

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЛЕКЦИЯ 2-1.

# 1. Предмет электрохимии. Электролиты

---

## ***Электрохимия***

- – раздел физической химии, который рассматривает законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, в которых такие превращения возможны.
- – раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц – электронов или ионов.

## ***Электрохимические реакции***

- реакции, которые протекают за счет подведенной извне электрической энергии.
- самопроизвольные реакции, которые сами являются источником электрической энергии

# 1. Предмет электрохимии. Электролиты



**гальванопластика** – создание точных металлических копий предметов

**гальваностегия** – создание электролитических покрытий

## 1.1 Особенности электрохимических систем

---

**Электрохимические системы (электрохимические цепи)** – системы, в которых протекают электрохимические реакции.

**Электрический ток** – упорядоченное, направленное движение заряженных частиц (электронов и ионов).

Протекание тока обеспечивается присутствием в электрохимических системах **проводников**, в которых содержатся частицы, имеющие заряд и возможность свободно перемещаться внутри проводника.



## 1.1 Особенности электрохимических систем

Характеристика реакции	Химическая	Электрохимическая
Энергетический эффект реакции	Сопровождается только тепловым эффектом – выделением или поглощением тепла	Сопровождается протеканием тока (поглощением или выделением электрической энергии)
Направление перехода электрона	Переход электронов ненаправленный (направление может быть любым)	Переход электронов происходит по одному и тому же пути
Путь электрона	Мал, сопоставим с размером атома	Велик, многократно превышает размеры отдельных атомов
Условия протекания	Непосредственный контакт реагирующих частиц (окислителя и восстановителя)	Полуреакции окисления и восстановления разделены в пространстве
Место протекания реакции	Может протекать в гомогенной системе	Протекает только в гетерогенных системах, на границе раздела фаз

## 1.1 Особенности электрохимических систем



## 1.1 Особенности электрохимических систем

---

При протекании тока по металлу выделяется тепло, но не происходит химических реакций. Протекание тока через раствор электролита без одновременной химической реакции невозможно. Поэтому в электрохимической системе должны присутствовать как проводники первого рода, так и (обязательно) проводники второго рода. Два вида проводников в электрохимических системах обычно чередуются (существуют исключения, например, электрохимические процессы, протекающие в живой клетке (их изучает биоэлектрохимия), не требуют участия металлов).

Поскольку для протекания электрохимических реакций требуется пространственное разделение реагентов, можно сделать вывод о том, что все электрохимические системы гетерогенны. Сами реакции протекают на границе раздела различных фаз, поэтому строение и свойства межфазных границ играют в электрохимии определяющую роль.

Подводя итог, можно сказать, что особенностями электрохимических систем являются:

- гетерогенность;
- влияние строения и характеристик межфазных границ на свойства системы;
- присутствие в системе проводников второго рода.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

---

- ▣ **Электролиты** - вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью
  
- ▣ Различают
  - ▣ твёрдые электролиты
  - ▣ расплавы и растворы электролитов
  
- ▣ **Электролиты** - вещества, молекулы которых способны в растворе или расплаве распадаться на ионы в результате процесса электролитической диссоциации и проводить электрический ток

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

---

1. **Молярная доля** ( $N$ ) определяется отношением числа молей растворенного вещества к общему числу молей раствора. Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице.

2. **Массовая доля** часто используется на практике. В этом случае указывают число граммов растворенного вещества, приходящееся на 100 граммов раствора. Массовая доля – величина безразмерная, она может быть выражена в долях единицы, но чаще указывается в процентах. Словосочетание «процентная концентрация» подразумевает массовую долю растворенного вещества, выраженную в процентах.

3. **Объемная доля** чаще всего применяется в практических целях для газовых растворов и реже – для жидких (например, содержание спирта в винах указывается в объемных процентах). Необходимо учитывать, что для жидкостей объем раствора не равен сумме объемов компонентов.

4. **Моляльность** (молярная концентрация,  $m$ ) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 граммах (в 1 кг) растворителя.

5. **Молярность** (молярная концентрация,  $M$  или  $C$ ) определяется числом молей растворенного вещества в одном литре раствора.

6. **Нормальность** (нормальная концентрация,  $N$ ) определяется числом эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### Сильные и слабые электролиты

---

Сильные электролиты



В разбавленных растворах  
практически полностью  
диссоциированы на ионы



Сильные кислоты  
Щёлочи  
Соли

Слабые электролиты



В растворах диссоциированы  
частично



Слабые неорганические кислоты  
Органические кислоты  
Слабые основания  
Некоторые соли  
Вода

Степень  
диссоциации

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул}}$$

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Изотонический коэффициент Вант-Гоффа*

---

- Расчёт коллигативных свойств растворов электролитов

$$\pi = i c_M RT$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_k c_m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_z c_m$$

- Изотонический коэффициент

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

$$i = 1 + \alpha(\nu_+ + \nu_- - 1)$$

$\nu$  - количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы

$\nu_+$  и  $\nu_-$  - количество положительно и отрицательно заряженных ионов соответственно, образующихся при диссоциации одной молекулы

- Показывает, насколько в растворе электролита больше частиц по сравнению с раствором неэлектролита аналогичной концентрации и связан со способностью вещества распадаться в растворе на ионы

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### Электролитическая диссоциация

---

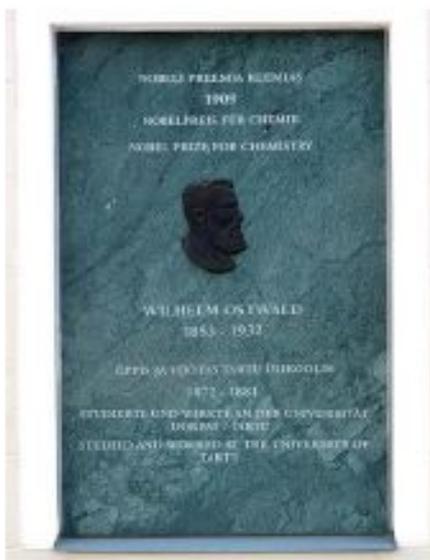
- ▶ Классическая теория электролитической диссоциации (ТЭД)
- ▶ Сванте Аррениус и Вильгельм Оствальд, 90-ые годы 19 века
- ▶ Основные положения ТЭД:
  - молекулы электролитов при растворении их в воде распадаются на ионы
  - под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: (+) движутся к катоду, (-) движутся к аноду
  - Ионизация – обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация)



Сванте Аррениус Нобелевская премия 1903 года по химии за теорию электролитической диссоциации



Вильгельм Оствальд Нобелевская премия 1909 года по химии за изучение природы катализа, химического равновесия и скоростей химических реакций



## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Влияние характеристик вещества*

---

Диссоциация молекул в растворах происходит вследствие взаимодействия растворённого вещества и молекул растворителя. Вещества, способные диссоциировать в растворах, принято подразделять на две группы:

- вещества с ионной связью;
- вещества с ковалентной полярной связью.

Вещества с ковалентной неполярной связью, такие, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , диссоциации не подвергаются.

Вещества с ионной связью вещества называют **ионофорами** или истинными электролитами. В ионофорах ионы существуют изначально, до того, как вещество попадает в растворитель. Такие вещества обладают ионной проводимостью и в твердом виде.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

### *Влияние характеристик вещества*

Типичным ионофором является твердый NaCl. В узлах кристаллической решетки хлорида натрия находятся катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$ . При растворении кристаллическая решетка разрушается в результате взаимодействия ионов, находящихся на поверхности кристалла, с полярными молекулами растворителя (рис. 1.6). К ионам  $\text{Na}^+$  молекула растворителя (на рис. 1.6 растворитель – вода) подходит стороной, имеющей избыточный отрицательный заряд; к имеющим отрицательный заряд ионам  $\text{Cl}^-$  – наоборот, положительно заряженной. Молекулы растворителя и ионы кристаллической решетки притягиваются. Молекулы растворителя достаточно подвижны, постоянно испытывают столкновения друг с другом вследствие теплового движения, и эти толчки приводят к отрыву иона от кристаллической решетки и переходу его в раствор.

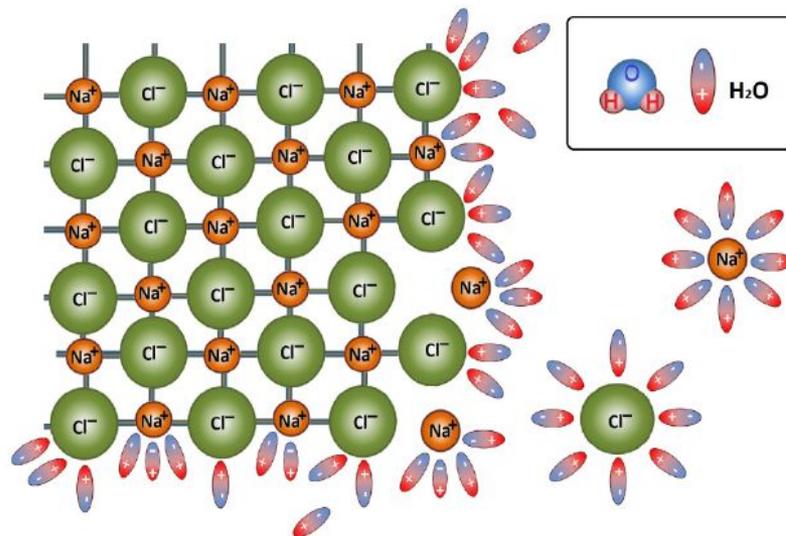


Рисунок 1.6 – Растворение кристалла хлорида натрия в воде

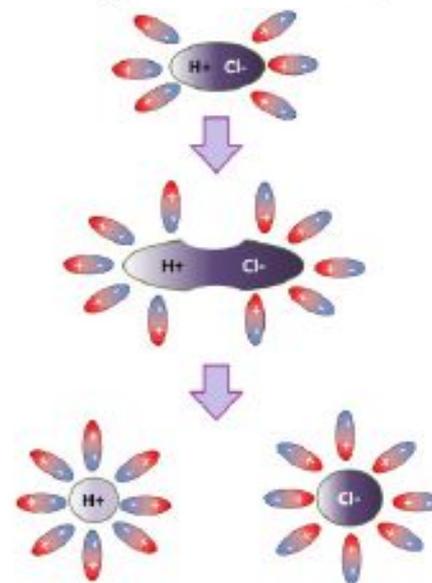
## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Влияние характеристик вещества*

---

Вещества с ковалентной полярной связью называют **ионогенами** или **потенциальными электролитами**. Например,  $\text{HCl}$  в газообразном состоянии состоит из полярных молекул, а не ионов. Молекулы растворителя, окружая полярную молекулу растворенного вещества, ориентируются по отношению к ней соответствующим образом (рис. 1.7). В результате молекулы растворителя **поляризуют** молекулу  $\text{HCl}$ , то есть вызывают смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома (хлора), расхождение полюсов молекулы. Поляризация в комплексе с тепловым движением молекул растворителя и колебательным движением атомов в молекуле  $\text{HCl}$  приводит в результате к разрыву связи между хлором и водородом.



*Рисунок 1.7 –  
Растворение молекулы  
хлорида водорода в  
воде*

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Влияние характеристик растворителя*

---

Диссоциация возможна только, если молекулы растворителя полярны, то есть обладают электрическим дипольным моментом. Возникновение дипольного момента связано с различием в электроотрицательности составляющих молекулу атомов и с определенным пространственным расположением этих атомов. Для полярных растворителей по сравнению с неполярными характерны более высокие температуры плавления и кипения, а также более высокая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ .

**Диэлектрическая проницаемость** – это величина, характеризующая реакцию растворителя на электрическое поле. Она показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в данной среде меньше, чем в вакууме<sup>2</sup>. Согласно закону Кулона сила взаимодействия двух точечных зарядов  $q_1$  и  $q_2$ , находящихся друг от друга на расстоянии  $r$ , равна

$$f = k \frac{q_1 q_2}{r^2},$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, связанный с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ :

$$k = \frac{1}{4\pi\eta\epsilon\epsilon_0},$$

где  $\epsilon_0 \approx 8,8542 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума).

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Влияние характеристик растворителя*

---

Существует приближенное **правило Каблукова–Нернста–Томпсона**: чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше степень диссоциации электролита. Правило не имеет общего характера и применимо ограниченно.

*Таблица 1.2 – Диэлектрическая проницаемость некоторых жидкостей при 25 °С*

Растворитель	$\epsilon$	Растворитель	$\epsilon$
Синильная кислота	107,0	Этиленгликоль	37,0
Серная кислота	84–100	Нитробензол	34,9
Плавиковая кислота	83,6	Метиловый спирт	31,5
Вода	78,3	Этиловый спирт	24,3
Муравьиная кислота	57,0	Пропиловый спирт	20,1
Глицерин	42,5	Аммиак	16,9
Фурфурол	42,0	Бензол	2,6
Нитрометан	38,5	Сероуглерод	2,3
Ацетонитрил	37,5	Четыреххлористый углерод	2,2

Диэлектрическая проницаемость растворителей зависит от температуры. С ростом температуры  $\epsilon$  уменьшается (рис. 1.8), что связано в первую очередь с уменьшением плотности жидкости. Это сказывается и на процессах диссоциации.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

### *Сольватация (гидратация)*

---

**Сольватацией** (от лат. *solvo* – растворять) называется взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Если растворителем является вода, то процесс называется **гидратацией**.

Образующиеся в результате сольватации стойкие и нестойкие соединения растворителя с растворенным веществом называют **сольватами** (в случае воды – **гидратами**). Ион в результате сольватации (гидратации) оказывается окруженным **сольватной (гидратной) оболочкой**.

процесс сольватации часто разделяют на две составляющие:

- **первичную (ближнюю) сольватацию**, связанную с непосредственным взаимодействием иона и растворителя; образование внутренней координационной сферы;
- **вторичную (дальнюю) сольватацию** – образование внешней координационной сферы.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### Электролитическая диссоциация.

### Сольватация (гидратация)



В результате ион достаточно прочно связывает некоторое количество молекул растворителя – у иона образуется сольватная оболочка. При движении иона во внешнем электрическом поле эта оболочка движется вместе с ним.

Число молекул растворителя, находящихся в непосред-

ственном контакте с ионом, называют **координационным числом  $n$** . Эти молекулы растворителя составляют **первую (внутреннюю) координационную сферу** иона.

Поскольку каждая молекула растворителя – диполь, то очевидно, что расположенные вокруг иона определенным образом молекулы растворителя в определенной степени влияют и на следующие, более отдаленные ряды молекул. Эти молекулы ходят во **вторую (внешнюю) координационную сферу**; их количество характеризуется **числом сольватации (гидратации)  $m$** .

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Термины электрохимии*

---

**Электролиты** разделяют на бинарные, молекула которых диссоциирует на 2 иона, тернарные – на 3 иона, квартернарные – на 4 иона.

Если при диссоциации бинарного электролита образуются катион с зарядом +1 и анион (-1), такие электролиты называют **электролитами 1,1-валентного типа**.

Если при диссоциации образуются катион и анион с зарядами +2 и -2, то электролиты называют **электролитами 2,2-валентного типа**.

При диссоциации молекулы тернарного электролита **1,2-валентного типа** образуются 2 катиона с зарядовым числом 1 и 1 анион с зарядовым числом 2.

## 1.2 Общие особенности растворов электролитов

### *Электролитическая диссоциация.*

#### *Термины электрохимии*

---

**Анод** (от греч. *άνοδος* – движение вверх) – это электрод, на котором протекают процессы окисления.

**Катод** (от греч. *κάθodos* – движение вниз; возвращение) – это электрод, на котором протекают процессы восстановления.

**Внимание!** В процессах электролиза (при пропускании тока от внешнего источника через раствор) катод является отрицательным электродом, анод – положительным (именно эти процессы изучал Фарадей, и их имел в виду, давая название ионам: катион движется к катоду, анион – к аноду). В химических источниках тока полярности анода и катода иные: катод здесь положителен, анод – отрицателен).

Термин ион произошел от греч. *ίόν* – идущее. Положительно заряженные ионы, которые при электролизе движутся к отрицательному полюсу – катоду, Фарадей назвал **катионами**, а отрицательно заряженные, движущиеся к положительному полюсу (аноду) – **анионами**.

Области раствора, находящиеся в непосредственной близости от поверхности электродов называют **прианодным** и **прикатодным пространством**. Раствор, находящийся в прикатодном пространстве, называют **католитом**; в прианодном – **анолитом**.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

Говоря о растворе электролита, различают общую концентрацию (концентрацию электролита) и концентрации ионов в растворе. Например, в растворе хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  в результате диссоциации каждая молекула превращается в четыре иона:



Следовательно, если раствор приготовлен из 1000 г растворителя (воды) и  $m$  моль соли, то общая моляльная концентрация раствора равна  $m$ , и такова же концентрация катионов  $m_+ = m$  (из каждой молекулы образуется один ион). А вот концентрация анионов (хлорид-ионов) составит  $m_- = 3m$ .

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

- В растворах электролитов происходит электростатическое взаимодействие между ионами, а также ионов и молекул электролита с молекулами растворителя (сольватация, в частном случае – гидратация)
- Эти взаимодействия приводят к значительным отклонениям растворов электролитов от идеальности, поэтому растворы (сильных) электролитов следует рассматривать как неидеальные и использовать не концентрации, а активности
- **Активность ионов** – эффективная (кажущаяся) концентрация ионов с учётом всех эффектов взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя:

$$a = \gamma C_m$$

$\gamma$  – коэффициент активности, для бесконечно разбавленных растворов  $\gamma=1$

- Создать раствор, содержащий только один вид ионов, невозможно, поэтому используют понятие средней ионной активности
- Средняя ионная активность

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{m\pm}$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где активность  $i$ -го компонента раствора  $a_i$  – **безразмерная** величина, которая, в зависимости от выбранной шкалы концентраций, равна

- для моляльной шкалы концентраций

$$a_i = \gamma_{i,m} \frac{m_i}{m^0}, \quad (1.11)$$

где  $m^0 = 1$  моль/кг;

- для молярной шкалы концентраций

$$a_i = \gamma_{i,m} \frac{C_i}{C^0},$$

где  $C^0 = 1$  моль/л;

- для концентраций, выраженных через мольные доли

$$a_i = \gamma_i N_i.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

При рассмотрении термодинамики электролитов принято использовать моляльную концентрацию (так как она, в отличие от молярной, не зависит от температуры) и, соответственно, моляльный коэффициент активности. Для области низких концентраций (до  $m = 0,1$  моль/кг. растворителя) молярность и моляльность раствора практически совпадают. Равны между собой и соответствующие коэффициенты активности.

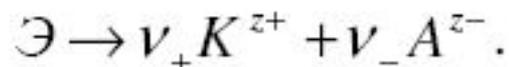
Коэффициент активности характеризует отклонение свойств раствора от идеальности, не учитывая и не объясняя причин, по которым это отклонение происходит. По своему **физическому смыслу** он численно равен изменению функции Гиббса при переносе одного моль-эквивалента данного электролита из идеального раствора в реальный.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

В настоящий момент нет возможности экспериментально определять активности отдельных ионов (поскольку невозможно создать равновесный раствор, содержащий только катионы или только анионы), можно измерить лишь активность электролита в целом. В связи с этим используют **средние ионные величины**.



Обозначим общее число ионов, образующихся при диссоциации молекулы  $\nu$ :

$$\nu = \nu_+ + \nu_-.$$

Числа  $z_+$  и  $z_-$  называют **зарядовыми числами ионов**. Поскольку молекула электронейтральна, произведение  $z_+ \nu_+$  равно произведению  $z_- \nu_-$  и может быть обозначено просто  $z \nu$ .

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

Корень  $\nu$ -й степени из общей активности электролита называют **средней ионной активностью**  $a_{\pm}$ :

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{\text{э}}} .$$

Следовательно, средняя ионная активность представляет собой среднее геометрическое из активностей отдельных ионов:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}} .$$

Аналогичным образом находят среднюю ионную моляльность

$$m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}}} .$$

и средний ионный коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}} .$$

Средние ионные величины связаны тем же соотношением:

$$a_{\pm} = \gamma_{m\pm} m_{\pm}$$

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

### Средняя моляльная концентрация

- Если диссоциацию электролита выразить уравнением



то средняя моляльная концентрация ионов электролита определится как среднее геометрическое из концентраций катиона и аниона:

$$C_{m\pm} = \sqrt[m+n]{C_{m+}^m \cdot C_{m-}^n} = C_m \sqrt[m+n]{m^m \cdot n^n}$$

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Концентрация. Активность. Средние ионные величины

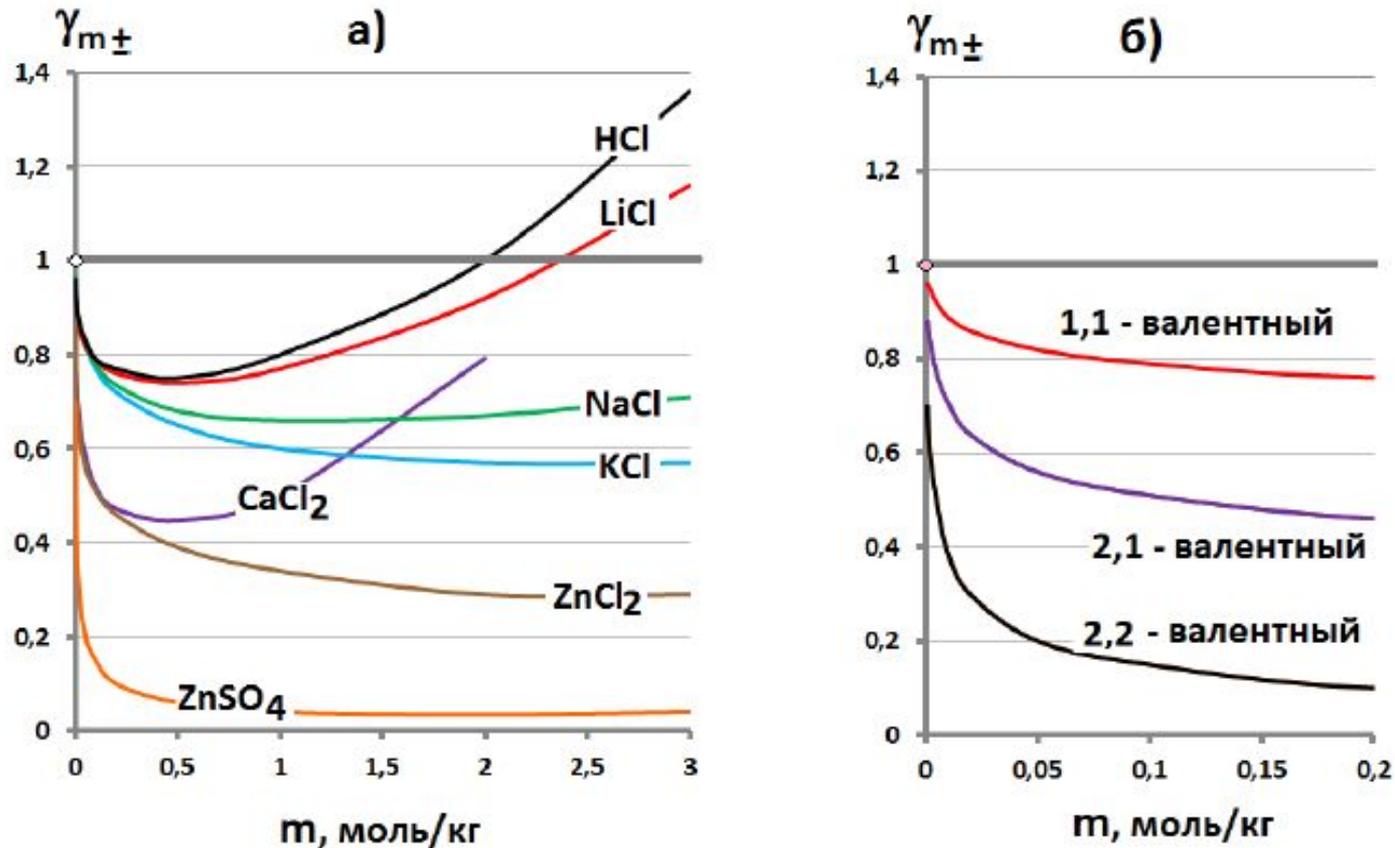


Рисунок 1.12 – Зависимость среднего ионного коэффициента активности сильных электролитов от моляльной концентрации водного раствора при 25<sup>o</sup>C в широкой (а) и узкой (б) области концентраций

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Концентрация. Активность. Средние ионные величины

---

Коэффициент активности бесконечно разбавленного раствора принимается за единицу. При повышении концентрации  $\gamma_{\pm}$  понижается, что связывают с увеличением сил притяжения между ионами. При дальнейшем росте концентрации, когда возрастают и начинают играть ведущую роль силы отталкивания,  $\gamma_{m\pm}$  может возрасти и даже превысить исходное единичное значение (рис. 1.12).

В низкоконцентрированных растворах, когда ионы находятся на больших расстояниях друг от друга и взаимодействие между ними мало (в области концентраций до 0,2 моль/кг растворителя),  $\gamma_{m\pm}$  определяется зарядом ионов, другие факторы почти не играют роли. Поэтому (см. рис. 1.12, б) у 1,1-валентных электролитов (HCl, LiCl, NaCl, KCl) на начальном участке средние ионные коэффициенты активности совпадают.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Ионная сила. Правило ионной силы

---

Коэффициент активности иона в сильно разбавленных растворах (при постоянстве температуры) зависит от заряда этого иона и от состава раствора (то есть от присутствия в растворе посторонних ионов, их заряда и концентрации), но не зависит от других свойств самого иона. Этот факт привел Г. Льюиса и М. Рендалла к введению понятия ионной силы раствора. Ионная сила раствора – это показатель интенсивности электрического поля, которое создают находящиеся в растворе ионы.

**Ионная сила  $I$**  равна полусумме произведений концентрации ионов на квадрат их зарядового числа:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Ионная сила. Правило ионной силы

---

#### Пример

Определить ионную силу раствора, содержащего 0,001 моль  $ZnCl_2$  и 0,005 моль  $Cr_2(SO_4)_3$  на 1 кг воды. Данные для расчета сведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Концентрации и зарядовые числа ионов

Ион	Концентрация иона, моль/кг воды	Зарядовое число
$Zn^{2+}$	0,001	+2
$Cl^-$	0,002	-1
$Cr^{3+}$	0,01	+3
$SO_4^{2-}$	0,015	-2

$$I = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot (-1)^2 + 0,01 \cdot 3^2 + 0,015 \cdot (-2)^2) = 0,078.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Ионная сила. Правило ионной силы

---

Если в растворе находятся только 1,1–валентные электролиты, то ионная сила численно равна суммарной моляльности раствора. Если раствор содержит смесь сильных и слабых электролитов, то вклад последних в ионную силу не учитывают, так как он пренебрежимо мал по сравнению с вкладом сильных электролитов.

Льюис и Рендалл сформулировали эмпирическое **правило ионной силы**, которое выполняется в разбавленных растворах (при ионной силе до 0,02 М): коэффициент активности электролита зависит от ионной силы и не зависит от вида других электролитов, находящихся в растворе.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Изотонический коэффициент

---

$$i = \frac{\Delta_{кр} T_{э}}{\Delta_{кр} T_{н-э}}$$

$$i = \frac{V_{э}}{N_A}$$

где  $V_{э}$  – число частиц (ионов и молекул) в растворе при растворении моля электролита;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро, число частиц (молекул) в одном моле. Иначе говоря,

$$i = \frac{n_{ион} + n_{молек}}{n_{общ}}$$

где  $n_{ион}$  – число ионов;  $n_{молек}$  – число недиссоциированных молекул растворенного вещества;  $n_{общ}$  – общее число молекул растворенного вещества в растворе.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Изотонический коэффициент

---

Для неэлектролитов изотонический коэффициент равен единице. Для растворов электролитов значение  $i$  всегда больше единицы. Если все молекулы электролита в растворе полностью диссоциируют (такие электролиты называют **сильными**) на  $\nu$  ионов, то  $i = \nu$ . В идеальном случае для раствора KCl  $i = 2$ , для  $H_2SO_4$   $i = 3$ . В действительности изотонический коэффициент сильного электролита оказывается меньшим, чем определяемый по формуле вследствие сильных взаимодействий между самими ионами, а также между ионами и молекулами растворителя. Так, для 0,05-моляльного раствора NaCl  $i = 1,9$ . Если диссоциации подвергается только часть молекул растворенного вещества (такие электролиты называют **слабыми**), то изотонический коэффициент может принимать нецелочисленные значения. Например, для 0,1 М раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$   $i = 1,013$ .

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

---

Для количественной оценки полноты диссоциации используют степень диссоциации  $\alpha$ , которую обычно выражают в долях единицы, либо в процентах. Степень диссоциации равна отношению числа молекул электролита, подвергшихся диссоциации к общему числу молекул данного электролита в растворе:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}}, \quad \alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C}$$

Степень диссоциации может быть определена через различные свойства раствора, например, такие, как способность проводить электричество. Степень диссоциации связана с коллигативными свойствами раствора через величину изотонического коэффициента.

$$i = \frac{\alpha \nu m + m(1 - \alpha)}{m} = \alpha \nu + 1 - \alpha.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов (Теория Аррениуса)

---

Основные положения теории слабых электролитов Аррениуса:

- процесс диссоциации самопроизволен и обратим. Обратный процесс диссоциации процесс объединения ионов в молекулу называют **рекомбинацией**;

- процесс диссоциации описывается законом действующих масс;

- ионы в растворе ведут себя как молекулы идеального газа, т. е. не взаимодействуют между собой и с молекулами растворителя;

- степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации раствора.

При разведении раствора (уменьшении концентрации) вероятность процесса рекомбинации снижается, и диссоциация становится практически полной

при  $C \rightarrow 0$  моль/л (то есть при  $V \rightarrow \infty$  л/моль)  $\alpha \rightarrow 1$ .

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов. Константа диссоциации

---



Константа диссоциации, записанная через относительные молярные или моляльные концентрации,

$$K_D = \frac{C_{K^{z+}}^{v_+} C_{A^{z-}}^{v_-}}{C_M} \quad \text{или} \quad K_D = \frac{m_{K^{z+}}^{v_+} m_{A^{z-}}^{v_-}}{m_M},$$

является приближенной и может быть использована лишь с оговорками, при оценочных расчетах и при низких концентрациях растворов.

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов. Константа диссоциации

---

Для **бинарного** (распадающегося в растворе на два иона – катион и анион) электролита уравнение запишется как

$$K_{\text{Д}} = \frac{a_+ a_-}{a_{\text{М}}},$$

где  $a_+$  и  $a_-$  – активности катионов и анионов. Или, учитывая что концентрации и активности катионов и анионов в таком растворе равны:

$$a_+ = a_-; \quad m_+ = m_-,$$

$$K_{\text{Д}} = \frac{m_+^2}{m_{\text{М}}} \quad \text{или} \quad K_{\text{Д}} = \frac{C_+^2}{C_{\text{М}}}.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов. Закон разведения Оствальда

---

Для бинарных электролитов

концентрация анионов и катионов  $C_+ = C_{\text{дисс}} = \alpha C$ .

концентрация недиссоциированных молекул  $C_M = C - C_{\text{дисс}} = C - \alpha C$

константа диссоциации  $K_D = \frac{(\alpha C)^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$ .

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

где  $V$  – величина, обратная концентрации раствора, называемая **разведением**.

$$V = \frac{1}{C}.$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов. Закон разведения Оствальда

---

Если степень диссоциации электролита невелика  $\alpha \ll 1$ , то можно приближенно считать  $1 - \alpha \approx 1$ , в этом случае уравнение (1.30) упрощается до

$$K_D \approx \alpha^2 C = \frac{\alpha^2}{V}.$$

Соответственно, степень диссоциации низкоконцентрированного раствора слабого бинарного электролита может быть определена по приближенной формуле

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_D}{C}}.$$

Подчеркнем еще раз, что закон разведения Оствальда

- носит приближенный характер;
- справедлив в области низких концентраций;
- может применяться только для бинарных слабых электролитов.

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Теория слабых электролитов. Сдвиг равновесия диссоциации

---



- Принцип Ле Шателье-Брауна
- При введении в раствор электролита ионов произойдёт сдвиг равновесия диссоциации влево (т.е. в сторону недиссоциированных молекул), установится новое равновесие с другими концентрациями ионов и молекул
- Добавление одноимённых ионов равносильно увеличению концентрации раствора слабого электролита и подавляет его диссоциацию

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория слабых электролитов. Влияние температуры на $K_d$

---

- Константа диссоциации меняется при изменении температуры согласно уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{диссоциации}}}{RT^2}$$

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Растворы сильных электролитов

---

- ▶ Для объяснения свойств растворов сильных электролитов было выдвинуто предположение об их полной диссоциации ( $\alpha=1$ ) при любых концентрациях
- ▶ Однако растворы сильных электролитов обнаруживают особенности в поведении, не соответствующие их полной диссоциации на ионы
- ▶ Кажущаяся (или определённая экспериментально) степень диссоциации сильных электролитов меньше единицы даже в разбавленных растворах
- ▶ Для сильного электролита HCl степень диссоциации в водных растворах различной концентрации равна

C, моль/л	1,0	0,1	0,01	0,001
$\alpha$	0,79	0,92	0,97	0,99

## 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

### Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

---

1. Молекулы сильного электролита диссоциируют полностью, степень диссоциации равна единице и не меняется при изменении концентрации. Поэтому теорию иногда называют **теорией полной диссоциации**.

2. Ионы статистически распределены в растворителе в соответствии с распределением Больцмана (это положение выполняется тем точнее, чем ниже концентрация и заряд ионов).

3. Ионы рассматриваются как имеющие заряд материальные точки; их размерами и формой пренебрегают (это допущение может использоваться только для разбавленных растворов).

4. Рассматривается только кулоновское взаимодействие между ионами (при близких расстояниях между ионами появляются и другие силы, прежде всего Ван-дер-Ваальсовы).

5. Не учитываются взаимодействие ионов с молекулами растворителя и возможность образования ассоциатов.

6. Растворитель рассматривается как непрерывная среда, диэлектрическая проницаемость раствора равна диэлектрической проницаемости растворителя и одинакова в любой его точке (это допущение справедливо только для разбавленных растворов).

7. Влияние ионов друг на друга и на свойства раствора описывается через понятие ионной атмосферы.



Петер Дебай  
Нобелевская премия  
1936 года по химии



Эрих Хюккель

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

---

### Уравнение предельного закона Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -AZ_+Z_-\sqrt{I}$$

$Z_+$  и  $Z_-$  - заряды катиона и аниона (по абсолютной величине)

$I$  – ионная сила раствора

$A$  – константа, зависящая от плотности и диэлектрической проницаемости растворителя и температуры (для водных растворов при  $T=298\text{K}$

$A = 0,509$ )

Коэффициент активности уменьшается с увеличением ионной силы.

Закон применим для растворов с ионной силой не больше 0,02 (концентрацией не больше 0,01 М)

---

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

---

Второе приближение теории, учитывавшее размеры ионов, давало следующее уравнение для коэффициента активности:

$$\lg \gamma_i = -A^* \frac{|z|^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},$$

где  $a$  – эмпирический коэффициент, связанный с минимальным расстоянием, на которое могут сблизиться центры ионов;

$$B = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3}{\epsilon \epsilon_0 RT}} N_A e = 3,29 \cdot 10^{-9}, \quad \frac{1}{\text{м}} \sqrt{\frac{\text{кг}}{\text{моль}}}.$$

$$\lg \gamma_i = -A^* \frac{|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Уравнение применим для растворов с концентрацией не больше 0,1 М

# 1.3 Параметры, характеризующие растворы электролитов

## Теория сильных электролитов Дебая-Хюккеля

---

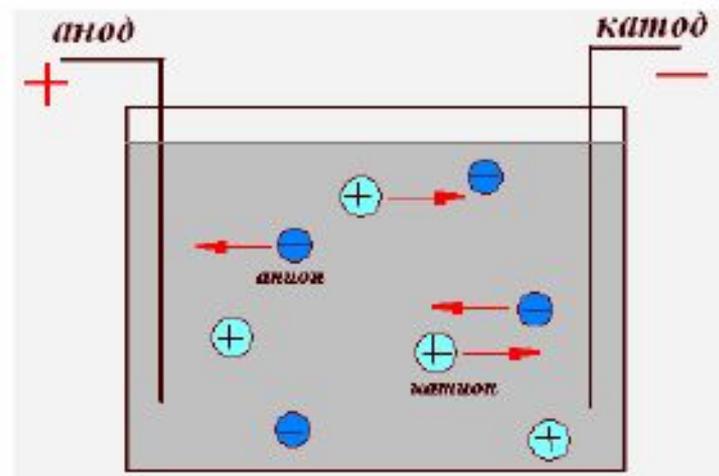
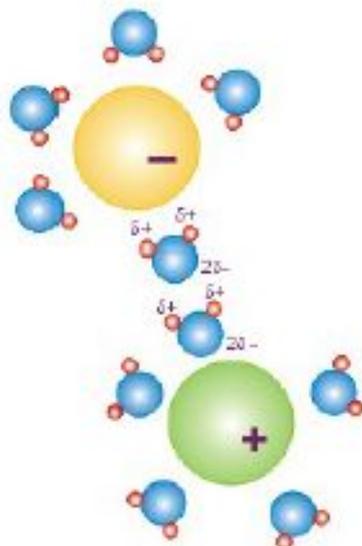
Третье приближение теории, учитывающее уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи центрального иона, которое происходит вследствие поляризации молекул растворителя,

$$\lg \gamma_i = -A^* \frac{|z|^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI.$$

В этом случае удастся описать свойства растворов вплоть до концентрации 1÷2 М.

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

Сольватированные ионы в растворе находятся в беспорядочном тепловом движении



Если в раствор электролита погрузить два твёрдых электрода, соединённых с источником постоянного тока, движение ионов становится направленным – каждый ион перемещается по направлению к электроду с противоположным знаком заряда

Движение ионов под действием электрического поля называют **миграцией**.

## Факторы, влияющие на скорость движения иона в электрическом поле

---

- ▣ **Размер** иона: чем меньше ион, тем он более подвижен. Рассматривая этот фактор, необходимо помнить, что ионы в водном растворе гидратированы, а значит речь идет о размерах *гидратированного иона*. Например, свободный ион  $\text{Li}^+$  меньше иона  $\text{K}^+$ , однако первый ион обладает меньшей скоростью движения в растворе. Это связано с тем, что он в большей степени гидратирован
- ▣ **Заряд** иона: скорость движения иона тем больше, чем выше его заряд. Однако, следует иметь в виду, что с увеличением заряда увеличивается степень гидратации, значит, уменьшается подвижность
- ▣ Природа растворителя: чем больше вязкость растворителя, тем большее сопротивление испытывает ион, тем меньше его скорость
- ▣ Напряжённость электрического поля  $E$  (т.е. разность потенциалов между электродами  $U$  делённая на расстояние между ними  $l$ :  
▶  $E=U/l$ ).

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Скорость движения иона в электрическом поле

При наложении внешнего электрического поля ионы электролита начинают движение под действием силы  $F_{эл}$ , равной

$$F_{эл} = zeE,$$

где  $z$  – зарядовое число иона,  $e$  – элементарный электрический заряд, равный величине заряда электрона  $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $E$  – напряжённость электрического поля<sup>5</sup>.

В начале движение иона ускоренное, затем, когда его скорость возрастет до некоторого предельного значения  $v$ , ион движется равномерно. Сила  $F_{эл}$  уравнивается обратной ей силой трения  $F_{тр}$ :

$$\text{при } v = const \quad F_{эл} = F_{тр}.$$

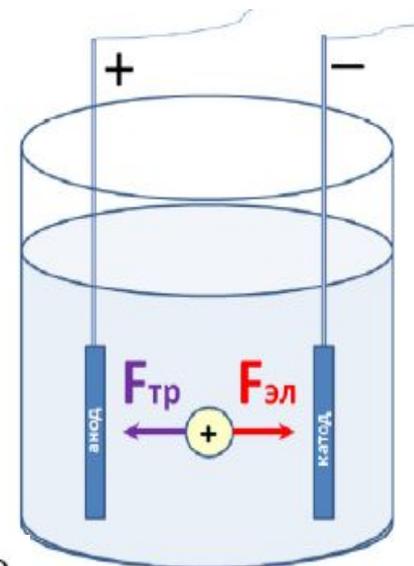
Если рассматривать ион как сферу, имеющую радиус  $r$ , то можно предположить, что к нему применимо уравнение Стокса, согласно которому сила трения

$$F_{тр} = 6\pi\eta vr, \quad v = \frac{zeE}{6r\pi\eta}.$$

где  $\eta$  – вязкость растворителя.

$$u = E/v.$$

Отношение скорости иона к напряженности электрического поля называют **электрической подвижностью иона (абсолютной скоростью движения иона)**



## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Абсолютные скорости ионов в водных растворах $u$ ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ), $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

---

- ▶ Для того, чтобы исключить влияние напряжённости электрического поля, принято сравнивать скорости движения ионов при  $E = 1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ , называемые *абсолютными скоростями*  $u$ .

Катион	Скорость $V_+$	Анион	Скорость $V_-$
$\text{H}^+$	0,003620	$\text{OH}^-$	0,002050
$\text{K}^+$	0,000762	$\text{Br}^-$	0,000812
$\text{NH}_4^+$	0,000760	$\text{I}^-$	0,000796
$\text{Ag}^+$	0,000642	$\text{Cl}^-$	0,000791
$\text{Na}^+$	0,000520	$\text{NO}_3^-$	0,000740
$\text{Li}^+$	0,000388	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,000424
$\text{Ba}^{2+}$	0,000659	$\text{SO}_4^{2-}$	0,000827
$\text{Ca}^{2+}$	0,000616	$\text{ClO}_4^-$	0,000705
$\text{Mg}^{2+}$	0,000550	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,001140

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Электропроводность растворов электролитов

---

- Мерой способности раствора электролита проводить электрический ток является электропроводность  **$K$**  (каппа) - величина, обратная сопротивлению раствора  **$R$**
- Электрическое сопротивление любого проводника  **$R$**  (Ом) может быть рассчитано по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

$\rho$  – удельное сопротивление, Ом·м

$l$  – расстояние между электродами (длина проводника), м

$S$  – площадь электродов (поперечное сечение проводника), м<sup>2</sup>

- Тогда электропроводность равна

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$$

- Единицей измерения электропроводности является Ом<sup>-1</sup> или Сименс (См)

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

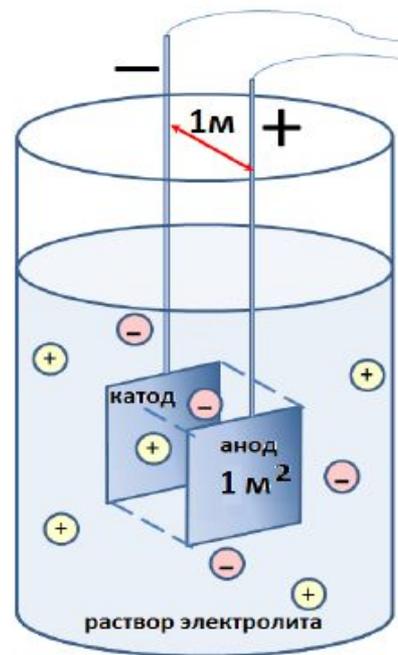
## Электропроводность растворов электролитов

---

- ▣ **Удельная электропроводность** (каппа) раствора электролита - это электрическая проводимость объёма раствора, заключённого между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  каждый, расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = K \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = C \cdot F \cdot \alpha \cdot \nu \cdot z(u_+ + u_-).$$

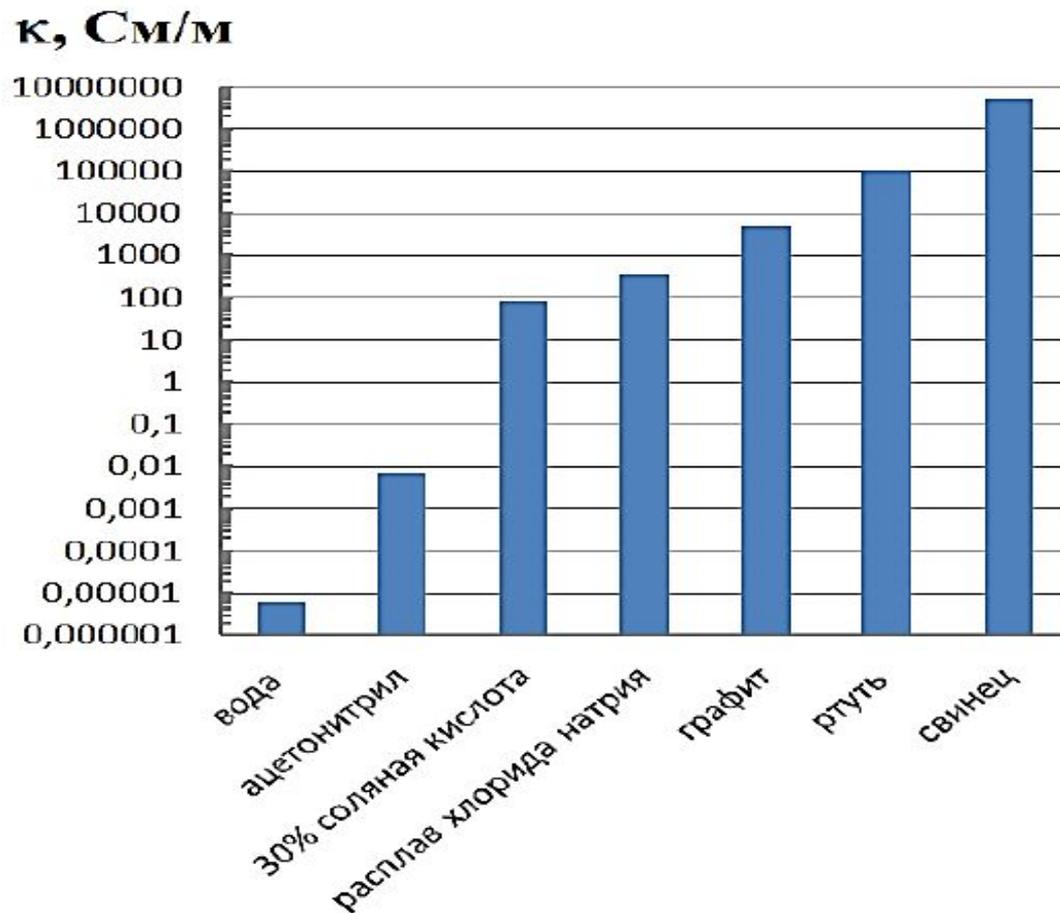
- ▣ Единицы измерения:
- ▣  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
- ▣ Удельная электропроводность воды при  $298 \text{ К}$   $6,33 \cdot 10^{-8}$



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Электропроводность растворов электролитов

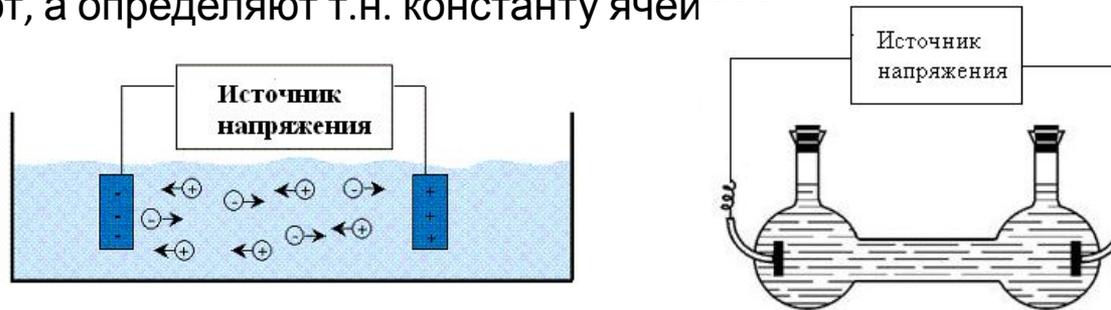
---



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Кондуктометрическая ячейка

- Для определения удельной электропроводности необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины обычно не измеряют, а определяют т.н. константу ячейки



- Кондуктометрическая ячейка представляет собой сосуд, в который вставлены два платиновых электрода, помещаемые в исследуемый раствор

- Константа (постоянная) ячейки 
$$k = \frac{l}{S}, [\text{см}^{-1}]$$

- Величину  $k$  определяют экспериментально. Для этого измеряют электропроводность растворов с точно известным значением, обычно растворов KCl определённой концентрации (0,1; 0,05; 0,01 моль/л), для которых величины имеются в таблицах. Зная константу ячейки, можно рассчитать удельную электропроводность по формуле:

$$\chi = K \cdot k = \frac{k}{R}$$

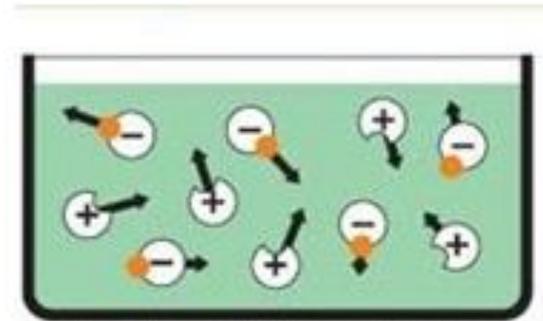
## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Электропроводность растворов электролитов

---

Удельная электропроводность зависит от:

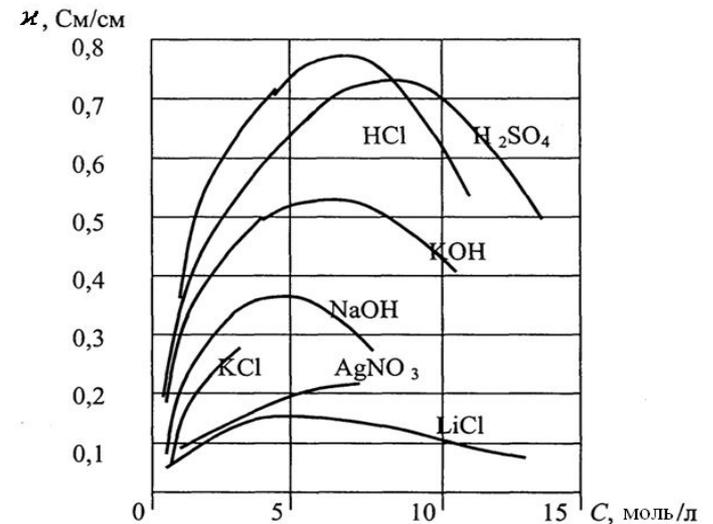
- природы электролита и растворителя
- концентрации раствора
- температуры



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов при постоянной температуре

- При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых, так как в них содержится больше ионов – носителей электричества
- С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растёт как в растворах сильных, так и слабых электролитов, так как увеличивается количество ионов в растворе
- Далее с ростом концентрации наблюдается максимум и в области высоких концентраций – уменьшение удельной электропроводности
- Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами, что уменьшает скорость их движения и, соответственно, удельную электропроводность
- Для слабых электролитов понижение удельной электропроводности в области высоких концентраций связано с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Зависимость удельной электропроводности от температуры

---

- При повышении температуры удельная электропроводность растворов электролитов возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счёт понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

$\alpha$  – температурный коэффициент проводимости

- Для солей  $\alpha \approx 0,02$
- Это означает, что повышение температуры на один градус приводит к увеличению электропроводности примерно на 2%.
- Следует отметить, что электрическая проводимость металлов при повышении температуры уменьшается

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Молярная электропроводность

---

- ▣ **Молярная электропроводность  $\lambda$**  (лямбда) – это проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами, равном 1 м
- ▣ Молярная электропроводность является величиной, обратной сопротивлению раствора, содержащего 1 моль вещества и помещённого между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 метр
- ▣ Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью формулой

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \quad [0\text{м}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

$C$  – молярная концентрация, моль/м<sup>3</sup>

- ▣ Для практических расчётов используют уравнение

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

$\kappa$  – молярная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>

- удельная электропроводность, См·см<sup>-1</sup>

Величина  $\frac{1}{C}$  называется разведением (разбавлением) раствора

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Молярная электропроводность

---

$$\lambda = F \cdot \alpha (u_+ + u_-). \quad (1.39)$$

Произведение числа Фарадея на электрическую подвижность иона называют **молярной электрической проводимостью иона** (или ионной электрической проводимостью, или подвижностью иона):

$$\lambda_+ = F \cdot u_+, \quad \lambda_- = F \cdot u_-. \quad (1.40)$$

С учетом этого

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Молярная электропроводность



Рисунок 1.23 – Молярные электрические проводимости сильных электролитов при бесконечном разведении в водных растворах

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Молярная электропроводность

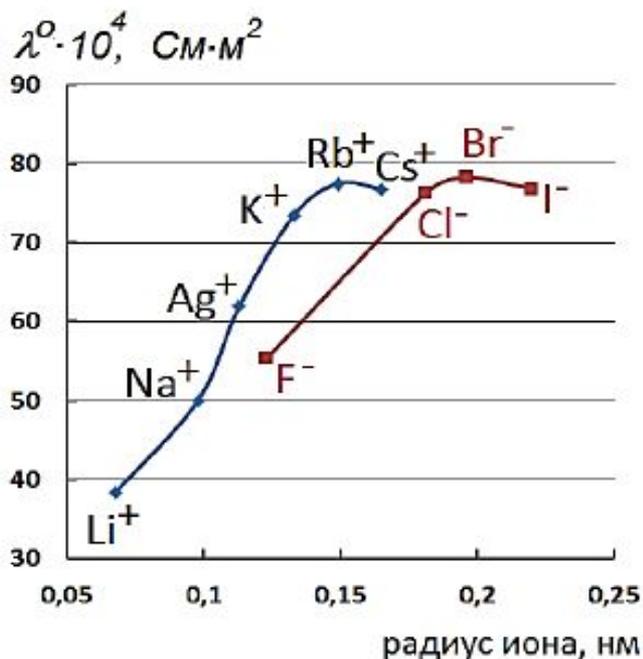


Рисунок 1.24 – Зависимость молярной электрической проводимости катионов и анионов при бесконечном разведении от радиуса иона (в водных растворах)

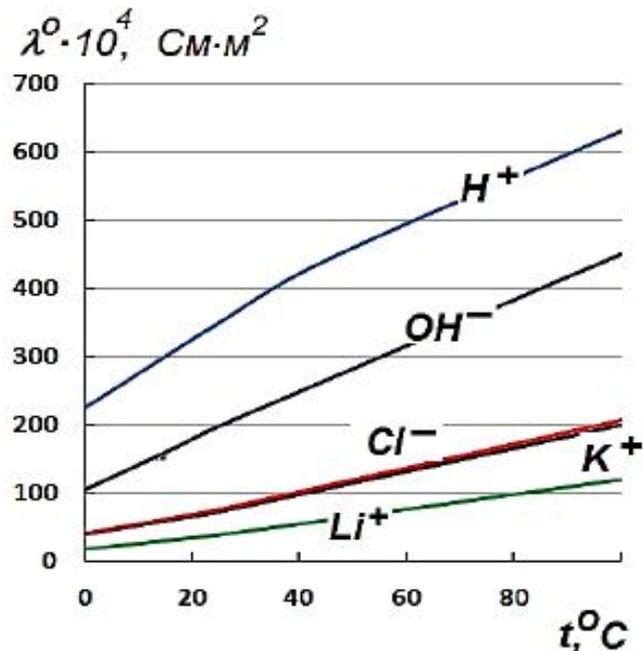
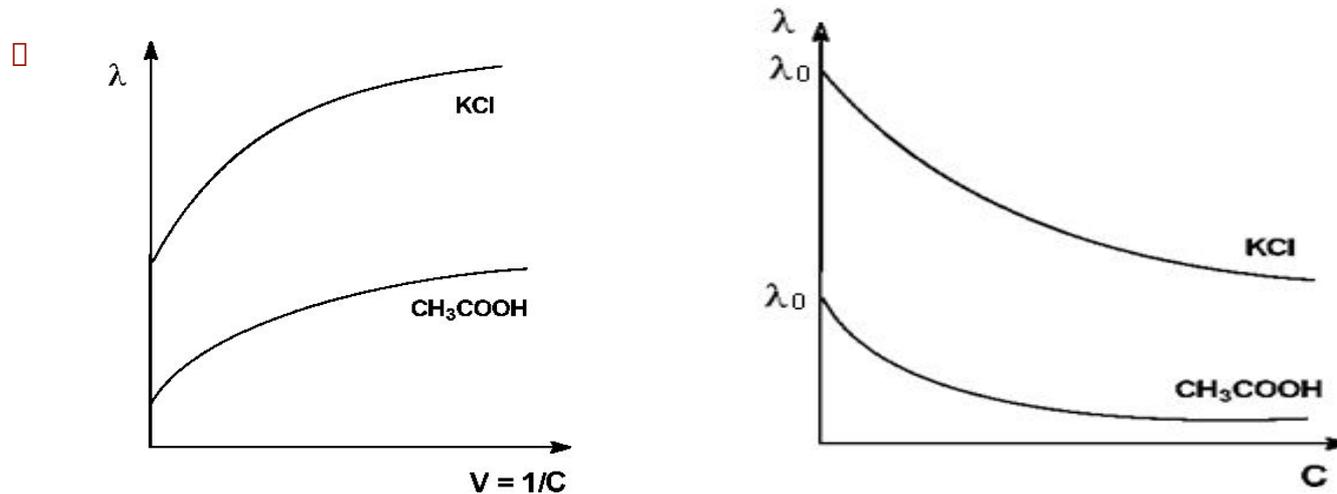


Рисунок 1.25 – Зависимость молярных электрических проводимостей катионов и анионов при бесконечном разведении от температуры

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Зависимость молярной электропроводности от разбавления $V$ и молярной концентрации $C$



- Молярная электропроводность как для сильных, так и для слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации, т.е. с увеличением разбавления раствора, достигая некоторого предельного значения  $\lambda_0$ , называемого **молярной электропроводностью при бесконечном разведении**
- В предельно разбавленных растворах  $\lambda_0$  является постоянной характеристикой раствора, не зависящей от изменения концентрации электролита

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Эквивалентная электропроводность

---

Эквивалентная электропроводность  $\lambda_{\text{э}}$  определяется, если в формуле молярной электропроводности вместо молярности использовать эквивалентную молярную концентрацию (нормальность):

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\kappa}{C_N}$$

$$\lambda_{\text{ZnSO}_4} = 105,22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}};$$

$$\lambda_{\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4} = 52,61 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Закон Кольрауша

---

- ▶ Закон аддитивности электропроводности
- ▶ Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$$

- ▶ Тогда

$$\kappa = (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-})C$$

- ▶ Физический смысл закона Кольрауша заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга
- ▶ Подвижность иона связана со скоростью его движения  
Подвижности катиона и аниона пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов

$$\lambda_{0,+} = F \cdot u_+; \quad \lambda_{0,-} = F \cdot u_-$$

F - единица количества электричества, называемая постоянной Фарадея и равная 96494 Кулонов (Кл)

$u_+$  и  $u_-$  - абсолютные подвижности катиона и аниона

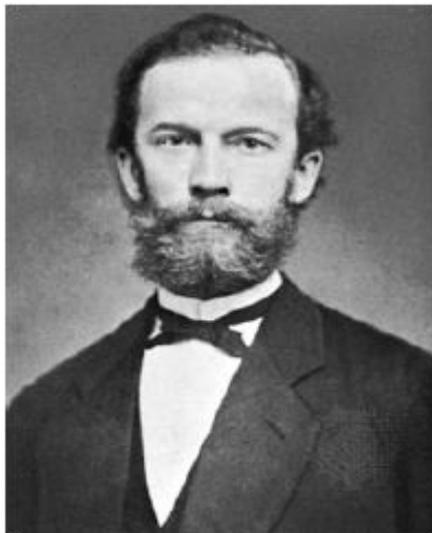


Фридрих Кольрауш  
1840-1910

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Закон Кольрауша

---



*Рисунок 1.19 –  
Фридрих Вильгельм  
Георг Кольрауш*

**Закон Кольрауша.** При бесконечном разведении раствора ионы электролита движутся и переносят электрический ток независимо друг от друга, а электрическая проводимость такого раствора складывается из проводимостей, обусловленных отдельными видами ионов, которые зависят только от температуры и природы растворителя.

Закон был экспериментально установлен Ф. Кольраушем (рис. 1.19) в 1879 г.; позже был теоретически обоснован исходя из теории электролитической диссоциации.

Учитывая закон Кольрауша, получим связь между молярной электрической проводимостью и степенью диссоциации электролита, которая выражается следующим уравнением:

$$\lambda = \alpha (\lambda^0_+ + \lambda^0_-) = \alpha \lambda^0.$$

и

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}.$$

# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Молярная электропроводность сильных электролитов

---

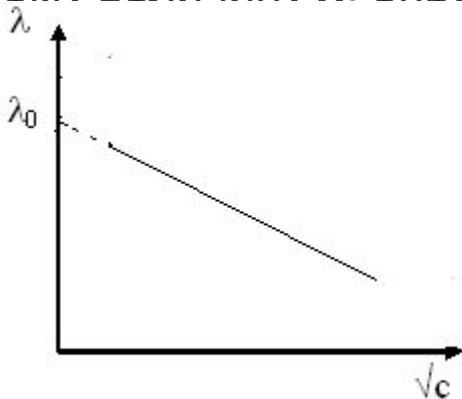
- Закон Кольрауша для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

$A$  – эмпирическая константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя  
 $\lambda$  и  $\lambda_0$

- молярная электропроводность раствора при концентрации  $C$  и при бесконечном разведении

- Приготовить раствор, концентрация которого равна нулю, невозможно, поэтому величины  $\lambda$  определяют графически



Если приготовить ряд растворов различной концентрации, измерить их проводимость  $\lambda$ , рассчитать и построить график  $\lambda = f(\sqrt{C})$ , то экстраполируя полученную прямую на ось ординат ( $C = 0$ ), можно определить  $\lambda_0$

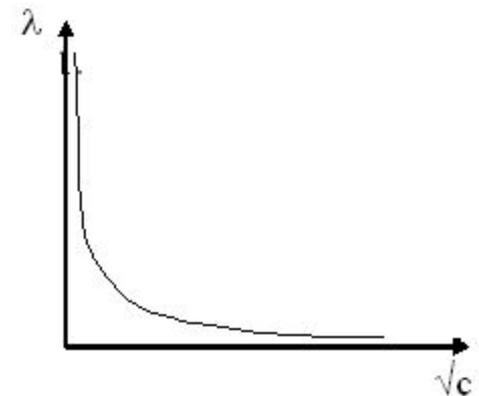
# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Молярная электропроводимость слабых электролитов

- ❑ Молярная проводимость слабых электролитов значительно меньше, чем для растворов сильных электролитов
- ❑ Это связано с тем, что даже при низких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов мала
- ❑ Повышение молярной проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано с увеличением степени диссоциации в соответствии с законом разбавления Оствальда
- ❑ С. Аррениус высказал предположение, что молярная проводимость слабого электролита связана с его степенью диссоциации выражением (уравнение Аррениуса):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0$$

Степень диссоциации слабого электролита можно рассчитать, если известна его предельная молярная проводимость  $\lambda_0$   
Определить  $\lambda_0$  графически путем экстраполяции графика  $\lambda = f(\sqrt{C})$  нельзя, т.к. кривая при уменьшении концентрации асимптотически приближается к оси ординат



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Связь между константой диссоциации и молярной электропроводностью

---

- Для бинарного электролита закон Оствальда можно записать следующим образом:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}$$

- Подставляя уравнение Аррениуса в уравнение Оствальда, получим

$$K_d = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

## 1.4 Электропроводность растворов электролитов

### Кондуктометрия

---

- ▶ Экспериментально электропроводность растворов изучают кондуктометрическим методом
- ▶ Кондуктометрия является одним из важнейших направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов – определять степени и константы диссоциации электролитов, растворимость труднорастворимых солей и т.п
- ▶ Прибор для измерения электрической проводимости называется *кондуктометром*



# 1.4 Электропроводность растворов электролитов

## Кондуктометрическое титрование

Точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора

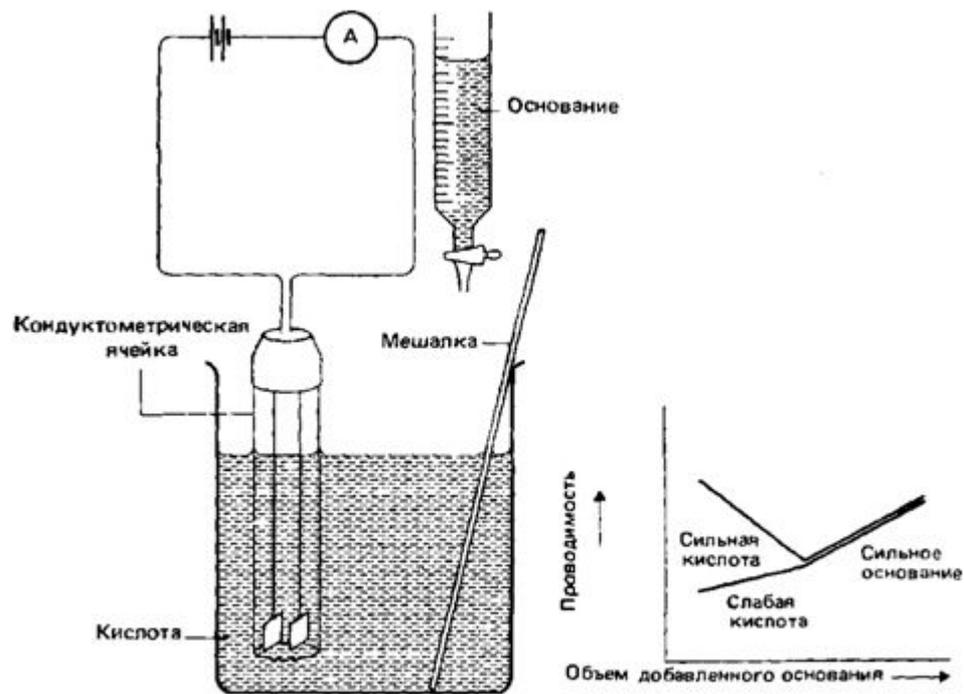


Рис. Кривые кондуктометрического титрования сильной и слабой кислоты сильным основанием

