Практическое занятие № 4

*Электропроводность растворов*

Цель работы: ознакомиться с основными понятиями темы, освоить методику решения задач

Теоретическое введение

Электрический ток в проводнике – это направленное перемещение зарядов под влиянием приложенного электрического поля. В зависимости от вида зарядов проводимость может быть электронной (проводники первого рода) и ионной (проводники второго рода).

Согласно теории С. Аррениуса, молекулы электролитов в водном растворе диссоциируют на ионы, которые являются переносчиками электричества.

Для количественной характеристики способности переносить электрический ток используется электрическая проводимость.

*Электропроводность* раствора - величина, обратная его сопротивлению:

, (4)

где ρ- удельное сопротивление; *S* - площадь сечения проводника; *l* - длина проводника; κ- удельная электропроводность.

В системе СИ электропроводность имеет размерность сименс (См = Ом-1).

*Удельной электропроводностью* κ («каппа») раствора называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м2 каждый, расположенными на расстоянии 1м друг от друга. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом-1∙м-1 или См∙м-1. Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора.

*Молярная электропроводность* с удельной электропроводностью κ и молярной концентрацией раствора связана следующим соотношением:

, (6)

где *с* – молярная концентрация раствора, *V* = 1/*с* – разведение раствора.

В системе СИ молярную электропроводность измеряют в См∙м2∙моль-1.

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический *закон Кольрауша* (закон квадратного корня):

, (7)

где λ и λ0 - эквивалентная электропроводность раствора при концентрации *с* и при бесконечном разведении, *A* - константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

В растворах слабых электролитов λ и λ0 связаны со степенью диссоциации уравнением Аррениуса:

. (8)

Подставляя значение λ в уравнение (2), получаем еще одну формулировку закона разведения Оствальда:

 (9)

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения *vi* [м.с-1] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля *E* [В.м-1]:

*vi = uiE.* (10)

Коэффициент пропорциональности *u* [м2. с-1. В-1] называется *абсолютной подвижностью* иона.

Произведение *uiF* (*F* - постоянная Фарадея) называется *подвижностью*иона *λ i* [Ом-1. м2. кг-экв-1]:

λ *i = uiF*. (11)

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется *предельной подвижностью* иона и обозначается λ** (табл. данные). Согласно *закону* *Кольрауша*:

***эквивалентная электропроводность электролитов при бесконечно большом разбавлении при постоянной температуре определяется только суммой эквивалентных электропроводностей (подвижностей) катиона и аниона,*** т.е.

λ0 = λ+ + λ- (12)

λ0 – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении; λ+ и λ- - электрические проводимости катиона и аниона.

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого видов ионов в общую электропроводность раствора. Доля тока, переносимая данным ионом, называется числом переноса *ti* иона. Теоретически описать электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов позволила *теория ДебаяХюккеля-Онзагера.*

Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточ­ного пространства, заполненного раствором электролитов.

Удельная электрическая проводимость клеток составляет при­близительно 10-3-10-9 Ом-1∙м-1, а межклеточной жидкости – 10-3 Ом-1∙м-1.

Изменение электрической проводимости тканей и клеток ши­роко используют для диагностических целей. Патологические процессы, а также отмирание тканей приводят к изменению про­ницаемости клеточных мембран. Это, в свою очередь, приводит к тому, что уменьшается зависимость электрической проводи­мости от частоты тока, а при полной гибели клеток она вообще перестает зависеть от частоты тока.

**Вопросы для самопроверки**

1. Какие вещества называют электролитами?

2. Что такое электролитическая диссоциация?

3. Какие электролиты относятся к сильным?

4. Назовите формулы слабых электролитов.

5. Объясните, в чем суть протолитической теории кислот и оснований.

6. Что называется удельной электропроводностью раствора? Какие факторы влияют на ее величину?

7. Как экспериментально определить величину удельной электропроводности?

8. Дайте определение эквивалентной электропроводности.

9. Как изменяется величина эквивалентной электропроводности с разбавлением раствора?

10. Что называется абсолютной скоростью иона, подвижностью иона?

11. Сформулируйте закон Кольрауша.

12. В чем суть метода кондуктометрического титрования.

Задачи для самостоятельного решения

**1.** Рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость при температуре 298 К, если молярная электрическая проводимость 0,5 М раствора К2SO4 равна 162,7 Ом-1∙см2/моль.

**2.** Абсолютные скорости движения ионов Sr2+ и Cl– в разбавленном растворе при 291 К равны, соответственно, 5,2∙10-8 и 6,8∙10-8 м2/(с∙В). Определите эквивалентные электрические проводимости и числа переноса ионов в растворе SrCl2.

**3.** Эквивалентная электрическая проводимость КClO4 при бесконечном разбавлении при 291 К равна 122,8 Ом-1∙см2 ∙г-экв-1. Число переноса иона ClO4− 0,481. Определить подвижности ионов К+ и ClO.

**4.** Вычислить константу диссоциации NH4OH, если при данной температуре 0,1 н. раствор имеет рН 11,27. Ионное произведение воды при этой температуре *Кω* = 0,71∙10-14.

**5.** Вычислить ионную силу, коэффициенты активности отдельных ионов и среднеионные коэффициенты для растворов электролитов при 298 К, содержащих следующие соли (моль на 1000 г воды):

первый раствор: MgSO4 – 0,005; LaCl3 – 0,010; Na2SO4–0,005

второй раствор: MgSO4 – 0,01; LaCl3 – 0,020; Na2SO4 – 0,005

**6.** Теплота нейтрализации уксусной кислоты 0,005 н. раствором NaOH при 18 ºС равна -56105,8 Дж/моль, а для соляной кислоты она составляет -57571,25 Дж/моль. Чему равна теплота реакции?

CH3COONa + HCl = NaCl + CH3COOH

**8.** Рассчитать растворимость хлорида серебра в 0,01 М водном растворе HNO3 при 25 ºС, используя предельный закон Дебая-Хюккеля. Произведение растворимости хлорида серебра равно 1,56·10-10. Влиянием концентрации хлорида серебра на ионную силу раствора пренебречь.

**9.** Сравнить табличное значение среднего ионного коэффициента хлорида кальция в 0,01 М CaCl2 при 25 ºС с величинами, рассчитанными по первому и второму приближениям теории Дебая-Гюккеля.

**10.** Определить молярную электрическую проводимость 0,01 М KCl при *Т* = 323 К, λ0 = 244,0 Ом-1∙г-экв-1∙см2.

**11.** Определить степень гидролиза соли 0,2 н. раствора NH4Cl при *Т* = 298 К, если = 1,79∙10-5, *Kw* = 1,27∙10-14.

**13.** Определите концентрацию водородных ионов 0,1 н. раствора NH4Cl, если равны: = 1,79∙10-5, *Kw* = 1,27∙10-14.

**14.** Рассчитать рН 10-8 М НCl в воде при 298 К. При расчете учтите диссоциацию воды на ионы.

**Пример теста «Электрохимия»**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1. Степень диссоциации карбоната натрия в водном растворе с концентрацией 1 моль/л равна 0,8. Концентрация ионов натрия. | | | |
| А) 1,6 моль/л | Б) 0,8 моль/л | В) 2,4 моль/л | Г) 1 моль/л |
| 2. Самопроизвольный распад молекул растворенного (расплавленного) вещества на ионы: | | | |
| А) лектролитическая диссоциация | Б) электролиз | В) фотодиссоциация | Г) электропроводность |
| 3. Cтепень диссоциации (α) для сильных и слабых электролитов: | | | |
| А) α ≥ 30% и  α ≤ 3% | Б) α ≥ 3% и α ≤ 30% | В) α > 3% и α = 30% | Г) α = 30% и α < 3% |
| 4. В системе СИ электропроводность имеет размерность: | | | |
| А) Cм ⋅ м−1 | Б) Ом | В) Ом−1 ⋅ м−1 | Г) Cм |
| 5. Связь молярной и удельной электрической проводимости: | | | |
| А) К*д* = | Б) λ = λ∞ − а | В) λ = χ ⋅V | Г) λ = χ /C |
| 6. Дополните  .... электроды- электроды, избирательно чувствительные к определенному иону | | | |
| 7. Для измерения рН раствора используют электрод | | | |
| А) хлорсеребрянный | Б) стеклянный | В) каломельный | Г) водородный |
| 8. Химические источники тока подразделяются на: | | | |
| А) амперметры | Б) гальванические элементы | В) аккумуляторы | Г) гальванометры |
| 9. ЭДС элемента положительна, а энергия Гиббса ΔG принимает значение: | | | |
| А) < 0 | Б) > 0 | В) = 0 | Г) ≤ 0 |
| 10. Электроды II рода: | | | |
| А) газовые | Б) хлорсеребрянный | В) амальгамные | Г) каломельный |