



Учреждение образования
«Белорусская государственная
ордена Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Электрическая проводимость растворов**



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

1. Удельная и эквивалентная электропроводность

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Возникает электрический ток, который, в отличие от металлов, где заряд переносится электронами, обеспечивается переносом зарядов как положительно заряженными частицами (катионами), так и отрицательно заряженными анионами. Раствор обладает ионной проводимостью и поэтому относится к проводникам второго рода.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют удельной и эквивалентной электропроводностью. Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 м³ раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м² на расстоянии 1 м. Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента (1 кг-экв) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м. Удельная электропроводность пропорциональна силе токов, создаваемых при данных условиях движением катионов (i_K) и анионов (i_A). Эти токи, в свою очередь, пропорциональны скорости ионов (U_K и U_A): $i_K = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_K$ и $i_A = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_A$.

Тогда $\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (U_K + U_A) = \alpha \cdot c \cdot (l_K + l_A)$, где l_K и l_A – подвижности катиона и аниона. Подвижность иона $l = F \cdot U$ пропорциональна скорости его движения и зависит от природы иона, а также от температуры и концентрации раствора. В бесконечно разбавленном растворе ионы не взаимодействуют, и подвижность становится величиной постоянной, зависящей только от природы иона и температуры.

В стандартных условиях подвижность (Ом⁻¹ · м²/моль или См · м²/моль, где См = Ом⁻¹ – Сименс) – табличная величина. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что основная часть ионов имеет близкие значения l , только ионы водорода (точнее, ион гидроксония Н₃О⁺) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью. Связано это с тем, что все остальные ионы перемещаются путем обычной миграции, тогда как эти два иона – с помощью эстафетного механизма: Н₃О⁺ + Н₂О → Н₂О + Н₃О⁺ОН⁻ + Н₂О → Н₂О + ОН⁻.



Таблица 1. Предельные значения подвижности ионов при 298 К
($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)

Катионы	l_K	Анионы	l_A
Ag^+	6,91	Br^-	7,81
$1/3\text{Al}^{3+}$	6,30	CH_3COO^-	4,09
$1/2\text{Ba}^{2+}$	6,36	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	6,93
$1/2\text{Ca}^{2+}$	5,95	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7,36
$1/2\text{Co}^{2+}$	5,28	Cl^-	7,63
$1/2\text{Cu}^{2+}$	5,66	HCO_3^-	4,45
H^+	35,00	HCOO^-	5,40
K^+	7,35	HS^-	6,50
Na^+	5,03	I^-	7,88
NH_4^+	7,35	NO_3^-	7,14
$1/2\text{Ni}^{2+}$	5,40	OH^-	19,90
$1/2\text{Zn}^{2+}$	5,66	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	7,98

Такой механизм миграции оказывается гораздо более эффективным, так как ионы перемещаются не сами по себе вместе с гидратной оболочкой, а передают по эстафете лишь свой заряд. Эстафетный механизм движения связан с разрывом связей. Ковалентная связь в молекуле воды много прочнее связи в ионе гидроксония, поэтому подвижность гидроксила существенно ниже. Удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов (рис. 1).

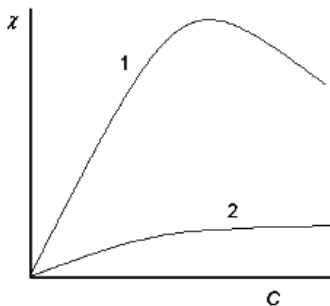


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности χ от концентрации для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавленных растворах l_K и l_A от концентрации не зависят, α – постоянна и рост электропроводности обусловлен только ростом концентрации ионов. Для сильного электролита $\alpha \approx 1$ при всех концентрациях раствора. Для него при более высоких c ионов становится в



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орден Октябрьской Револуции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»

растворе много, их концентрация возрастает и они начинают взаимодействовать, образовывать, как говорят, ионную атмосферу. Электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что уменьшается их подвижность. Причем, уменьшение подвижности с ростом концентрации происходит достаточно круто, что приводит к резкому падению электропроводности раствора сильного электролита при больших концентрациях (рис. 6.1, кривая 1).

Для слабого электролита повышение концентрации приводит к ослаблению зависимости χ от c . При максимальных концентрациях эта зависимость исчезает, значение χ практически достигает предела. Ионов в концентрированных слабых электролитах мало, электростатическое взаимодействие несущественно, подвижность постоянна. Но здесь с ростом c уменьшается степень диссоциации $\alpha = (K_d / c)^{1/2}$, что и приводит к такой зависимости χ от c .

Анализ изотерм позволяет сделать выводы, изложенные ниже:

Удельная электрическая проводимость максимальна у растворов сильных кислот и несколько меньше у растворов сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H_3O^+ и OH^- .

Наименьшие значения во всем интервале концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов (CH_3COOH) в связи с низкой концентрацией ионов в их растворах.

Удельная электрическая проводимость растет с концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает снижаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости $\chi = f(c)$ связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межйонного взаимодействия, а у слабых электролитов – со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением количества ионов.

При снижении концентрации электролита до очень малых значений (при $c \rightarrow 0$) удельная электрическая проводимость растворов электролитов стремится к удельной электрической проводимости чистой воды (10^{-6} – 10^{-5} См/м).

Увеличение температуры повышает удельную электрическую проводимость, так как возрастают подвижность ионов и степень электролитической диссоциации слабого электролита.



2. Молярная электрическая проводимость

Для объяснения процессов, происходящих в растворах и обусловленных свойствами растворенного вещества, вместо удельной электрической проводимости часто используют молярную электрическую проводимость (эквивалентная электропроводность), обозначаемую символом λ .

Молярная электрическая проводимость электролита (λ) равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м³.

Между значениями удельной и молярной электрической проводимости существует соотношение: $\lambda = \chi / c$, где χ – удельная электрическая проводимость, См/м; c – концентрация электролита в растворе, моль/м³. Молярная электрическая проводимость в СИ выражается в См · м²/моль. Поскольку в аналитической практике молярная концентрация c выражается в молях, деленных на дециметр кубический (1 моль/л = 10³ моль/м³), то $\lambda = \chi / c = \chi / 1000$ с (См · м²/моль). Влияние концентрации на величину молярной электрической проводимости наиболее четко проявляется, если построить зависимость ее от разбавления, т. е. от величины $1/c$, характеризующей объем раствора, содержащий 1 моль электролита. Как видно из рис.2, значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при $c \rightarrow 0$) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой λ° .

Предельной молярной электрической проводимостью электролита (λ°) называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение λ при $c \rightarrow 0$ связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ($\alpha \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$), т. е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре. Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоциация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения λ° для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

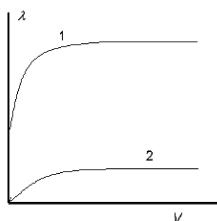


Рис. 2. Зависимость молярной электрической проводимости λ от разбавления для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межмолекулярное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельных значений u° , поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Практически это наблюдается уже при концентрациях 10^{-5} – 10^{-4} моль/дм³, что позволяет определять значения λ° сильных электролитов экспериментально (рис. 3).

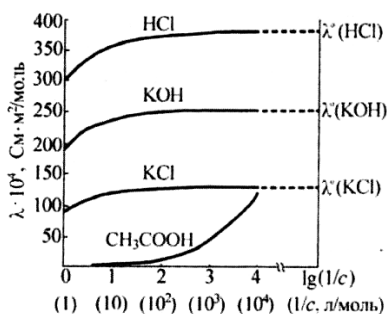


Рис.

3. Зависимость молярной электрической проводимости от разбавления

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении λ всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости λ° . Отношение λ/λ° характеризует:

для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$;

для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$.

Коэффициент электрической проводимости характеризует межмолекулярные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении $f_{эл} \rightarrow 1$.



При бесконечном разбавлении каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, переносит электричество независимо от других ионов и вносит в суммарную электрическую проводимость раствора определенный и постоянный вклад, пропорциональный заряду, подвижности и концентрации ионов. В соответствии с этим вводится понятие о предельной молярной электрической проводимости ионов – катионной λ°_{+} и анионной λ°_{-} .

Предельной молярной электрической проводимостью иона называется количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного сорта в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1 В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м² за 1 секунду.

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле

$$\lambda^{\circ}_{\pm} = u^{\circ} z q_e N_A = u^{\circ}_{\pm} I z F = 96\,500 u^{\circ}_{\pm} z,$$

где u° – предельная подвижность иона, м²/(В · с);

z – заряд иона;

$q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – величина элементарного заряда;

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро;

$F = 96\,500$ Кл/моль – число Фарадея.

Значения u°_{\pm} и λ°_{\pm} для ионов, входящих в состав биологических систем, приведены в справочнике.

Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша.

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа $K_t n A n_m$, диссоциирующему по уравнению $K_t n A n_m \leftrightarrow n K t^{m+} + m A n^{n-}$ закон Кольрауша записывается так:

$$\lambda^{\circ}(K_t n A n_m) = n \lambda^{\circ}_{+}(K t^{m+}) + m \lambda^{\circ}_{-}(A n^{n-}),$$

где n и m – формульные индексы; $\lambda^{\circ}_{+}(K t^{m+})$ и $\lambda^{\circ}_{-}(A n^{n-})$ – предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.

На основе экспериментально определенной величины λ для исследуемого раствора и величины λ° , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

- 1) степень диссоциации слабого электролита в растворе $a = \lambda / \lambda^{\circ}$;
- 2) константу его диссоциации $K - c a^2 / (1 - a) = c (\lambda / \lambda^{\circ})^2 / (1 - \lambda / \lambda^{\circ})$;
- 3) коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе $f_{эл} = \lambda / \lambda^{\circ}$.



Зависимость электрической проводимости от природы электролита и его концентрации позволяет использовать это свойство для изучения поведения электролитов в растворах, для исследования механизмов реакций, протекающих с участием электролитов, для количественного определения ряда веществ. Введение электродов в анализируемые системы позволяет вести непрерывный контроль за ходом многих процессов, в том числе и биохимических.

Кондуктометрией называется метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред.

Кондуктометрическое титрование – это метод физико-химического анализа растворов, основанный на измерении электропроводности исследуемого раствора при добавлении к нему титранта. В исследуемом растворе могут протекать разнообразные химические реакции (реакции нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.). Кондуктометрическое титрование применяют для анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией или растворов, содержащих несколько растворенных веществ. Измеряемой величиной является удельная электропроводность – величина, отражающая состав и свойства раствора. В результате протекающих при титровании реакций изменяется состав раствора. Ионы с одной подвижностью заменяются на ионы с другой подвижностью, что вызывает изменение удельной электропроводности. Кондуктометрическое титрование складывается из трех основных действий:

- 1) измерения удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему отмеренного количества рабочего раствора – титранта;

- 2) построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (ось ординат) от объема раствора титранта (ось абсцисс);

- 3) установления точки эквивалентности по скачкообразному изменению характера кривой титрования (резкое изменение наклона).

Можно построить график зависимости сопротивления R от объема титранта. Сопротивление R меняется при титровании в обратном порядке по отношению к электропроводности, линии будут кривыми, но абсцисса точки, отвечающей моменту эквивалентности, остается на том же месте.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ОО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смаыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. уч. завед. под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна