получаем уравнение, которое называется **законом разведения Оствальда**:

$$K_{Д} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (13)$$

Для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда знаменатель приблизительно равен 1, и упрощенная форма закона разведения Оствальда будет иметь вид:

$$K_{Д} = \alpha^2 \cdot C. \quad (14)$$

Находим отсюда степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{Д}}{C}}. \quad (15)$$

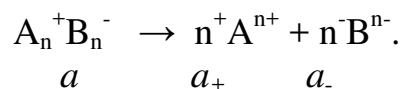
Степень диссоциации изменяется обратно пропорционально корню квадратному из концентрации. Так, при уменьшении концентрации в 100 раз, степень диссоциации возрастет в 10 раз.

1.5 Активность. Коэффициент активности электролитов

В растворах электролитов наблюдаются, как правило, более значительные отклонения от идеальных растворов, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Это отклонение объясняется электростатическим взаимодействием между ионами: притяжением ионов с зарядами разных знаков и отталкиванием ионов с одинаковым зарядом. В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше по сравнению с растворами сильных электролитов той же концентрации. Это объясняется лишь частичной диссоциацией слабых электролитов. В растворах сильных электролитов (даже в сильно разбавленных растворах) электростатическое взаимодействие между ионами велико, и к ним нельзя относиться как к идеальным растворам, а следует рассматривать их как реальные (неидеальные) растворы и использовать метод активности.

Активностью называется величина, подстановка которой в уравнения, описывающие идеальный раствор, делает их пригодными для расчета неидеальных растворов.

Рассмотрим сильный электролит, он полностью диссоциирует на ионы:



Напишем константу диссоциации:
$$K = \frac{a_+^{n^+} \cdot a_-^{n^-}}{a}.$$

Для сильных электролитов $K = 1$, $\alpha = 100\%$, тогда $a = a_+^{n^+} \cdot a_-^{n^-}$ (16)

В связи с тем, что опытным путем невозможно определить « a_+ » и « a_- », то вводится понятие средняя ионная активность электролита как среднее геометрическое из активности катиона и аниона:

$$a_{(+)} = (a_+^{n^+} \cdot a_-^{n^-})^{1/n}; \quad (17)$$

$$n = n^+ + n^-,$$

где « n » - сумма зарядов катиона и аниона.

Таким образом, активность можно выразить в двух видах: « a » и « $a_{(+)}$ »,

где a - моляльная активность, моль/1000 г воды,

$a_{(+)}$ - средняя ионная активность.

Моляльная активность определяется независимо от диссоциации электролита, она характеризует электролит в целом, не разделяя его на положительно и отрицательно заряженные ионы. Средняя ионная активность, в отличие от моляльной, учитывает диссоциацию электролита на катионы и анионы.

Моляльную активность можно определить с помощью методов криоскопии, эбулиоскопии, осмотического давления, давления пара растворителя над раствором. Ионную и среднюю ионную активность можно только рассчитывать.

Активности катиона и аниона рассчитываются по формулам:

$$a_+ = f_+ \cdot m_+, \quad a_- = f_- \cdot m_-,$$

где m_+ , m_- - моляльные концентрации катиона и аниона,

f_+ , f_- - ионные коэффициенты активности катиона и аниона.

Моляльные концентрации катиона и аниона, соответственно, рассчитываются по формулам:

$$m_+ = f_+ \cdot m, \quad m_- = f_- \cdot m.$$

где m - общая моляльность электролита,

Средний коэффициент активности электролита ($f_{(+-)}$) представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона:

$$f_{(+-)} = (f_{(+)}^{n_+} \cdot f_{(-)}^{n_-})^{1/n}. \quad (18)$$

Средняя концентрация ионов электролита ($m_{(+-)}$) представляет собой среднее геометрическое из концентраций катиона и аниона:

$$m_{(+-)} = (m_{(+)}^{n_+} \cdot m_{(-)}^{n_-})^{1/n}. \quad (19)$$

Рассчитав таким образом среднюю концентрацию ионов электролита, рассчитывают среднеионную активность:

$$a_{(+-)} = f_{(+-)} \cdot m_{(+-)}. \quad (20)$$

Для бинарного электролита типа NaCl, KBr, HCl:

$$\begin{aligned} n_+ = n_- = 1, \quad n_{(+-)} &= (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1, \\ m_{(+-)} &= n_{(+-)} \cdot m = m. \end{aligned} \quad (21)$$

Вывод: средняя моляльность ионов 1,1 – валентного электролита равна моляльности раствора.

Для бинарных электролитов типа CuSO₄, MgSO₄ и т.д. :

$$\begin{aligned} n_+ = n_- = 1, \quad n_{(+-)} &= (1^2 \cdot 1^2)^{1/4} = 1, \\ m_{(+-)} &= m \cdot n_{(+-)}, \quad m_{(+-)} = m \cdot n_{(+-)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Вывод тот же: средняя моляльность ионов 2,2 – валентного электролита равна моляльности раствора.

А для электролита типа Fe₂(SO₄)₃:

$$n_{(+-)} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 2,55, \quad m_{(+-)} = 2,55m.$$

В этом случае $m_{(+-)} \neq m$, т.е. средняя моляльность ионов электролита не равна моляльности раствора.

Физический смысл коэффициента активности: коэффициент активности характеризует работу переноса 1 моль вещества из реальной среды в идеальную.

Для доказательства этого воспользуемся уравнением химического потенциала:

$$\mu = \mu_0 + R \cdot T \cdot \lg a. \quad (23)$$

Активность определяется по уравнению $a = f \cdot C$, подставляем это уравнение в уравнение (23) и получаем:

$$\mu = \mu_0 + R \cdot T \cdot \lg C + R \cdot T \cdot \lg f.$$

Обозначая часть уравнения как: $\mu_{ид} = \mu_0 + R \cdot T \cdot \lg C$, (24)

тогда: $\mu = \mu_{ид} + R \cdot T \cdot \lg f$. (25)

Отсюда следует: $\lg f = \frac{\mu - \mu_{идеал}}{R \cdot T} = \frac{W}{R \cdot T}$. (26)

Коэффициент активности характеризует силы взаимодействия в условиях равновесия. У всех электролитов коэффициент активности для бесконечно разбавленных растворов равен $f = 1$, так как ионы удалены друг от друга на большие расстояния и силы взаимодействия между ними отсутствуют.

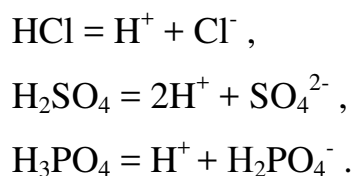
По мере увеличения концентрации ионы сближаются, возникают силы взаимодействия (притяжения), f уменьшается, а при определенных концентрациях наряду с силами притяжения начинают действовать силы отталкивания, в этом случае f начинает увеличиваться и, если $f_{притяж} = f_{отталкив}$, то в какой-то момент $f = 1$.

ВЫВОД: в более концентрированных растворах силы отталкивания преобладают над силами притяжения, чем и объясняется, что $f > 1$.

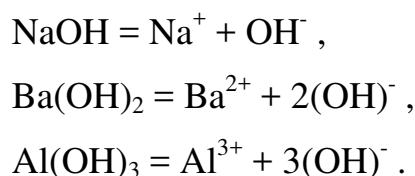
1.6 Теория кислот и оснований

Теория электролитической диссоциации позволила впервые дать строгое определение понятий **кислота** и **основание**. К сильным электролитам относятся кислоты, основания и соли, поэтому актуальным становится вопрос

об их определении. Понятия «кислота» и «основание» имеют свою длинную историю, и до настоящего времени нет вполне исчерпывающего определения им. Первым дал определение кислоты и основания **С. Аррениус**. Одним из первых достижений теории Аррениуса стало определение кислоты и основания. Возьмем кислоты и напишем для них уравнения диссоциации:



Кислотой называется электролит, который в водном растворе образует только катион водорода (H^+) и не дает никаких других положительно заряженных ионов:



Основанием называется электролит, который в водном растворе образует только анионы гидроксидов (OH^-) и не дает никаких других отрицательно заряженных ионов.

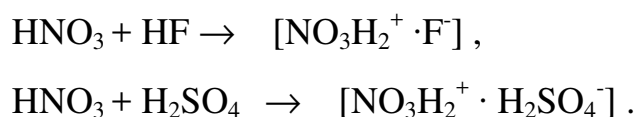
Недостатком теории стало то, что данные понятия применимы только к водным растворам, в других растворителях они становятся непригодными. Так, например, аммиак растворяется в воде и в соляной кислоте. При растворении аммиака в воде образуется слабое основание:



А при растворении аммиака в соляной кислоте, образуется соль – сильный электролит:



И даже всем известная азотная кислота (HNO_3) в воде ведет себя, как кислота, а в растворе смеси плавиковой (HF) и серной кислот (H_2SO_4) она ведет себя как основание:



Однако, кислотно-основные свойства могут проявляться веществами в условиях, когда существование ионов не предполагается. Например, кислоты взаимодействуют с металлами в органических средах, в которых диссоциация кислоты не имеет места. Также ряд других свойств неводных, а отчасти и водных растворов, не могут быть объяснены с позиции теории электролитической диссоциации.

В настоящее время установлено, что в растворе невозможно существование свободного несольватированного иона водорода. Так, в воде всегда имеет место равновесие:



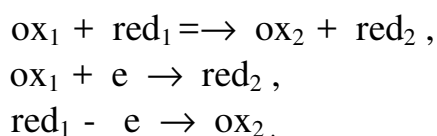
с образованием иона гидроксония H_3O^+ . В общем виде в результате сольватации протона образуются ионы **лиония** (этоксония $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, аммония NH_4^+ , ацетония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$). Существование лиония, определяющего кислотные свойства раствора, также не находит объяснения в теории Аррениуса. Со временем подобных фактов накопилось много, поэтому возникла необходимость создания новой теории.

Протонная теория кислот и оснований была выдвинута в 1923 Дж. Бренстедом, Т. Лоури и Н. Бьерумом. Они предложили рассматривать кислоты и основания с позиции участия их в процессе передачи протона, аналогичного передаче электрона в окислительно-восстановительных реакциях.

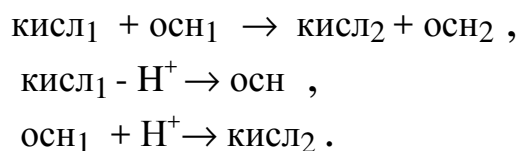
Кислотами называются вещества, способные отдавать протон.

Основаниями называются вещества, способные принимать протон.

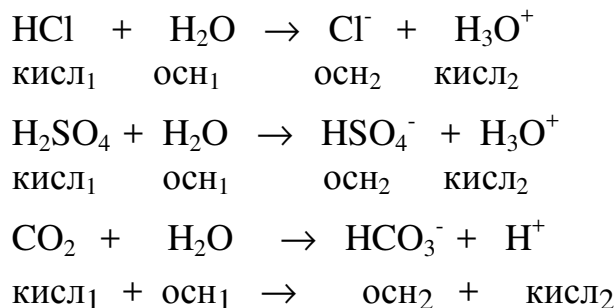
Сущность кислотно-основного взаимодействия по Бренстеду заключается в следующем: кислотно-основное взаимодействие рассматривается подобно окислительно-восстановительным реакциям, протекающим по схеме:



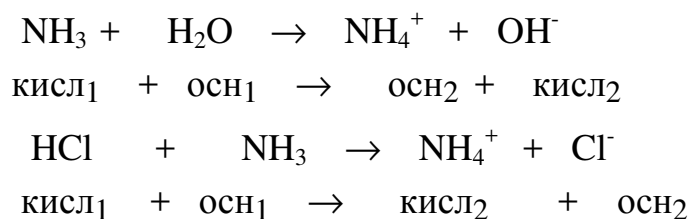
Для пары «кислота – основание» эти уравнения будут иметь вид:



Например:



Многие вещества согласно этой теории могут играть роль и кислот, и оснований, то есть проявлять амфотерные свойства, например:

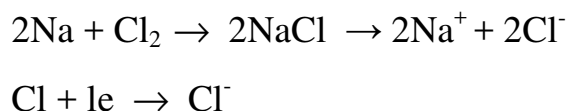


В зависимости от того, какая тенденция (к присоединению или отдаче) водорода превалирует у данного растворителя, он может влиять на ионизацию кислоты.

Однако, теория Дж. Бренстеда в том виде, в котором она была предложена, не учитывала влияние растворителей на кислотно-основное равновесие. На самом деле сила кислоты и основания во многом зависит от природы растворителя.

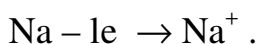
Согласно **электронной теории Льюиса и М. И. Усановича**, кислотой называется акцептор электронов, а **основанием** – донор электронов. Т. е. Льюис в основу понятий «кислота» и «основание» положил электронный механизм, вплотную приблизив реакции кислотно-основного взаимодействия к реакциям окисления – восстановления.

Согласно взглядам М. И. Усановича: **кислота** – это вещество, способное присоединять к себе катион, в том числе электрон:



В этом случае молекула Cl_2 является кислотой.

Основание – это вещество, которое способно присоединять к себе анион, в том числе электрон:



Na является основанием.

Н. А. Измайлов предложил рассматривать вещество как кислоту или как основание только в зависимости от функций, которые оно выполняет в кислотно-основном процессе в данной среде. **Кислотой** называется вещество, содержащее водород и участвующее в кислотно-основном взаимодействии в качестве донора протона. **Основанием** называется вещество, участвующее в кислотно-основном взаимодействии в качестве акцептора протонов. Собрав все сведения по понятиям «кислота» и «основание», Н. А. Измайлов выдвинул **сольватную теорию диссоциации кислот и оснований**, согласно которой кислоты и основания взаимодействуют с растворителем, образуя сольватные оболочки.

1.7 Теория сильных электролитов Дебая - Гюккеля

Для количественного описания свойств растворов сильных электролитов с учетом сил ион-ионного взаимодействия П. Дебаем и Э. Гюккелем в 1923 г. была предложена теория сильных электролитов, исходные положения которой следующие:

1. Электролит в растворе диссоциирован полностью, концентрация ионов рассчитывается по аналитической концентрации электролита:

$$C_+ = C_- = C .$$

2. Распределение ионов в растворе соответствует классической статистике, а ионная среда рассматривается как непрерывная.

3. К распределению ионов применим принцип Больцмана, а по своей природе силы, действующие между ионами, являются электростатическими.

4. К распределению заряда применимо правило Пуассона, связывающее заряд с потенциалом.

5. Из всех свойств иона учитывается только его заряд, вместо реального заряда иона рассматривается точечный.

6. Диэлектрическая проницаемость раствора принимается равной диэлектрической проницаемости растворителя.

7. Из всех свойств растворителя во внимание берется только диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, теория Дебая – Гюккеля не учитывает ни сольватации ионов, ни их поляризуемости, что ограничивает области ее применения.

Сущность теории Дебая - Гюккеля заключается в следующем: в растворе имеется определенный ион (K^+ , $Аn^+$), вокруг него в силу электростатического взаимодействия располагаются ионы противоположного знака. Такое статическое распределение ионов устанавливается под влиянием двух факторов:

- электростатических сил притяжения и отталкивания, которые стремятся расположить ионы упорядоченно;
- теплового движения ионов, под влиянием которого ионы стремятся к хаосу.

В результате вокруг центрального иона устанавливается противоионная атмосфера, причем плотность противоположного иона будет наибольшей у центрального иона и убывать по мере удаления от него; фактически, уже на расстоянии в несколько ангстрем, величина избыточного заряда противоиона столь мала, что ее можно принять за ноль.

Закон Дебая – Гюккеля связывает коэффициент активности и ионную силу (I). **Ионной силой** называется полусумма произведения концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum C \cdot z^2 . \quad (27)$$

Среднеионный коэффициент активности диссоциирующего на ионы вещества является универсальной функцией ионной силы раствора. Льюис и Рендалл открыли закон ионной силы: **В растворе с данной ионной силой**

все диссоциирующие на ионы вещества имеют коэффициент активности, не зависящий от природы, а зависящий от концентрации и валентности его ионов.

Первым приближением закона Дебая – Гюккеля является математическое описание закона Льюиса – Рендалла:

$$\lg f = -A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}, \quad (28)$$

где $z_1 z_2$ – заряды катиона и аниона.

Уравнение применимо для концентрации: $C < 0,01 - 0,03$ моль/л.

Для бинарного электролита: $Z_1 = Z_2 = 1$,

тогда:
$$\lg f = -A \sqrt{I}, \quad (29)$$

где A – коэффициент, который можно рассчитать по формуле:

$$A = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}}, \quad (30)$$

для водных растворов при $T=25^\circ\text{C}$ $A = -0,509$.

Для сильно разбавленных водных растворов 1,1 – зарядных электролитов $I = C$. Тогда уравнение первого приближения Дебая – Гюккеля имеет вид:

$$\lg f = -0,509 \cdot \sqrt{C} \quad (31)$$

и называется предельным законом Дебая - Гюккеля.

Если учесть размеры центрального иона, то получается более точное выражение – второе приближение Дебая – Гюккеля:

$$\ln f = \frac{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot B \cdot \sqrt{I}}, \quad (32)$$

где a – средний эффективный диаметр ионов или расстояние наибольшего сближения ионов;

β - теоретический коэффициент, он равен $\beta=0,33 \cdot 10^8$.

Это уравнение позволяет объяснить уменьшение коэффициента активности с ростом концентрации до определенных пределов. Уравнение (32) применимо для растворов с концентрацией $0,01 < C < 0,1$ моль/л.

И, наконец, третье приближение закона Дебая – Гюккеля учитывает поляризацию дипольных молекул растворителя вокруг центрального иона и

образование сольватных оболочек. Уравнение третьего приближения Дебая – Гюккеля имеет вид:

$$\lg f = \frac{-A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + aB \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I. \quad (33)$$

Слагаемое $C \cdot I$ вводится для учета диэлектрической проницаемости растворителя вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя вокруг иона растворенного вещества и для учета гидратных оболочек ионов. Уравнение III приближения Дебая -Гюккеля (33) применимо для растворов с концентрацией $0,1 < C < 1$ моль/л.

Харнед и Оуэн дополнили формулу Дебая – Гюккеля еще одним слагаемым:

$$\lg f = \frac{-A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + aB \cdot \sqrt{I}} + C \cdot I + D \cdot I^2. \quad (34)$$

Данная формула применима для растворов с концентрацией:

$$1 \text{ моль/л} < C < 4 \text{ моль/л.}$$

До Дебая – Гюккеля Ф. Кольрауш вывел уравнение для сильных электролитов, (для концентрации $C < 0,01$ моль/л), которое получило название **закон квадратного корня:**

$$\lambda_V = \lambda_\infty - A\sqrt{C}. \quad (35)$$

Для более концентрированных электролитов было предложено уравнение, получившее название **закон кубического корня:**

$$\lambda_V = \lambda_\infty - A^3\sqrt{C}. \quad (36)$$

Для растворов слабых электролитов было предложено уравнение:

$$\lambda_\vartheta = \frac{B}{\sqrt{C}}. \quad (37)$$

Теоретическое обоснование зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации в разбавленных растворах сильных электролитов, выражаемой эмпирическим уравнением Ф. Кольрауша (35), дано в работах Л. Онзагера (1927) на основе учитывающей ион – ионное взаимодействие теории Дебая – Гюккеля.

Существование вокруг центрального иона ионной атмосферы при движении иона под действием внешней разности потенциалов приводит к возникновению двух тормозящих эффектов: электрофоретического и релаксационного.

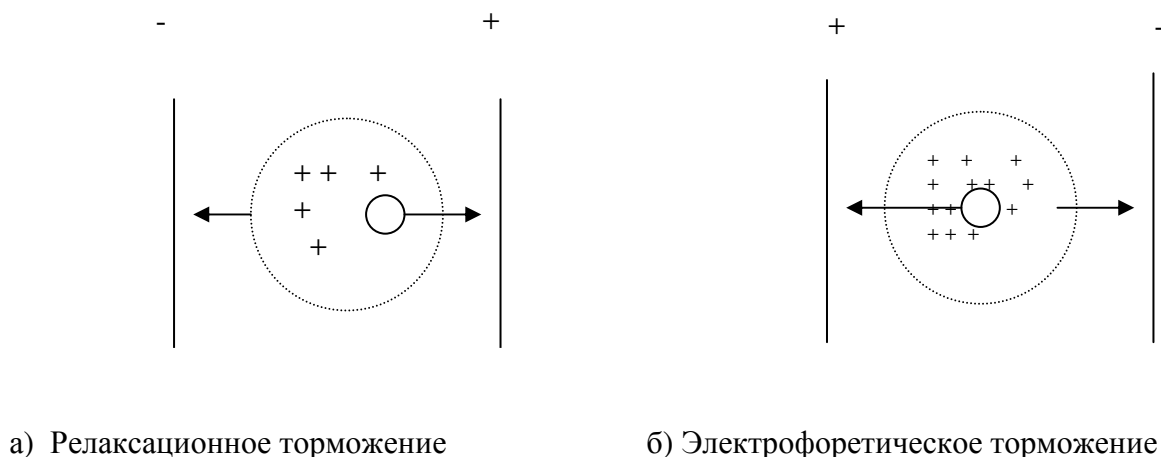


Рис.2 - Эффекты торможения ионов

Электрофоретический эффект, имеющий гидродинамическую природу, обусловлен торможением под действием потока движущихся навстречу противоионов, эквивалентного увеличению вязкости раствора. Он вызывается тем, что все ионы гидратированы молекулами H_2O и движутся в противоположных направлениях, при этом возникает трение. При беспорядочном движении иона, ионная атмосфера не является с ним единым целым. Электрофоретический эффект называется **эффектом Дебая - Фалькенгагена**.

Релаксационное торможение связано с наличием ионной атмосферы. При движении иона, происходит разрушение старой ионной атмосферы и создается новая, это нарушает симметричность ионной атмосферы, ее плотность позади движущегося иона становится больше, что, в свою очередь, приводит к новому торможению. Такое торможение называется релаксационным. Релаксационный эффект связан с конечным временем релаксации (разрушения старой и образования новой) атмосферы, ее несимметричностью, образованием позади движущегося иона избыточного заряда противо-

положительного знака. Доказано, что при определенных значениях частоты взаимное смещение иона и ионной атмосферы столь мало, что релаксационное торможение вообще отсутствует.

В 1928г. Дебай и Фалькенгаген рассмотрели влияние частоты переменного тока на электропроводность растворов и установили: **с ростом частоты тока наблюдается увеличение электропроводности.**

Электропроводность раствора электролита увеличивается с ростом напряженности поля, а при $10^4 - 10^5$ ионная атмосфера вообще не успевает образовываться, поэтому релаксационное и электрофоретическое торможение вообще отсутствует.

Время релаксации – это время, в течение которого ионная атмосфера исчезает после удаления центрального иона. Время релаксации τ , за которое исходная избыточная концентрация ионов в ионной атмосфере уменьшается в n раз, можно приближенно оценить по формуле Дебая – Фалькенгагена. Для симметричных ($z^+ = z^- = z_i$) электролитов при 298 К она имеет следующий вид:

$$\tau = \frac{7,13 \cdot 10^{-14}}{C \cdot \lambda_v}, \quad (38)$$

где τ - время релаксации, с;

C - концентрация, моль/л;

λ_v - эквивалентная электропроводность электролита, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}$.

Время релаксации зависит от концентрации. Так, для 1,0 н раствора NaCl время релаксации равно 10^{-10} с, для 0,1н NaCl $\tau = 10^{-9}$ с, а для 0,001н NaCl $\tau = 10^{-7}$ с. Время релаксации связано с частотой тока:

$$\nu = \frac{1}{\tau}. \quad (39)$$

Частота определяется по формуле:

$$\nu = \left[\frac{C \cdot \lambda_\infty \cdot z}{71.3} \right] \cdot 10^{10}. \quad (40)$$

Эффект Дебая – Фалькенгагена наблюдается при частоте $\nu = 10^9$ герц. Увеличение частоты (ν) переменного тока приводит к увеличению электропроводности раствора за счет исчезновения релаксационного торможения иона, при этом наблюдается так называемый эффект Дебая – Фалькенгагена, предсказанный теоретически, рассчитанный авторами и позднее экспериментально подтвержденный М. Вином (1927г.). Например, при температуре 298 К для 0,01 М раствора HCl указанный эффект проявляется при частоте $5,8 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Согласно уравнению (38), увеличение концентрации электролита и заряда ионов сопровождается уменьшением времени релаксации, поэтому требуется большая частота тока (или меньшая длина волны) для проявления указанного выше эффекта, т. е. роста электропроводности.

Эффект Дебая - Фалькенгагена учитывает только релаксационный эффект, а эффект Вина – оба эффекта. Впоследствии Онзагер для зависимости электропроводности от концентрации в разбавленных ($C < 10^{-3}$ моль/л) растворах 1,1- валентных электролитов с учетом электрофоретического и релаксационного эффектов вывел уравнение, связывающее электропроводность с концентрацией и позволяющее вычислить оба эффекта:

$$\lambda_0 = \lambda_\infty - \left(\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \lambda_\infty - \frac{82,4}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta} \right) \cdot \sqrt{C} \quad (41)$$

$$\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \sqrt{C} \quad - \quad \text{эффект релаксации,} \quad (42)$$

$$\frac{82,4}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta} \cdot \sqrt{C} \quad - \quad \text{электрофоретический эффект.} \quad (43)$$

Уравнение Онзагера теоретически согласуется с уравнением Кольрауша:

$$\lambda_0 = \lambda_\infty - A\sqrt{C}; \quad \text{где} \quad A = \left(\frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \lambda_\infty - \frac{82,4}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta} \right), \quad (44)$$

и с уравнением Дебая - Гюккеля: $\lambda_0 = \lambda_\infty - [B \cdot \lambda_\infty - A] \cdot \sqrt{C}, \quad (45)$

где $B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}}, \quad (46)$

$$A = \frac{82,4}{(\varepsilon \cdot T)^{1/2} \cdot \eta}. \quad (47)$$

Теория Онзагера позволила объяснить не только эффект Дебая – Фалькенгагена, когда в поле переменного тока высокой частоты наблюдается увеличение эквивалентной электропроводности сильных электролитов, но и эффект Вина – отсутствие в этих условиях асимметрии ионной атмосферы и, как следствие, сведение к нулю релаксационного эффекта торможения иона.

1.8 Удельная электропроводность

Основной характеристикой проводников электрического тока является их электрическое сопротивление (R) или обратная величина $\frac{1}{R}$, называемая **электрической проводимостью**.

Электролиты – это вещества, которые при растворении в растворителе полностью или частично диссоциируют на ионы. В растворах электролитов перенос электричества осуществляется за счет перемещения ионов.

Удельной электропроводностью называется электропроводность 1 м^3 раствора, заключенного между электродами площадью 1 м^2 и находящимися на расстоянии 1 м друг от друга. **Удельная электропроводность** χ (каппа) равна величине, обратной удельному сопротивлению ρ , т.е. сопротивлению 1 м^3 раствора электролита:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \text{ [ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{]} \quad (48)$$

Удельную электропроводность исследуемого раствора вычисляют по уравнению:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (49)$$

Удельную электропроводность растворов определяют опытным путем по **схеме Кольрауша** (рис. 3)

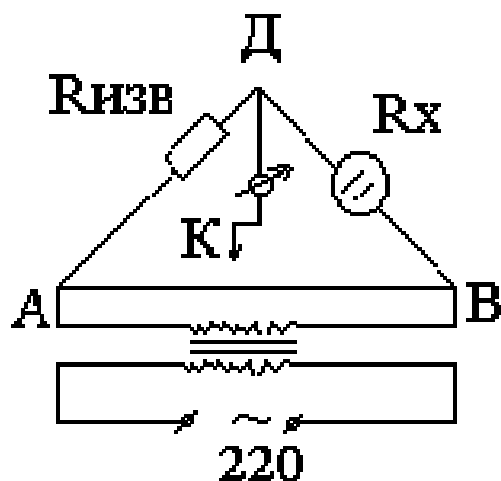


Рис. 3. Схема Кольрауша для измерения удельной электропроводности

Установка питается переменным током с напряжением 220В (во избежание процесса электролиза, падения концентрации в приэлектродных слоях и поляризации электродов), что ведет к снижению электропроводности. Частота переменного тока 1000 Гц, ее получают от генератора звуковой частоты. Мост сопротивлений АДВ состоит из известного сопротивления ($R_{ИЗВ}$), электролитического сосуда с исследуемым раствором (R_x) и реохордной проволоки АВ строго постоянного сечения, по которой движется подвижный контакт К. Передвигая контакт по реохордной проволоке, находят такое положение, когда гальванометр покажет ($I = 0$). Это будет иметь место при условии:

$$\frac{R_{ИЗВ}}{AK} = \frac{R_x}{KB}.$$

Отсюда следует, что $R_x = R_{ИЗВ} \cdot \frac{AK}{KB}$. (50)

Таким образом, определяют сопротивление раствора с неизвестной концентрацией. Аналогично определяется постоянная сосуда - $\frac{l}{S}$. В ячейку заливают раствор хлорида калия (KCl), удельная электропроводность которого известна. Обычно используется 1н; 0,1н; 0,01н; 0,02н растворы хлорида калия.

Поскольку в растворах электролитов электричество переносится ионами, то удельная электропроводность зависит от концентрации и заряда ионов, скоростей их движения в электрическом поле и температуры.

Зависимость удельной электропроводности сильных и слабых электролитов от концентрации представлена на рис. 4. Удельная электропроводность сильных электролитов при увеличении концентрации сначала возрастает, при определенных значениях χ проходит через максимум, а в области концентрированных растворов уменьшается. Увеличение удельной электропроводности связано с ростом концентрации, а падение – с усилением ион-ионного взаимодействия, приводящего к уменьшению скорости движения ионов.

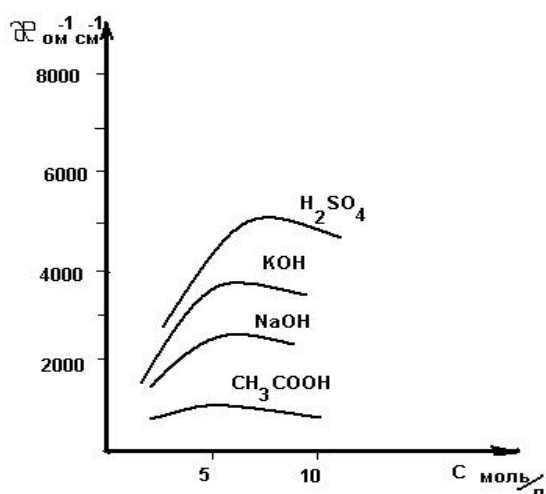


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Удельная электропроводность слабых электролитов с повышением концентрации растет незначительно. Несмотря на общее повышение концентрации электролита, концентрация ионов в растворе повышается мало вследствие уменьшения степени диссоциации. Поэтому с повышением концентрации слабого электролита удельная электропроводность раствора медленно возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Измерения удельной электропроводности следует проводить при постоянной температуре.

1.9 Эквивалентная электропроводность

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность объема раствора электролита, содержащего 1 г/экв растворенного

вещества, заключенного между платиновыми электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

$$\lambda_v = \chi \frac{1000}{c} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г} - \text{экв}], \quad (51)$$

где c – концентрация раствора, г-экв/л.

На рис. 5 представлена зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления. Эквивалентная электропроводность сильных и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления раствора электролита.

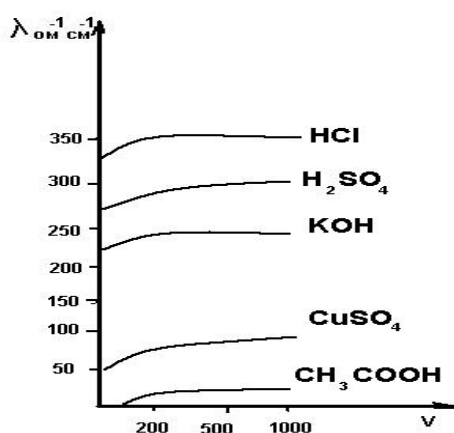


Рис. 5 - Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления

Для сильных электролитов увеличение эквивалентной электропроводности с разбавлением связано с уменьшением межионного взаимодействия, для слабых электролитов оно связано, в основном, с увеличением степени диссоциации. В случае сильных электролитов эквивалентная электропроводность стремится к некоторому максимуму, который называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении. Она соответствует полной диссоциации электролита и отсутствию межионного взаимодействия. Для слабых электролитов из-за образования нейтральных молекул в результате ион – ионного взаимодействия, даже при малых концентрациях ионов, достижение предельного значения эквивалентной электропроводности невозможно.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении как для сильных, так и для слабых электролитов может быть вычислена с помо-

щью закона Кольрауша. Согласно закону Кольрауша, **эквивалентная электропроводность раствора электролита равна сумме эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разбавлении**. Эквивалентная электропроводность раствора электролита определяется по уравнению:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}, \quad (52)$$

где λ_{+}^{∞} и λ_{-}^{∞} - эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разбавлении.

Эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении называются также **подвижностями**. Они равны произведению абсолютной скорости движения ионов на число Фарадея, т.е.

$$\lambda_{+}^{\infty} = F \cdot v_{+}^{\infty} \quad \text{и} \quad \lambda_{-}^{\infty} = F \cdot v_{-}^{\infty}, \quad (53)$$

где v_{+}^{∞} и v_{-}^{∞} - абсолютные скорости катионов и анионов при бесконечном разбавлении.

Для слабых электролитов степень диссоциации можно вычислить через эквивалентную электропроводность по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}. \quad (54)$$

Константу равновесия процесса диссоциации слабого электролита вычисляют по закону разбавления Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (55)$$

где α – степень диссоциации, C – концентрация раствора, моль/л.

При работе с раствором сильного электролита по аналогичной формуле вычисляется коэффициент электропроводности:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}. \quad (56)$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от корня квадратного из концентрации для сильных электролитов представлена на рис. 6, она пред-

ставляет собой прямую линию и описывается эмпирическим уравнением

Кольрауша:
$$\lambda_v = \lambda_\infty - A\sqrt{c} \quad (57)$$

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

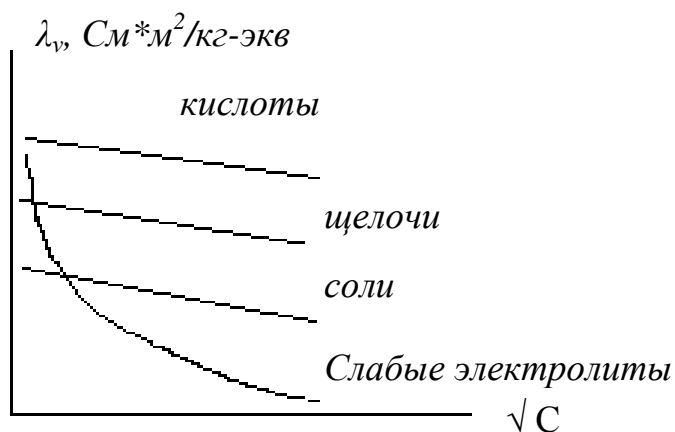


Рис. 6 - Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от корня квадратного из концентрации

Температурная зависимость удельной $\chi = f(T)$ (рис.7) и эквивалентной электропроводности $\lambda_v = f(T)$ (рис.8) проходит через максимум.

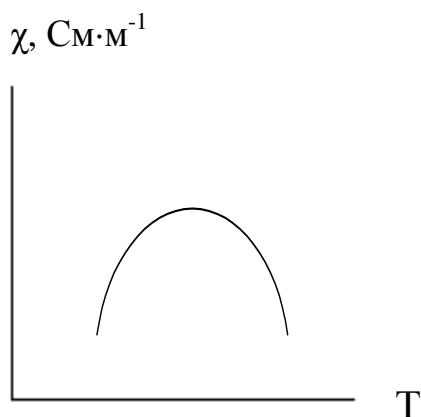


Рис. 7- Зависимость удельной электропроводности от температуры

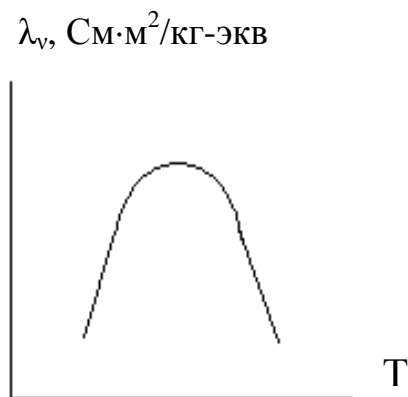


Рис. 8 - Зависимость эквивалентной электропроводности температуры

Обе зависимости имеют аналогичный характер. Рост электропроводности связан с уменьшением вязкости раствора и увеличением абсолютной скорости передвижения ионов, а падение электропроводности происходит из-за нарастания хаотичного движения ионов под действием температуры.

1.10 Абсолютная и относительная скорость движения ионов

Электрический ток в растворах переносится ионами. От скорости перемещения ионов зависит электропроводность раствора. Скорость движения ионов зависит от: 1) природы растворенного вещества (строения молекулы, радиуса, заряда); 2) природы растворителя; 3) температуры; 4) концентрации раствора.

Скорость движения ионов, по сравнению со скоростью движения молекул в газовой фазе, чрезвычайно мала, так, например, при 18°C скорость движения ионов водорода составляет 0,0082 см/сек, тогда как скорость движения молекул водорода в газовой фазе колеблется в пределах от 10 до 100 м/сек.

Малые скорости ионов объясняются следующим:

- 1) ионы движутся в вязкой среде растворителя, молекулы которых движутся хаотично;
- 2) на движение иона оказывает тормозящее действие противоионные облака;
- 3) гидратация или сольватация ионов делает передвигающиеся частицы еще более громоздкими, т. к. в растворе передвигаются целые комплексы.

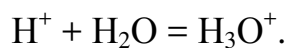
Кроме того, скорость движения зависит от величины приложенного напряжения. Если ионы имеют окраску, например, MnO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, то о скорости движения окрашенных ионов можно судить по смещению цветной границы.

Абсолютной скоростью ионов называют скорость, выраженную в м/с при приложенной разности потенциалов 1 В на 1 м длины. Скорость обозначается буквой U и имеет размерность [м²/с·В].

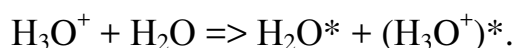
Наибольшей скоростью передвижения обладает ион водорода H^+ , второе место занимает ион гидроксила OH^- .

Это объясняется тем, что, кроме переноса электричества путем непосредственного движения этих ионов, значительно большую роль играет ме-

ханизм электрической проводимости, называемый эстафетным. Ион водорода в воде гидратируется и в растворе существует в виде иона гидроксония:

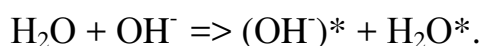


При передвижении иона в электрическом поле происходит перескок протона от иона гидроксония H_3O^+ к определенным образом ориентированной соседней молекуле H_2O , в результате чего она превращается в $(\text{H}_3\text{O}^+)^*$ по схеме:



Такие перескоки совершаются очень быстро, чем и обеспечивается высокая подвижность при переносе электричества ионами гидроксония и гидроксила.

Аналогичным образом объясняется перенос электричества ионом гидроксила OH^- . В этом случае гидроксил совершает проскок к молекуле воды, в результате чего она превращается в ион гидроксила $(\text{OH}^-)^*$:



Растворы солей, кислот и оснований обладают способностью проводить электрический ток. Это свойство служит наглядным подтверждением электролитической диссоциации, в результате которой нейтральные молекулы распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. В электрическом поле между двумя электродами, погруженными в раствор электролита, положительные ионы (катионы) перемещаются в направлении катода – электрода, имеющего отрицательный заряд, а отрицательно заряженные ионы (анионы) движутся в противоположном направлении – к аноду, положительно заряженному электроду.

На рис. 9 показано движение ионов в межэлектродном пространстве.

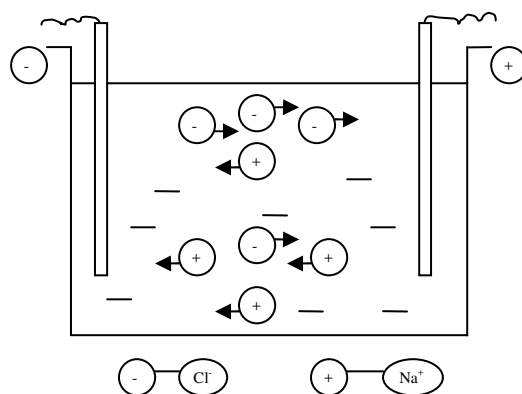


Рис. 9 - Движение ионов в межэлектродном пространстве

В первом приближении такое перемещение ионов можно уподобить движению твердого шарика в вязкой среде под действием силы тяжести. Скорость этого движения становится постоянной, когда действующая сила уравнивается силой трения.

$$\text{Сила электрического поля равна: } F = z \varepsilon E, \quad (58)$$

где E – напряженность электрического поля, в/см , z - валентность иона, ε - элементарный электрический заряд.

$$\text{Сила трения выражается формулой Стокса: } F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot U, \quad (59)$$

где η - вязкость жидкости, пуаз , r - радиус иона, см , U - скорость движения иона, см/сек .

$$\text{Когда обе силы уравниваются, то: } z \cdot \varepsilon \cdot E = F = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot U.$$

Откуда находим скорость движения ионов, которая при постоянной температуре является постоянной величиной:

$$U = \frac{z \cdot \varepsilon \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = \text{const}. \quad (60)$$

Полученное уравнение показывает, что скорость движения иона обратно пропорциональна его радиусу и возрастает вместе с увеличением напряженности электрического поля. Эта скорость при напряженности электрического поля, равной 1 В/см называется **абсолютной скоростью движения иона**. Она имеет порядок $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$ или $10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}\cdot\text{В}$, поэтому в электрическом поле с относительно малой напряженностью ионы движутся очень медленно.

Обозначим через v_k скорость движения катионов, а v_a - скорость движения анионов и вычислим относительные скорости:

$$n_k = \frac{v_k}{v_k + v_a}, \quad n_a = \frac{v_a}{v_k + v_a}. \quad (61)$$

Относительные скорости движения ионов называют числами переноса.

Числа переноса характеризуют долю электричества, переносимого ионами данного вида. Сумма чисел переноса равна единице:

$$n_k + n_a = 1. \quad (62)$$

Отношение чисел переноса аниона и катиона пропорционально отношению их абсолютных скоростей:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{v_a}{v_k}. \quad (63)$$

Более удобной для расчетов является величина, называемая **подвижностью** иона или эквивалентной электропроводностью иона при бесконечно большом разбавлении. Она обозначается l_a и l_k и связана со скоростью движения ионов уравнениями:

$$l_k = F \cdot v_k = \lambda_k^\infty; \quad l_a = F \cdot v_a = \lambda_a^\infty, \quad (64)$$

где F - число Фарадея.

Подвижностью ионов называется электропроводность 1кг-экв. иона при бесконечном разбавлении при приложенной разности потенциалов 1В на 1м длины.

Скорость и подвижность ионов связаны с размерами ионов и массой ионов. Например, скорость и подвижность ионов водорода гораздо больше скорости и подвижности ионов свинца. Скорость и подвижность имеют различные значения в растворах и расплавах. Так, например, в растворе подвижность иона лития меньше, чем подвижность иона натрия ($l_{Li^+} < l_{Na^+}$), а в расплаве наблюдается обратная картина ($l_{Li^+} > l_{Na^+}$). Это объясняется тем, что в растворе ионы подвергаются гидратации, и в электрическом поле движутся

гидратированные ионы, а в расплаве перемещаются одиночные ионы, и здесь оказывает влияние размер иона ($r_{Li^+} < r_{Na^+}$).

Скорость и подвижность ионов связаны и с природой растворителя: так при 25°C подвижность иона водорода в воде составляет 35, в метиловом спирте – 14, а в этиловом спирте – 6 См · м² / кг-экв. Это связано с диэлектрической проницаемостью молекул растворителя.

Закон Кольрауша: Эквивалентная электрическая проводимость электролитов при бесконечно большом разбавлении определяется только суммой эквивалентных электрических проводимостей.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-} , \quad (65)$$

$$\lambda_{\infty} = l_{+} + l_{-} , \quad (66)$$

$$\lambda_{\infty} = F \cdot (v_{+} + v_{-}) . \quad (67)$$

Закон Кольрауша применяется в ограниченных диапазонах концентраций. При концентрации выше 0,01-0,05н сказывается тормозящее воздействие ионов, закон перестает быть точным. Для концентрированных растворов он неприменим вообще. Расчет чисел переноса по электропроводности в настоящее время является наиболее употребительным и надежным методом. В соответствии с этим законом при бесконечном разбавлении раствора ионы электролита движутся независимо друг от друга, а электрическая проводимость такого раствора складывается из электропроводности отдельных видов ионов.

1.11 Способы определения чисел переноса

Определение чисел переноса можно производить двумя способами:

- 1) по изменению концентрации раствора в приэлектродном слое;
- 2) по смещению движущейся границы.

1.11.1 Определение чисел переноса по изменению концентрации ионов в приэлектродных слоях

В основе данного метода лежит схема Гитторфа, предложенная в 1855г.

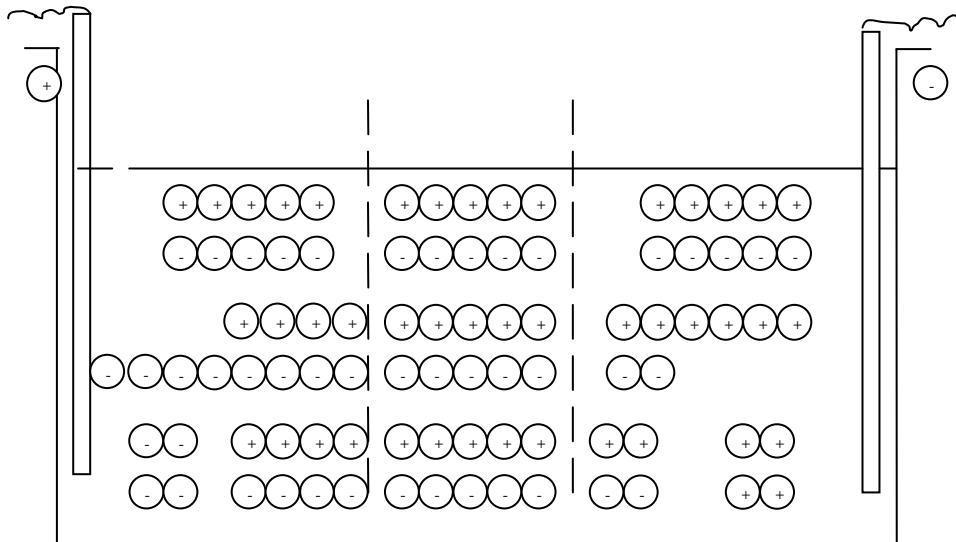


Рис.10 - Перемещение ионов в растворе электролита.

Для объяснения механизма разрядки ионов рассмотрим схему. В электролизер опущены электроды, на которые подается напряжение. Мысленно разделим пространство на 3 части. До прохождения тока через раствор концентрация ионов во всех трех частях будет одинакова. Предположим, что анионы движутся в 3 раза быстрее катионов. За время, за которое цепочка анионов сместится на 3 позиции, цепочка катионов – только на 1 позицию. При этом в центральной части ничего не изменится, а в прикатодном пространстве появится по 4 иона, заряды которых не скомпенсированы ионами противоположного заряда. Эти избыточные ионы подвергнутся разрядке на катоде. Такая же картина будет наблюдаться в прианодном пространстве; здесь тоже появится по 4 иона, заряды которых не скомпенсированы ионами противоположного заряда. Эти избыточные ионы подвергнутся разрядке на аноде.

Числа переноса можно определить по формулам:

$$n_a = \frac{g_a}{g_a + g_k} = \frac{1}{1+3} = 0.25, \quad n_k = \frac{g_k}{g_a + g_k} = \frac{3}{1+3} = 0.75, \quad (68)$$

где g – число ионов.

Тогда можно записать:

$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{\Delta C_k}{\Delta C_a}; \quad \frac{n_a}{n_k} = \frac{v_a}{v_k}. \quad (69)$$

В данных уравнениях левые части равны, следовательно, можно прирав-

нять и правые части:
$$\frac{v_a}{v_k} = \frac{\Delta C_k}{\Delta C_a} .$$

Учитывая, что $l_k = F \cdot v_k$ и $l_a = F \cdot v_a$,

можно записать:
$$\frac{n_a}{n_k} = \frac{l_a}{l_k} = \frac{\lambda_a^\infty}{\lambda_k^\infty} . \quad (70)$$

Различие в скоростях движения ионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не нарушает электронейтральности растворов, а лишь изменяет концентрацию ионов электролита в приэлектродных слоях. Таким образом, Гитторфу удалось опровергнуть ошибочность представления о том, что скорости противоположно заряженных ионов должны быть равными. Кроме того, он доказал, что числа переноса зависят не только от самого иона, но и от природы противоиона. Так, подвижность иона хлора в хлороводороде составляет 0,156, а в хлориде натрия – 0,375.

Для определения чисел переноса по изменению концентрации ионов раствора в приэлектродных слоях пользуются следующей схемой (рис.11). Электролитическая ячейка представляет собой три U-образные трубки, соединенные между собой. В электролизер заливается электролит, например раствор серной кислоты, и опускаются платиновые электроды. Схема питается от источника постоянного тока. Подаваемое напряжение регулируется сопротивлением реохорда, сила тока регистрируется гальванометром. Встроенный в схему кулонометр позволяет определять количество электричества, проходящего через раствор. В настоящее время используют три основных типа кулонометров: весовые (гравиметрические), объемные (волюметрические) и титрационные. В данной работе используется медный кулонометр, медь при прохождении электрического тока восстанавливается на катоде.

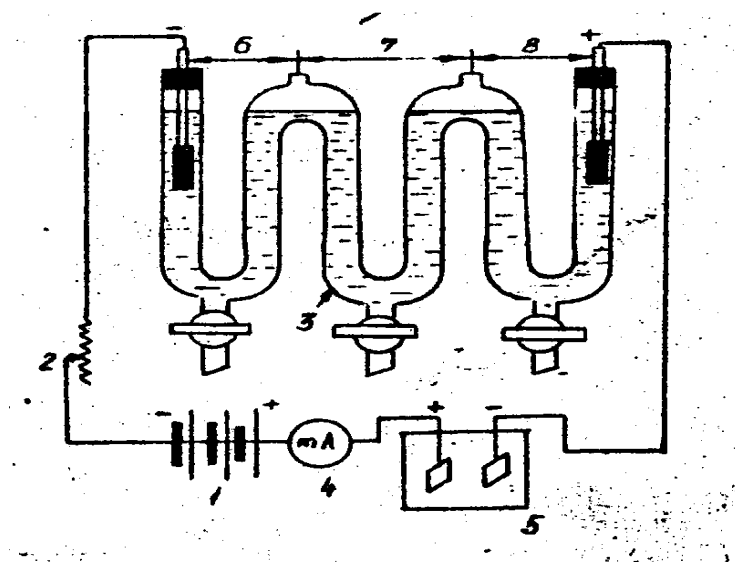


Рис. 11- Схема установки для определения чисел переноса

1 – источник постоянного тока (батарея аккумуляторов или выпрямитель); 2 – реостат; 3 – электролизер для определения чисел переноса; 4 – миллиамперметр; 5 – медный кулонометр; 6 – катодное пространство; 7 – среднее пространство; 8 – анодное пространство.

Чтобы избежать ошибок при определении концентрации электролита у каждого из электродов, катодное и анодное пространство в электролизере должны быть разделены. Для этой цели между катодным и анодным пространством включают изогнутую трубку (среднее пространство), длина которой достаточно велика, чтобы исключить диффузию электролита из одного пространства в другое. Помимо этого, электроды делают достаточно короткими, чтобы расстояния между катодными и анодными пространствами сделать еще большим. Эти предосторожности особенно необходимы при определении чисел переноса электролита, электролиз которого сопровождается выделением газообразных продуктов, вызывающих интенсивное перемешивание электролита. Если все предосторожности соблюдены, концентрация электролита в среднем пространстве до и после электролиза остается неизменной.

1.11.2 Определение чисел переноса по смещению движущейся границы

По методу движущейся границы определяют расстояние l , на которое переместится граница между двумя растворами – анализируемым и индикаторным.

торным. Растворы должны иметь различную окраску или обладать разной плотностью. Кроме того, растворы должны иметь общий ион. Растворы помещают в электролизер, представляющий собой узкую вертикальную отградуированную трубку с сечением S , в верхнюю и нижнюю часть электролизера помещаются платиновые электроды и подается напряжение; под действием постоянной разности потенциалов за определенный промежуток времени граница растворов сместится на определенную высоту. При использовании данного метода должны выполняться следующие условия:

а) должно выполняться соотношение Кольрауша:
$$\frac{n_{\text{анал}}}{n_{\text{инд}}} = \frac{C_{\text{анал}}}{C_{\text{инд}}};$$

б) число переноса индикаторного раствора должно быть меньше анализируемого;

в) индикаторный раствор должен иметь большую плотность и располагаться в нижнем слое: только в этом случае будет сохраняться четкая грань между растворами при электролизе.

Числа переноса в этом методе рассчитываются по формуле:

$$n_a = \frac{C \cdot V \cdot F}{Q} \quad \text{или} \quad n_a = \frac{C \cdot V \cdot F}{I \cdot \tau}, \quad (71)$$

где C – концентрация раствора, V – объем раствора, мл, F – число Фарадея 96500 кулон, Q – количество прошедшего электричества, Кл, I – сила тока, А, τ – время, сек.

1.12 Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрический анализ проводится в 2х вариантах:

1. Прямая кондуктометрия.
2. Кондуктометрическое титрование.

1.12.1 Прямая кондуктометрия

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости удельной электропроводности χ от концентрации C .

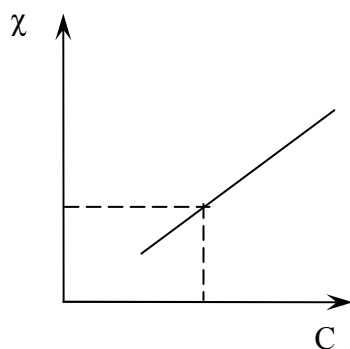


Рис.12 Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Для измерения электропроводности используется схема Кольрауша. В прямой кондуктометрии готовят стандартные растворы электролита, строят градуированный график в координатах $\chi = f(C)$. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора по графику и находят его концентрацию (рис.12).

Несмотря на высокую точность и простоту, кондуктометрический метод анализа не нашел большого распространения в аналитической практике. Это связано с тем, что кондуктометрический метод анализа не является специфичным, т.е. $\chi = \sum \chi_i$, его электропроводность определяется суммой электропроводностей всех ионов, находящихся в растворе. Поэтому даже наличие малейших примесей искажает результаты. И тем не менее, методом прямого кондуктометрического метода анализа можно измерять χ , а затем вычислять:

- 1) константу диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) слабого электролита;
- 2) произведение растворимости (ПР) малорастворимых соединений;
- 3) константу нестойкости ($K_{\text{нест}}$) комплексных соединений;
- 4) электрохимические показатели растворов (χ , λ , α);
- 5) pH растворов кислот и оснований.

Несомненным достоинством метода является возможность его использования для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах.

1.12.2 Кондуктометрическое титрование

При сливании 2-х растворов в результате протекающей химической реакции изменяется ионный состав раствора и, следовательно, его электропроводность. Измеряя электропроводность раствора при титровании, можно найти точку эквивалентности. Посторонние ионы в этом случае являются фоном и не оказывают влияния на результат анализа. Точка эквивалентности будет выглядеть тем отчетливее, чем заметнее разница между электропроводностями титруемого раствора и титранта. Рассмотрим несколько случаев.

1.12.2.1 Титрование сильной кислоты сильным основанием

В качестве сильной кислоты возьмем соляную кислоту, а в качестве сильного основания – гидроксид натрия (рис.13). Реакция протекает по уравнению:

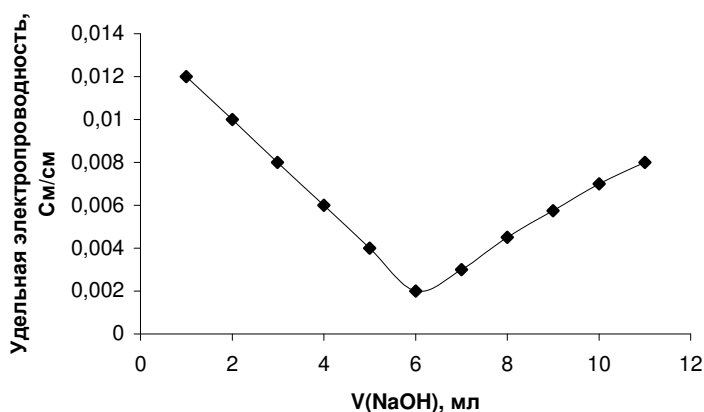
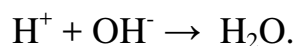
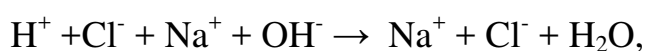
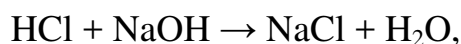


Рис. 13 – Титрование сильной кислоты сильным основанием

Группы OH^- связывают ионы H^+ в малодиссоциируемую молекулу воды (H_2O). Ионы хлора будут безучастными свидетелями протекающей реакции. Согласно реакции, в ходе титрования ионы H^+ меняются на ионы Na^+ . При

25°С численные значения эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разведении равны:

$$\lambda(\text{H}^+) = 36,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}; \quad \lambda(\text{Na}^+) = 3,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Таким образом, электропроводность раствора при титровании уменьшается. После точки эквивалентности в растворе начинается накопление ионов гидроксидов OH^- , значение эквивалентной электропроводности ионов OH^- при бесконечном разведении при 25°С равно:

$$\lambda_{\text{OH}^-} = -20,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Так как эквивалентная электропроводность ионов OH^- при бесконечном разведении велика, то электропроводность раствора начинает резко увеличиваться. Точка эквивалентности не всегда может быть выражена столь ярко, как на рисунке, она может быть размыта, в этом случае к кривой титрования следует провести касательные, их пересечение и даст точку эквивалентности.

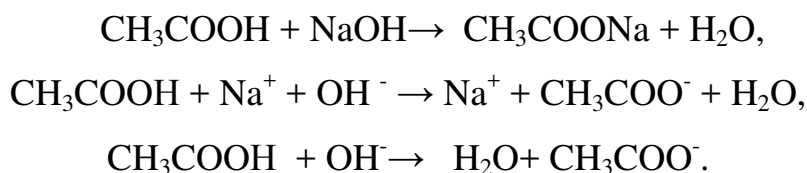
Расчет проводят по закону эквивалентов: $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$, (72)

где V_1, V_2 – объем титруемого вещества и титранта,

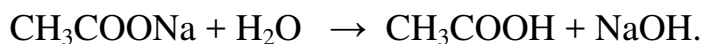
N_1, N_2 – нормальная концентрация титруемого вещества и титранта, моль/л.

1.12.2.2 Титрование слабой кислоты сильным основанием

Титрование слабой кислоты сильным основанием рассмотрим на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия (рис.14), при этом протекают реакции:



В результате титрования образуется ацетат натрия. Соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, подвержена гидролизу:



Образующийся гидроксид натрия сдвигает рН раствора в сторону щелочной среды. Кроме того, присутствие CH_3COONa способствует уменьшению диссоциации слабой кислоты, т.е. наблюдается буферное действие.

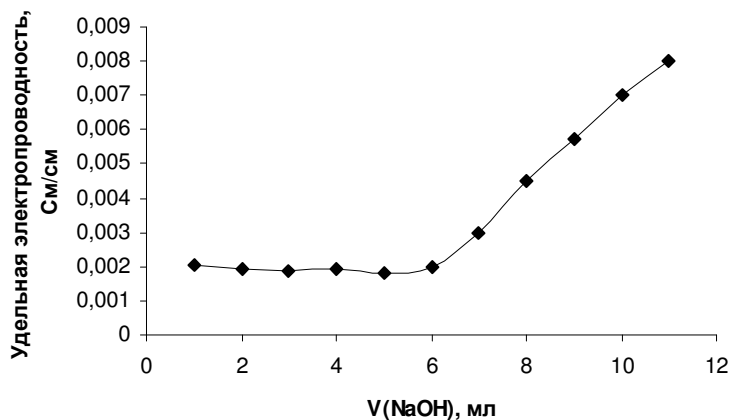


Рис 14 - Титрование слабой кислоты сильным основанием

Эти противоположные эффекты дают кривые с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы кислоты.

1.12.2.3 Титрование слабой кислоты слабым основанием

Титрование слабой кислоты слабым основанием представлено на рис.15. Рассмотрим этот тип на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом аммония:

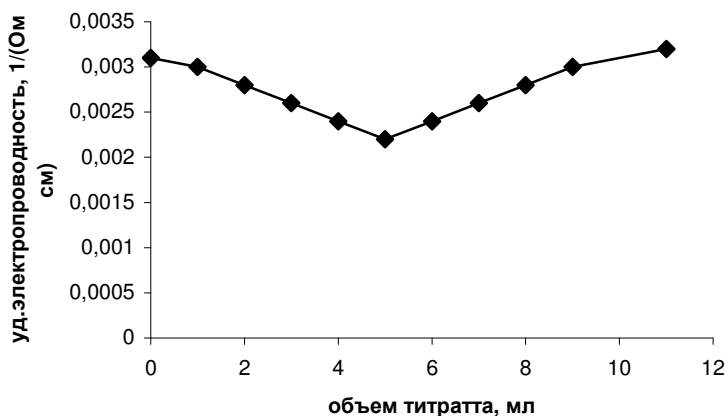
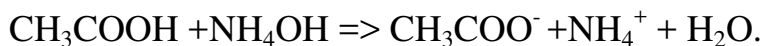
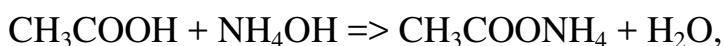


Рис. 15 - Титрование слабой кислоты слабым основанием

Так как концентрация ионов водорода очень мала, вследствие небольшого значения константы диссоциации уксусной кислоты, то наклон будет небольшой до точки эквивалентности. После точки эквивалентности в растворе будет накапливаться титрант – гидроксид аммония, который тоже является слабым электролитом и концентрация ионов гидроксила также мала вследствие малой диссоциации раствора NH_4OH . Поэтому после точки эквивалентности резкого возрастания кривой наблюдаться не будет. Этот случай практически не используется из-за размытости точки эквивалентности.

1.12.2.4 Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием представлено на рис.16. В качестве сильной кислоты выступает соляная кислота, а слабой является уксусная. Титрование проводится сильным электролитом – раствором щелочи. Реакция протекает по уравнению:

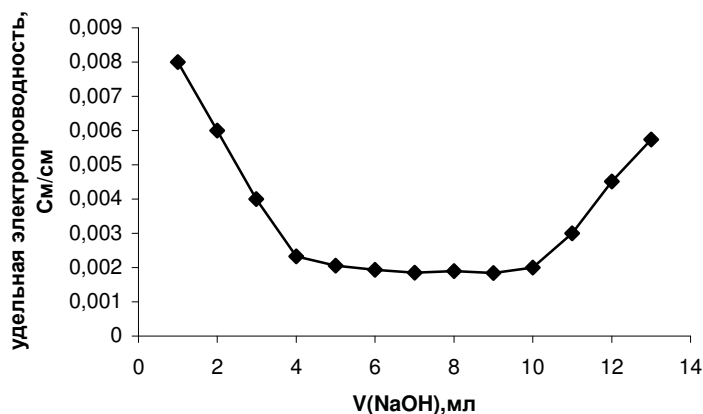
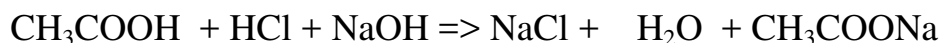


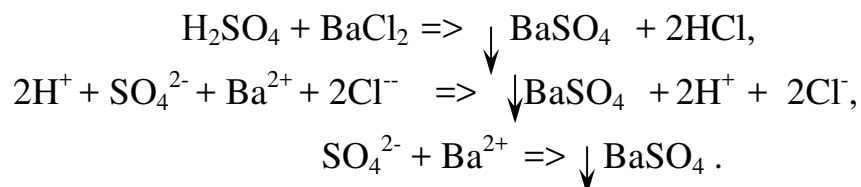
Рис. 16 – Титрование смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

В этом случае на кривой титрования наблюдается 2 точки эквивалентности: первая точка будет соответствовать титрованию сильной кислоты (соляной), вторая – слабой (уксусной). Объем, пошедший на титрование слабой кислоты, определяется по формуле:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_2 - V(\text{HCl}). \quad (73)$$

1.12.2.5 Титрование соли солью, сопровождающееся образованием осадка

Титрование соли солью, сопровождающееся образованием осадка, продемонстрируем на примере реакции серной кислоты раствором хлорида бария, при этом в осадок выпадет сульфат бария. Реакция протекает по уравнению:



Подвижности ионов водорода и бария составляют:

$$\lambda(\text{H}^+) = 35,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв} \quad \text{и} \quad \lambda(\text{Ba}^{2+}) = 4,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

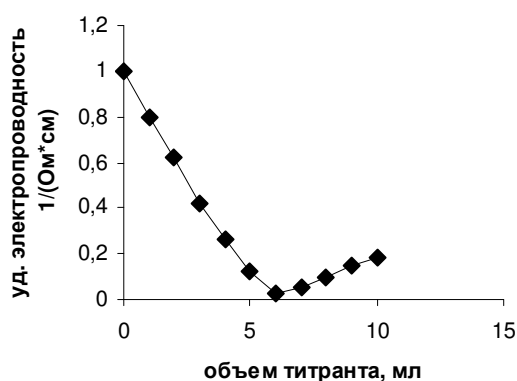


Рис. 17 – Титрование по реакции, сопровождающееся образованием осадка.

На рис.17. представлен график титрования раствора серной кислоты раствором хлорида бария. Видно, что точка эквивалентности легко определяется. В этом виде титрования можно воспользоваться реакцией взаимодействия соли с солью. В этом случае, если эквивалентные электропроводности ионов не сильно отличаются друг от друга, то точка эквивалентности будет размыта.

Титрование широко применяется в анализе органических и неорганических соединений, а также в водных и неводных средах. На рис.18 представлен фрагмент установки для кондуктометрического титрования. При кондуктометрическом титровании тоже использует схему Кольрауша, только

вместо ячейки используется стакан, куда наливают титруемое вещество и опускают жестко закрепленные Pt электроды, чтобы в течение опыта не изменялось сопротивление электродов, а, следовательно, не изменялась величина постоянной сосуда l/S .

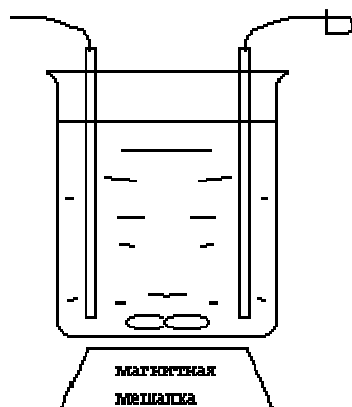


Рис.18 - Установка для кондуктометрического титрования

При титровании раствор должен перемешиваться, поэтому используют магнитную мешалку. Кондуктометрическое титрование используют тогда, когда невозможно воспользоваться индикатором.

Характеристика кондуктометрического метода:

1. точен;
2. объективен;
3. можно титровать мутные растворы;
4. можно определять одновременно несколько веществ;
5. можно титровать в автоматическом режиме.

2. Примеры решения задач

	Определение	Формула	Расшифровка символов
1	Электрической проводимостью называется способность вещества пропускать электрический ток под действием напряжения	$L = \frac{1}{R}$	R – сопротивление, L – электрическая проводимость
2	Удельной электропроводностью называется величина, обратная удельному сопротивлению. Удельной электропроводностью электролитов называется электропроводность 1 м ³ раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м ² и отстоящими друг от друга на 1 м.	$\chi = \frac{1}{\rho}$ $\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{S}$	ρ – удельное сопротивление, χ – удельная электропроводность, l – расстояние между электродами, S – площадь поперечного сечения, $\frac{1}{S}$ – постоянная сосуда
3	Эквивалентной электропроводностью называется проводимость столба раствора, содержащего 1 кг-экв. электролита, заключенного между платиновыми электродами, находящимися друг от друга на расстоянии в 1 м.	$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C}$ $\lambda_v = \frac{\chi}{C}$	C – концентрация, λ_v – эквивалентная электропроводность
	Разведение – величина обратная концентрации	$V = \frac{1}{C}$	C – концентрация, V – разведение,
	Молярная концентрация – это количество молей вещества, содержащихся в единице объема.	$C = \frac{a}{V}$	a – число молей,
	Отношение эквивалентной электропро-		λ_v – эквивалентная электропроводность

	<p>водности при данном разбавлении к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении равно:</p> <p>а) коэффициенту электрической проводимости (для сильных электролитов)</p> <p>б) степени диссоциации (для слабых электролитов)</p>	$f_a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$	λ_∞ – электропроводность при бесконечном разведении
	Уравнение Шкодина	$\lambda_\infty \cdot \eta^{\frac{1}{3}} = const$	η - вязкость раствора.
	Правило Вальдена Писаржевского	$\lambda_\infty \cdot \eta = const$	
	Закон разведения Оствальда	$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$ $K_d = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$ $K_d = \frac{[C \cdot \lambda_v^2]}{\lambda_\infty \cdot V(\lambda_\infty - \lambda_v)}$	K_d – константа диссоциации, C – концентрация, α - степень диссоциации
	Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры	$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + K(t - 25^0)]$	K – температурный коэффициент
	Числа переноса характеризуют долю электричества, переносимого ионами данного вида	$n_k + n_a = 1$ $n_k = \frac{U_k}{U_k + U_a}$ $n_a = \frac{U_a}{U_k + U_a}$	n_k – число переноса катиона, n_a – число переноса аниона, U_k – скорость движения Kt (катиона); U_a – скорость движения An (аниона), l_a, l_k – подвижность иона или эквивалентная электропроводность иона,
	Подвижностью ионов называется электропроводность 1г-экв иона при бесконечно большом разбавлении при приложенной разности потенциалов 1В на 1м длины.	$l_a = F \cdot U_a$ $l_k = F \cdot U_k$	F - число Фарадея

<p>Закон Кольрауша: эквивалентная электрическая проводимость электролитов при бесконечно большом разбавлении определяется только суммой эквивалентных электрических проводимостей ионов</p>	$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$ $\lambda_{\infty} = l_{+} + l_{-}$ $\lambda_{\infty} = F(U_{+} + U_{-})$	<p>λ_{∞} - электропроводность раствора при бесконечном разведении</p>
<p>Активности катиона и аниона</p>	$a_{+} = f_{+} m_{+}$ $a_{-} = f_{-} m_{-}$	<p>m_{+}, m_{-} - молярные концентрации катиона и аниона,</p>
<p>Молярные концентрации катиона и аниона</p>	$m_{+} = f_{+} m$ $m_{-} = f_{-} m$	<p>f_{+}, f_{-} - ионные коэффициенты активности катиона и аниона.</p>
<p>Ионной силой называется полусумма произведения концентрации каждого иона на квадрат его заряда.</p>	$I = 1/2 \sum m z^2$	<p>I - ионная сила, m – молярная концентрация каждого иона, z - заряд иона</p>
<p>Уравнение Кольрауша для сильных электролитов (закон квадратного корня)</p>	$\lambda_v = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C}$	<p>A – коэффициент, учитывающий релаксационный и электрофоретический эффекты</p>
<p>Уравнение Кольрауша для сильных электролитов (закон кубического корня)</p>	$\lambda_v = \lambda_{\infty} - A^3 \sqrt{C}$ <p>$c < 0,1$ моль/л</p>	<p>Применяется для концентрированных растворов электролитов</p>
<p>I приближение Дебая Гюккеля</p>	$\lg f = -0,509 \cdot z_1 \cdot z_2 \sqrt{I}$ $\lg f = -0,509 \cdot z^2 \sqrt{I}$	<p>I – ионная сила раствора, z_1, z_2 – заряд катиона и аниона, f – коэффициент активности раствора</p>

Пример 1. Рассчитать моляльность (m) раствора Na_2SO_4 , имеющего ионную силу $I = 0,24$ моль/кг.

Решение.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (m_+ \cdot z_+^2 + m_i \cdot z_i^2)$$

$$0.24 = 0.5 \cdot (2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2)$$

$$0.5 \cdot (6m) = 0.24$$

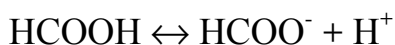
$$m = 0.08$$

Ответ: $m=0.08$ моль/кг

Пример 2. Определить константу диссоциации муравьиной кислоты (НСООН) и рН раствора, если эквивалентная электропроводность ее раствора при стандартной температуре и концентрации $3,125 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ составляет $31,2 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹ экв⁻¹.

Решение.

Запишем уравнение диссоциации муравьиной кислоты:



Из справочника [3] берем значения предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона и рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении по уравнению Кальрауша:

$$\lambda_V^\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\begin{aligned} \lambda_V^\infty &= 56.4 \cdot 10^{-4} + 349.8 \cdot 10^{-4} = (56.4 + 349.8) \cdot 10^{-4} = \\ &= 404.4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \end{aligned}$$

Далее рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_v} = \frac{31.2 \cdot 10^{-4}}{404.4 \cdot 10^{-4}} = 0.0772$$

Подставляем полученное значение в закон разбавления Оствальда и находим значение константы диссоциации.

$$K_D = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{3,125 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0772^2}{1 - 0,0772} = 2,02 \cdot 10^{-4}$$

Значение pH раствора определяем по формуле:

$$pH = -\log(C \cdot \alpha)$$

$$pH = -\log(3.125 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0772) = 2.62$$

Пример 3. При 18 °С удельная электрическая проводимость раствора $Mg(NO_3)_2$ концентрации 5% (масс. доли, %) равна 4,38 См/м. Плотность его 1,038 г/см³. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $Mg(NO_3)_2$ в указанном растворе.

Решение.

Рассчитываем нормальную концентрацию раствора $Mg(NO_3)_2$:

$$C = \frac{m_p \cdot 1000}{100 \cdot \rho_{Mg(NO_3)_2}} = \frac{5 \cdot 1,038 \cdot 1000}{100 \cdot 1,17} = 0,6997 \text{ г-экв/л.}$$

По формуле $\lambda_v = \frac{\chi}{C}$ вычисляем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda_v = 4,38 / 0,6997 = 6,261 \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{КГ-ЭКВ}^{-1}.$$

Значение λ_x вычисляем по формуле: $\lambda_x = \lambda_+ + \lambda_-$.

Подвижности ионов находим в таблицах справочника:

$$\lambda_x = 4,46 + 6,26 = 10,72 \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{КГ-ЭКВ}^{-1}.$$

По формуле $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ рассчитаем $\alpha_{\text{каж}}$

$$\alpha_{\text{каж}} = 6,261/10,72 = 0,5841, \text{ или } 58,41\%.$$

Пример 4. При 18 °С удельная электрическая проводимость насыщенного раствора иодида серебра равна $4,144 \cdot 10^{-6}$ См/м, удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, определённая в этих же условиях, равна $4 \cdot 10^{-6}$ См/м. Вычислите концентрацию AgI (кмоль/м³) в насыщенном растворе (растворимость).

Решение.

Насыщенный раствор трудно растворимого вещества можно считать бесконечно разбавленным. По таблице подвижностей ионов (находим $\alpha_\infty^{\text{AgI}}$):

$$l_\infty^{\text{AgI}} = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{I}^-} = 5,32 + 6,68 = 12,00 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}.$$

Вычисляем электрическую проводимость соли:

$$\chi_{\text{AgI}} = 4,144 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6} = 0,144 \cdot 10^{-6} = 1,44 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}.$$

Концентрацию (растворимость) иодида серебра считаем из формулы:

$$C = \frac{\chi}{\lambda_\infty} = \frac{1,44 \cdot 10^{-7}}{12,0} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ кг-экв/м}^3 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $C(\text{AgCl}) = 1,2 \cdot 10^{-8}$ кг-экв/м³

Пример 5. В 0,01М раствор сульфата двухвалентного металла опущены платиновые электроды. Поверхность каждого электрода составляет 10 см², расстояние между ними 4 см. Эквивалентная электропроводность раствора равна $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot (\text{моль-экв})^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какое напряжение необходимо приложить к электродам, чтобы через раствор протекал ток 0,2А?

Решение.

Определяем удельную электропроводность раствора:

$$\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000}$$

$$\chi = \frac{200 \cdot 0.02}{1000} = 0.004 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Находим сопротивление раствора:

$$R = \frac{l}{\chi \cdot s}$$

$$R = \frac{1}{0.004} \cdot \frac{4}{10} = 100 \text{ Ом}$$

Падение напряжения на электродах составит:

$$U = I \cdot R = 0.2 \cdot 100 = 20 \text{ В}$$

Ответ: U=20В

Список использованной литературы

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. Школа, 2006.– 485 с.
2. Ерёмин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 320 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М.: Химия, 2000.– 230 с.
4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учебн. для вузов /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. –М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
5. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия. Учебник для студ. высш. учеб. заведений / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В. В. Батраков. - М.: Академия, 2005. - 448 с
6. Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учебное пособие - СПб. [и др.]: Лань, 2017 <https://e.lanbook.com//book/92621>
7. Гельфман М. И. Практикум по физической химии. – СПб.,: Лань, 2004. – 256 с.
8. Байрамов М. И. Основы электрохимии – М.: «Академия», 2005, - 315 с.
9. Колпакова Н. А., Анисимова Л.С. Сборник задач по электрохимии.– Учеб. пособие для вузов М.: «Высшая школа».-2003.-140с.

Электронные образовательные ресурсы

- ❖ электронный учебно-методический комплекс по дисциплине "Физическая химия" <http://umkd.volpi.ru/>
- ❖ <http://e.lanbook.com/books/>
- ❖ <http://library.vstu.ru/els/main.php>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1- Подвижность ионов при бесконечном разбавлении ($t=18^{\circ}\text{C}$)

Катион	λ_{∞}	Анион	λ_{∞}
H^+	315	OH^-	174
Na^+	43,5	Cl^-	65,5
K^+	64,6	Br^-	67,0
NH_4^+	64,6	I^-	66,5
Ag^+	54,3	NO_3^-	61,7
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	45,0	SCN^-	56,6
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	51,0	CH_3COO^-	35,0
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	55,0	HCOO^-	47,0
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	46,0	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	68,0
$\frac{1}{2} \text{Cd}^{2+}$	46,0	$\frac{1}{2} \text{CrO}_4^{2-}$	72,0
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$	46,0	$\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	70,0
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	61,0		
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$	61,0		
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$	40,0		

Таблица 2 - Удельная электропроводность водных растворов хлористого калия

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$\chi, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$		
	Концентрация $C, \text{г-экв/л}$		
	0,1	0,02	0,01
15	0,01048	0,002243	0,001147
16	0,01072	0,002294	0,001173
17	0,01095	0,002345	0,001199
18	0,01119	0,002397	0,001225
19	0,01143	0,002449	0,001251
20	0,01167	0,002501	0,001278
21	0,01191	0,002553	0,001305
22	0,01215	0,002606	0,001332
23	0,01239	0,002659	0,001359
24	0,01264	0,002712	0,001386
25	0,01288	0,002765	0,001417

Электронное учебное издание

Галина Михайловна **Курунина**

Электропроводность сильных и слабых электролитов

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2019 г. Поз. № 46.

Подписано к использованию 01.07.2019. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,94.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.