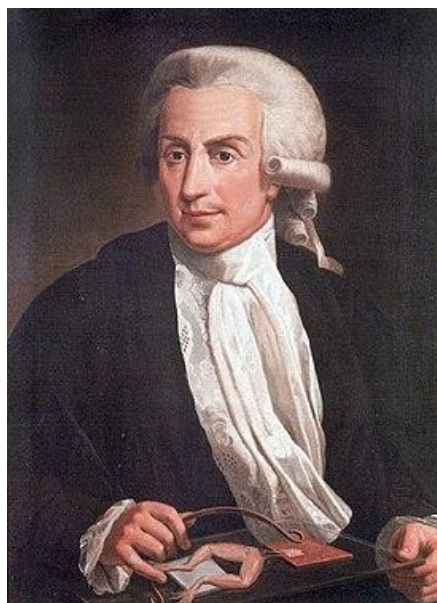


**Лекция по теме «Электрическая проводимость растворов.
Кондуктометрическое титрование» для портала Школьной прессы
Запорожской гимназии №19 Запорожского городского совета**

Автор: Елена Ножко

Взаимосвязь электрических и химических явлений изучает электрохимия. Возникновение электрохимии как науки связано с именами Л. Гальвани, А. Вольта, В. Петрова, позднее – с именами Г. Дэви (открытие электролиза), М. Фарадея (законы электролиза), Б. Якоби (открытие гальванопластики), С. Аррениуса (теория электролитической диссоциации). Годом зарождения электрохимии считается 1791 год, когда Л. Гальвани, препарирруя лягушек, обнаружил «живое» электричество. В середине XX века на границе биологии и электрохимии возникла биоэлектрохимия, которая изучает электрохимические основы работы живых систем.



Луиджи Гальвани (итал. *Luigi Galvani*, 9 сентября 1737 — 4 декабря 1798) — итальянский врач, анатом, физиолог и физик, один из основателей электрофизиологии и учения об электричестве, основоположник экспериментальной электрофизиологии. Первым исследовал электрические явления при мышечном сокращении («животное электричество»). Обнаружил возникновение разности потенциалов при контакте разных видов металла и электролита.

1. Проводники электрического тока и электропроводность

Электрический ток представляет собой поток электрических зарядов. Этот поток зарядов протекает по проводнику. Выделяют проводники двух типов.

Электронные проводники (проводники первого рода). Поток зарядов в электронном проводнике представляет собой поток электронов. Вследствие этого в электронном проводнике не происходит переноса вещества. К электронным проводникам принадлежат металлы.

Электролитические проводники (проводники второго рода).

В отсутствие внешнего электрического поля ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом тепловом движении. При возникновении разности потенциалов они приобретают направленное движение от одного полюса к другому: катионы и анионы движутся в противоположных направлениях. Поток зарядов в электролитическом проводнике обусловлен перемещением ионов. Так что в данном случае **происходит перенос вещества**. Электролитические проводники называют электролитами. Ими могут быть чистые вещества, например, расплавы солей, или водные растворы кислот, оснований и солей.

Единицы измерения электрических величин в Международной системе единиц (СИ).

- Единица силы электрического тока (I) – Ампер (А);
- Единица количества электричества (электрического заряда) – Кулон (Кл). Кулон – это количество электрического заряда, переносимое током силой в один ампер за одну секунду: $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \times \text{с}$
- Единица электрического напряжения или разности потенциалов (V) – Вольт (В). При перемещении заряда величиной в один Кулон между точками с разностью потенциалов в один Вольт выполняется работа в один Джоуль:
 $1 \text{ В} = 1 \text{ Дж} \times \text{А}^{-1} \times \text{с}^{-1}$
- Разность потенциалов связана с силой электрического тока законом Ома:

$$V = I \times R$$

R- сопротивление.

- Единицей сопротивления является Ом: $1 \text{ Ом} = 1 \text{ В} \times 1 \text{ А}^{-1}$

Величину, обратную электрическому сопротивлению, называют электропроводностью. Она обозначается символом L. Единицей электропроводности является Сименс (См): $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$

Таким образом, электрическая проводимость является количественной характеристикой способности системы проводить электрический ток.

2. Удельная электропроводность

Длина и площадь поперечного сечения проводника связаны с его сопротивлением соотношением:

$$\rho = S \times R / l$$

где ρ – удельное сопротивление, S – площадь поперечного сечения проводника, l – длина проводника. Единица измерения удельного сопротивления Ом×м. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью или электрической проводимостью и обозначается греческой буквой κ (каппа).

Удельная электрическая проводимость служит единицей электропроводности растворов электролитов:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, [\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1} = \text{См м}^{-1}]$$

(См = Ом⁻¹ Сименс)

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического теплового движения. Под действием электрического поля ионы приобретают направленное движение, скорость которого пропорциональна градиенту потенциала. **Скорость движения иона при единичном градиенте потенциала называют электрической подвижностью иона.** Удельная электрическая проводимость сильных электролитов зависит от концентрации электролита и подвижности ионов. С ростом концентрации вначале, в области малых концентраций, отмечается увеличение электрической проводимости, а затем происходит ее падение из-за электростатического взаимодействия между ионами в области высоких концентраций. В растворах слабых электролитов электростатические взаимодействия между ионами отсутствуют, поэтому зависимость электрической проводимости от концентрации незначительна (Рис. 1)

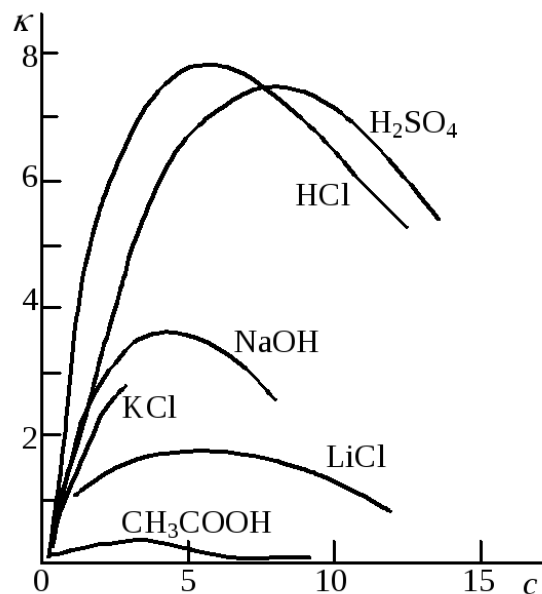


Рис. 1 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролитов.

Итак, удельная электрическая проводимость зависит от:

- концентрации электролита;

- вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя;
- температуры;
- скорости движения ионов, которая зависит от величины заряда иона и его радиуса с учетом гидратации.

3. Эквивалентная электропроводность

Наряду с удельной электропроводностью в электрохимии используется *молярная электрическая проводимость* λ – электрическая проводимость, отнесенная к числу моль растворенного вещества в 1 м³ раствора:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V, \quad [\text{См м}^2 \text{ моль}^{-1}],$$

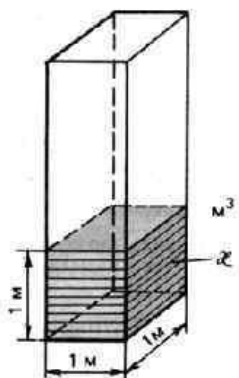
где V – разведение (объем раствора, в котором содержится 1 моль электролита).

Для практических расчетов можно применять производные единицы измерения, например, если выразить концентрацию c в моль/дм³, то связь между молярной и удельной электропроводностью выражается уравнением:

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C}; \quad [\text{См дм}^2 \text{ моль}^{-1}],$$

Эквивалентная электропроводность

Эквивалентная электропроводность λ – электрическая проводимость объема раствора, содержащего один моль эквивалента вещества и заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м.



Схема, объясняющая связь между удельной и молярной электрическими проводимостями

$$\lambda_v = \frac{\chi}{1000C} \quad \text{См м}^2 / \text{моль-экв}$$

$V = 1/C$, то есть $1/C$ – объем раствора (м³), содержащий 1 моль вещества

C моль электролита ----- в 1 м³ раствора
1 моль электролита ----- в V м³ раствора

Рис. 2 - Иллюстрация связи удельной и эквивалентной проводимости растворов

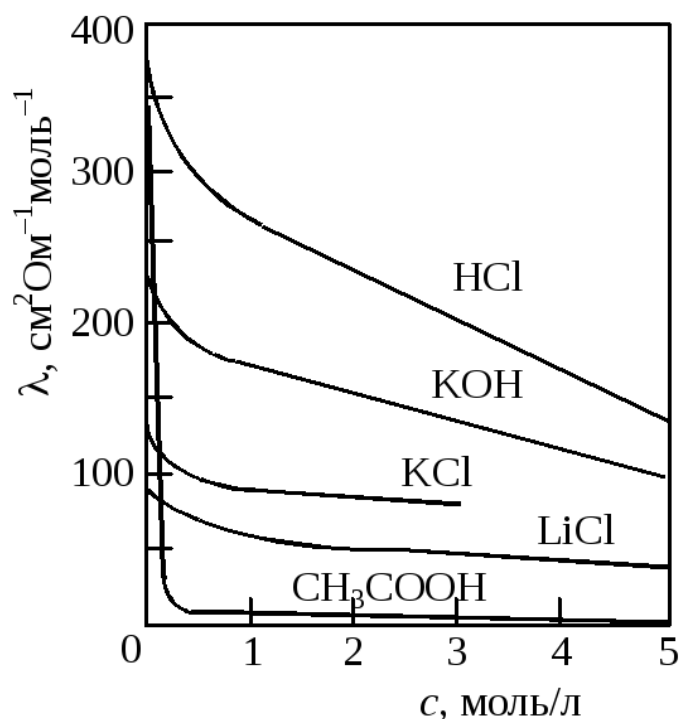


Рис.3 – Зависимость эквивалентной проводимости растворов от концентрации

Молярная электропроводность всегда уменьшается с увеличением концентрации электролита, что объясняется электростатическим взаимодействием между ионами. Чем больше ионов в растворе, тем меньше расстояние между ионами и сильнее взаимодействие, таким образом, ионы мешают друг другу перемещаться. Зависимость эквивалентной электрической проводимости водных растворов сильных электролитов от концентрации определяется, в основном, **силами межйонного взаимодействия**, которое оценивается расстоянием между ионами. Сольватированные ионы в растворе электролита находятся в тепловом беспорядочном движении. Вследствие электростатических сил между ионами их распределение в объеме не случайно: вблизи каждого положительного иона возникает избыток отрицательных ионов (и наоборот). Каждый ион окружен ионной атмосферой, заряд которой равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. При движении в электрическом поле наличие ионной атмосферы вызывает взаимное торможение ионов (Рис.4). Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона, вызывает **электрофоретическое (или катафоретическое)** торможение. Это вызывает дополнительную электрофоретическую силу трения, уменьшающую абсолютную скорость передвижения иона. **Релаксационный эффект** или эффект симметрии вызывается тем, что при движении иона ионная атмосфера разрушается, а вновь образованная несимметрична: плотность впереди движущегося иона меньше, чем позади. Избыток противоположных зарядов позади иона и вызывает торможение.

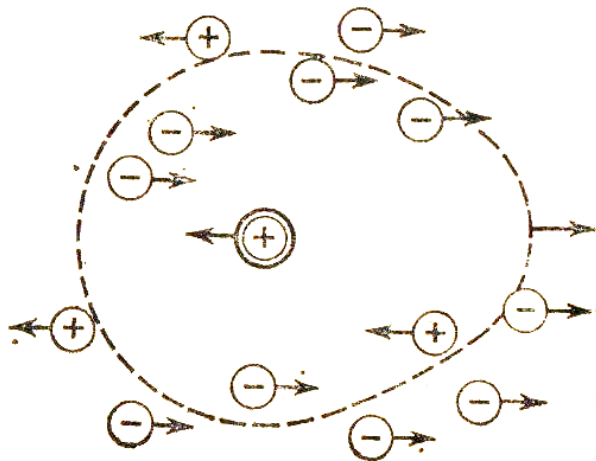


Рис. 4 – Движение центрального иона и ионной атмосферы в электрическом поле.

С увеличением разбавления (Рис. 5) молярная электропроводность возрастает и при $C \rightarrow 0$ стремится к некоторому предельному значению

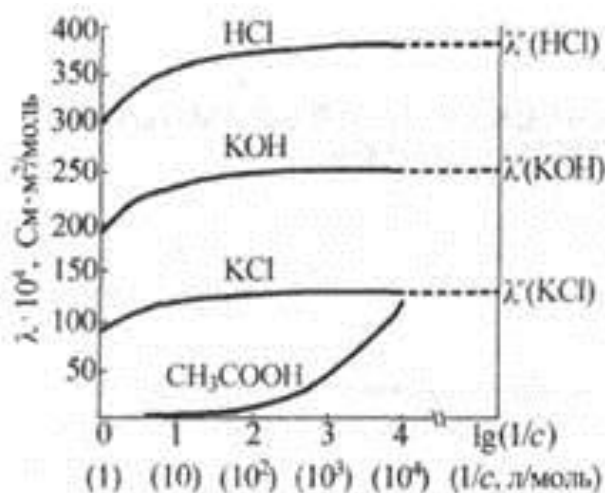


Рис. 5 – Зависимость эквивалентной проводимости растворов от разбавления раствора ($1/C$)

В бесконечно разбавленных растворах электролитов ($C \rightarrow 0$) межионное взаимодействие исчезает, и эквивалентная электропроводность стремится к предельному значению λ_{∞} . При этом

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty \text{ кат}^+} + \lambda_{\infty \text{ ан}^-}$$

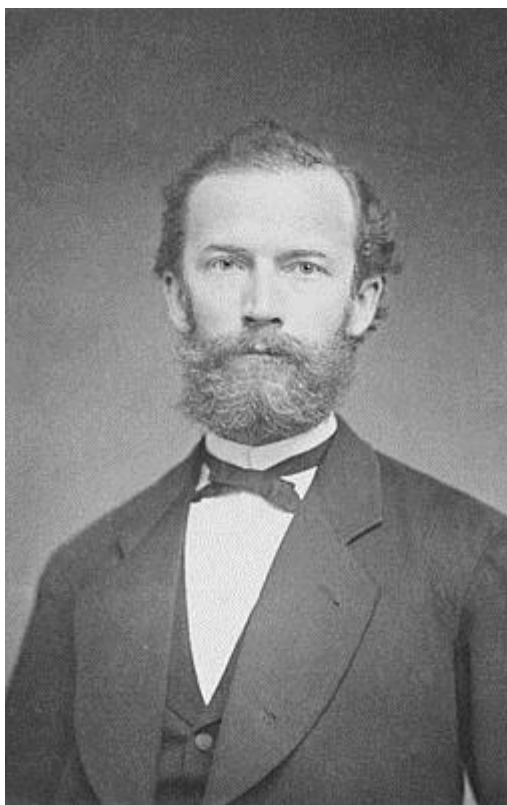
Уравнение выражает закон Кольрауша о независимости движения ионов:

Эквивалентная электрическая проводимость раствора (подвижность) при бесконечном разведении является аддитивной

величиной, которая равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона.

Подвижность иона – произведение его абсолютной скорости на число Фарадея: $\lambda = F(U_{K^+} + U_{A^-})$

($F = 96465 \text{ В} \times \text{с} \times \text{См} \times \text{моль}^{-1}$) на абсолютную скорость движения иона и выражается в $\text{См} \times \text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$: $U = F \times w$



Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (нем. *Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch*; 14 октября 1840, Ринтельн, Нижняя Саксония — 17 января 1910, Марбург) — немецкий физик и электротехник.

Научные работы Кольрауша относились, главным образом, к области электричества, магнетизма, оптики; занимался также электротехническими измерениями и теорией конструкции динамо-машин. Разработал метод измерения электрического тока в абсолютных единицах и метод измерения электрического сопротивления электролитов (мостик Кольрауша), методы и приборы для регистрации изменений магнитного поля Земли. Выполнил ряд работ в области физикохимии растворов. Предложил способ определения электрического сопротивления электролитов, установил закон независимости движения ионов в электролитах (Закон Кольрауша).

Абсолютная скорость движения большинства ионов равна $(4 \div 8)10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Исключение составляют только ионы H^+ и OH^- , абсолютные скорости движения которых очень велики. Среди катионов катион лития Li^+ имеет самый малый размер и сильнее всех ионов гидратируется и характеризуются наименьшей абсолютной скоростью движения. Имеющие приблизительно одинаковый размер ионы Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} показывают незначительное увеличение абсолютной скорости движения с увеличением заряда иона, так как у этих ионов резко увеличивается гидратная оболочка. Самой высокой абсолютной скоростью движения обладают ионы гидроксония H^3O^+ и

гидроксид-ионы. Этот факт можно объяснить с помощью так называемого «эстафетного механизма» перемещения этих ионов. В обоих случаях происходит перескок протона: либо от гидроксония на молекулу воды, либо от молекулы воды на гидроксид-ион (Рис. 6). Повышение температуры влияет на абсолютную скорость движения ионов путем дегидратации и уменьшения вязкости среды, что способствует увеличению скорости перемещения ионов.

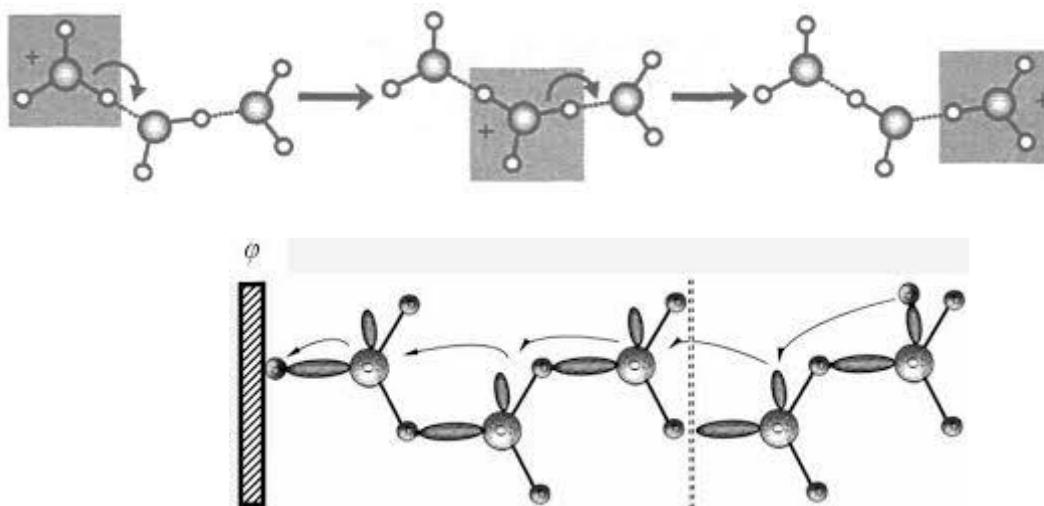


Рис. 6 – Эстафетный механизма перемещения H^+ ионов

В растворах слабых электролитов межионные взаимодействия слабы и ионы движутся независимо друг от друга при любой концентрации. Сопоставляя эквивалентную электрическую проводимость при заданной концентрации слабого электролита с предельным значением, можно вычислить степень диссоциации:

$$\alpha = \lambda_C / \lambda_\infty$$

В растворах сильных электролитов при явлении электропроводности необходимо учитывать специфичность взаимодействия движущихся ионов. Для этого вводится **коэффициент электропроводности f_λ** (Бьеррум). Коэффициент электропроводности отличается от коэффициента активности γ , который относится к растворам в равновесном состоянии (!). Значение f_λ легко найти из соотношения

$$f_\lambda = \lambda_C / \lambda_\infty$$

Величина f_λ зависит от концентрации электролита и его валентного типа. В 0,1Н растворе электролита:

- 1-1 (КА) $f_\lambda=0,8$;
- 1-2 или 2-1 (K_2A или KA_2) $f_\lambda =0,7$;
- 1-3 или 3-1 (K_3A или KA_3) $f_\lambda = 0,4$.

Для сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации выражается по-разному. В области малых концентраций, когда $C < 0,01$ моль/л, концентрационная зависимость

описывается уравнением Кольрауша – Онзагера, называемым законом квадратного корня:

$$\lambda_C = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

Для более высоких концентраций – законом кубического корня:

Величины A , A^1 , B зависят от температуры, вязкости, диэлектрической проницаемости среды, природы и типа электролита.

Изучение электропроводности водных растворов электролитов имеет большое прикладное значение. Это

- 1. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, коэффициента электропроводности (кажущейся степени диссоциации) сильных электролитов.**
- 2. Определение предельной эквивалентной электрической проводимости.**
- 3. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимых соединений.**
- 4. Кондуктометрическое титрование.**

4. Кондуктометрическое титрование

Метод измерения электропроводности нашел применение в объемном анализе под названием «кондуктометрическое титрование». Он широко используется **при исследовании мутных и окрашенных растворов, которые невозможно титровать с применением обычных индикаторов.** Метод успешно применяется в тех случаях, когда между анализируемым и титрующим растворами протекают реакции ионного обмена или окислительно-восстановительные реакции, в результате которых проводящая способность растворов изменяется. Причиной изменения электропроводности может быть:

*образование мало диссоциированных соединений (реакция нейтрализации);

*выпадение в осадок труднорастворимых соединений (реакции осаждения);

*замена более подвижных ионов менее подвижными и наоборот.

Так как подвижности разных ионов отличаются друг от друга, в точке эквивалентности на прямой титрования (см. график, рис. 1.3.1) наблюдается заметный излом.

На рис. 7 представлены кривые кондуктометрического титрования кислота + основание

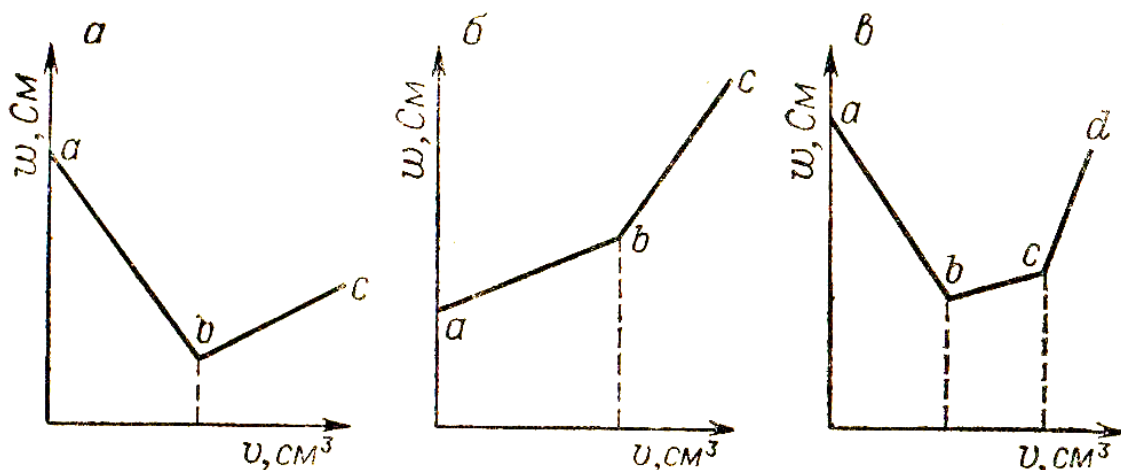


Рис. 7 - Кривые кондуктометрического титрования кислота + основание. - а)

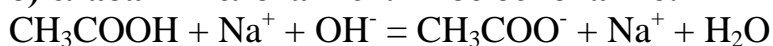
сильная кислота + сильное основание:



$$\lambda_{\infty}(\text{HCl}) = 378,3; \lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 217,3 \text{ См см}^2/\text{моль}.$$

Электропроводность раствора понижается по мере добавления к титруемому раствору кислоты раствора щелочи за счет связывания катионов водорода и гидроксид-анионов в малодиссоциированное соединение – воду (участок ab). В момент полной нейтрализации в растворе останутся только катионы натрия и хлорид-анионы $\lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 43,3 + 65,3 = 108,6 \text{ См см}^2/\text{моль}$ – точка b. Дальнейшее прибавление щелочи ведет к повышению электропроводности (участок bc).

б) слабая кислота + сильное основание:



На участке ab электропроводность раствора растет вследствие замещения малодиссоциированной кислоты ее солью. После достижения точки эквивалентности (точка b) электропроводность раствора растет еще больше за счет введения избыточных ионов OH^-

в) смесь слабой и сильной кислот + сильное основание:

На графике наблюдается три участка (ab, bc, cd). Первый соответствует титрованию сильной кислоты, второй – слабой, третий – избыточной щелочи.