

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до виконання лабораторної роботи**  
**«Визначення електропровідності розчинів електролітів»**  
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і  
«Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та  
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Харків 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«Харківський політехнічний інститут»

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**до виконання лабораторної роботи**  
**«Визначення електропровідності розчинів електролітів»**  
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і  
«Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та  
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Затверджено  
редакційно-видавничою радою,  
протокол № 3 від 06.11.2019 р.

Харків  
НТУ «ХПІ»  
2020

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Визначення електропровідності розчинів електролітів» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічні технології рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / уклад. Пилипенко О. І. , Смірнова О. Л. – Харків : НТУ «ХП», 2020. – 20 с.

Укладачі        О. І. Пилипенко, канд. техн. наук, доц.  
                      О. Л. Смірнова, канд. техн. наук, доц.

Рецензент      О. В. Богоявленська, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

## ВСТУП

Вимірювання електропровідності розчинів – кондуктометрія, використовується для здійснення безперервного контролю виробництва, визначення концентрації електролітів, контролю процесів очистки і якості води, визначення вмісту води у неводних розчинниках, газах, твердих солях, целюлозі, папері, зерні. Метод знайшов застосування для кількісного аналізу газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), виявлення домішок у повітрі, воді, харчових продуктах, молоці, винах, напоях, фруктових соках. У аналітичній практиці кондуктометрія використовується для визначення констант і ступенів дисоціації електролітів, складу і констант стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних сполук.

## ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

### 1.1. Основні визначення

*Електропровідність* – властивість речовин проводити електричний струм під дією різниці потенціалів, прикладених від зовнішнього джерела електричного поля. Вона є величиною, обернено пропорційною електричному опору:

$$\chi = \frac{1}{R}, \quad (1.1)$$

де  $\chi$  – електропровідність;  $R$  – електричний опір, Ом.

Одиницею вимірювання електропровідності є Сіменс (См) – величина, обернено пропорційна одиниці вимірювання опору ( $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$ ).

Електричний опір провідника прямо пропорційний відстані між електродами  $l$  і обернено пропорційний площі електродів  $S$ , занурених у розчин:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1.2)$$

де  $l$  виражають у см, а  $S$  – у см<sup>2</sup>.

Коефіцієнт пропорційності  $\rho$  (Ом·см) – це **питомий опір** електроліту. Якщо  $l = 1$  см, а  $S = 1$  см<sup>2</sup>, то  $\rho = R$ . Таким чином, питомий опір є опором шару розчину товщиною 1 см з площею поперечного перерізу 1 см<sup>2</sup>, тобто опором 1 см<sup>3</sup> розчину.

Розрізняють питому  $\chi$  та еквівалентну (молярну)  $\lambda$  електропровідності. **Питома електропровідність**  $\chi$  є величиною, обернено пропорційною питомому опору:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (1.3)$$

Таким чином, питома електропровідність відповідає електропровідності шару електроліту товщиною 1 см, що знаходиться між електродами площею 1 см<sup>2</sup>, тобто є електропровідністю 1 см<sup>3</sup> розчину. Одиницею вимірювання  $\chi$  є Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> або См·см<sup>-1</sup>. Питома електропровідність провідників металів, вуглецевих матеріалів, деяких оксидів досягає 10<sup>6</sup>, високоякісних ізоляторів складає 10<sup>-16</sup>–10<sup>-18</sup>, розчинів електролітів – 10<sup>-7</sup>–10<sup>2</sup> См·см<sup>-1</sup>.

**Еквівалентна (молярна) електропровідність**  $\lambda$  – електропровідність розчину, якій містить 1 г·екв (моль) речовини. Інакше кажучи,  $\lambda$  є електропровідністю шару електроліту товщиною 1 см, розміщеного між двома електродами такої площі, що об'єм розчину між ними містить 1 г·екв (моль) розчиненої речовини. Розмірність еквівалентної електропровідності – См·см<sup>2</sup>·(г·екв)<sup>-1</sup> або См·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Існує залежність між питомою та еквівалентною електропровідністю:

$$\lambda = \frac{1000\chi}{c}, \quad (1.4)$$

де  $c$  – концентрація розчину,  $(\text{г}\cdot\text{екв})\cdot\text{л}^{-1}$  або  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Питома і еквівалентна електропровідність залежать від концентрації, температури, природи електроліту і розчинника. Як правило, залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту характеризується кривою з максимумом (рис. 1.1, *a*). При підвищенні концентрації електроліту від нуля до певного значення питома електропровідність зростає внаслідок збільшення кількості іонів, однак після досягнення деякої максимальної  $c$  зменшується внаслідок зростання сил міжіонної взаємодії і зміни гідродинамічних характеристик розчину.

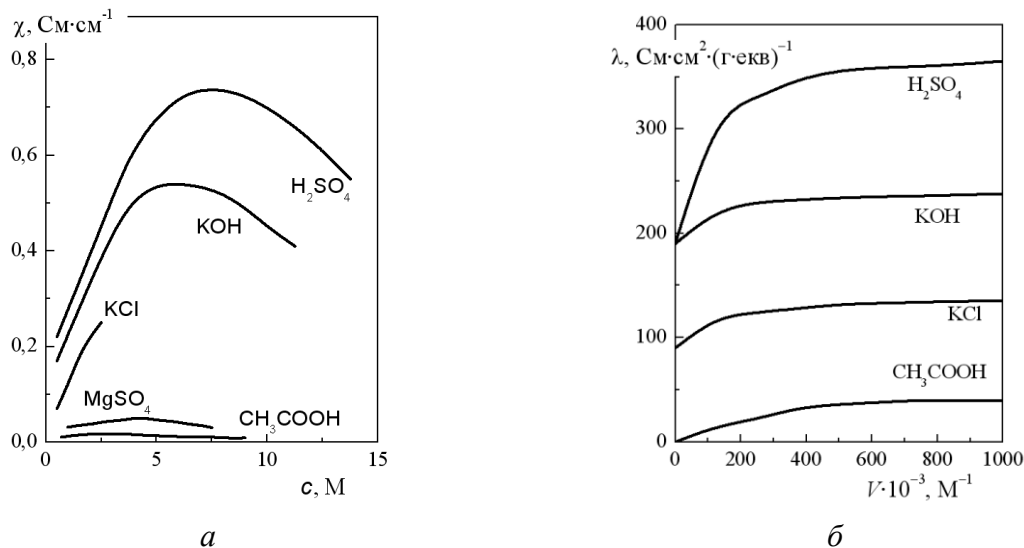


Рис. 1.1. Залежність питомої (*a*) і еквівалентної (*б*) електропровідності розчинів електролітів від їх концентрації

Еквівалентна електропровідність є сумою іонних електропровідностей (рухливостей). Рухливість іонів є добутком абсолютної швидкості руху іону на сталу Фарадея. У безкінечно розбавлених розчинах швидкість руху іонів є постійною і їх рухливості мають максимальні значення. Тому електропровідність безкінечно розбавленого розчину  $\lambda_0$  визначається сумою рухливостей катіонів  $\lambda_0^+$  і аніонів  $\lambda_0^-$ :

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (1.5)$$

При зростанні концентрації електроліту збільшується іонна сила розчину і посилюється міжіонна взаємодія. Швидкість руху іонів зменшується внаслідок впливу електрофоретичного і релаксаційного ефектів, і величина  $\lambda$  стає меншою за  $\lambda_0$  (рис. 1.1, б). Вплив електрофоретичного ефекту полягає у тому, що наявна навколо кожного іону іонна атмосфера, з зарядом, зворотнім заряду центрального іону, при накладанні зовнішнього електричного поля рухається у протилежному напрямку і гальмує рух центрального іону. Релаксаційний ефект пояснюється тим, що рух іону супроводжується постійним руйнуванням і утворенням іонної атмосфери. Іонна атмосфера не встигає повністю сформуватись при переміщенні іону і, маючи протилежний заряд, уповільнює його внаслідок власної несиметричності. Ці ефекти підсилюються зі зростанням іонної сили розчину, що призводить до зниження еквівалентної електропровідності.

Для слабких електролітів залежність еквівалентної електропровідності від концентрації фактично визначається зміною ступеню дисоціації  $\alpha$ :

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0; \quad (1.6)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}. \quad (1.7)$$

Електропровідність розчинів електролітів зростає при підвищенні температури внаслідок зниження в'язкості розчину. Табличні значення  $\lambda_0$  приводять для температури 25 °С (табл. 1.1). Електропровідність при іншій температурі  $t$  розраховують за рівнянням:

$$\lambda_0(t) = \lambda_0(25^\circ C)[1 + a(t - 25)], \quad (1.8)$$

де  $a$  – температурний коефіцієнт електропровідності, який залежить від природи електроліту і розчинника.

Величина температурного коефіцієнта у водних розчинах більшості іонів складає 0,02–0,025, тобто підвищення електропровідності при зростанні температури на 1 °С складає 2,0–2,5 %.

Для багатозарядних іонів електропровідність відносять до одиничного заряду. Аномально високу електропровідність мають іони водню ( $\lambda_0 =$

349,8) і гідроксил-іони ( $\lambda_0 = 198,3$ ), що пояснюється механізмом їх переміщення у розчині.

Таблиця 1.1 – Еквівалентна електропровідність іонів у водних розчинах

Катіон	$\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{Г} \cdot \text{екв})^{-1}$	Аніон	$\lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{Г} \cdot \text{екв})^{-1}$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,3
$\text{NH}_4^+$	73,6	$1/4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	110,5
$\text{K}^+$	73,5	$1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	100,9
$1/2\text{Pb}^{2+}$	70,0	$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	85,0
$1/3\text{La}^{3+}$	69,7	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0
$1/3\text{Nd}^{3+}$	69,4	$\text{I}^-$	78,8
$1/3\text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{Br}^-$	78,1
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,6	$\text{CN}^-$	78,0
$1/3\text{Al}^{3+}$	63,0	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{Ag}^+$	61,9	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,0
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5	$\text{NO}_3^-$	71,5
$1/2\text{Sr}^{2+}$	59,5	$1/2\text{WO}_4^{2-}$	69,4
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	58,7	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	69,3
$1/2\text{Cu}^{2+}$	56,6	$\text{ClO}_4^-$	67,4
$1/2\text{Zn}^{2+}$	56,6	$\text{CNS}^-$	66,5
$1/2\text{Cd}^{2+}$	54,0	$\text{HS}^-$	65,0
$1/2\text{Ni}^{2+}$	54,0	$1/2\text{HPO}_4^{2-}$	57,0
$1/2\text{Fe}^{2+}$	53,5	$\text{F}^-$	55,4
$1/2\text{Mn}^{2+}$	53,5	$\text{CHOO}^-$	54,6
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,1	$\text{HCO}_3^-$	44,5
$1/2\text{Co}^{2+}$	52,8	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	51,9	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	36,0
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35,8
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	47,3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	32,6
$\text{Li}^+$	38,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	32,4

На електропровідність істотно впливають в'язкість і діелектрична стала розчинника. Підвищення в'язкості знижує електропровідність, кількісний ефект від якого можна розрахувати, використовуючи закон Пісаржевського-Вальдена:



$$\lambda_0 \gamma_0 = \text{const}, \quad (1.9)$$

де  $\gamma_0$  – в'язкість чистого розчинника.

Вплив діелектричної сталої полягає у тому, що, як правило, у неводних розчинах ступінь дисоціації більшості електролітів менший, ніж у водних. Повністю дисоційовані у воді електроліти в більшості неводних розчинників дисоціюють на іони частково, тобто розчинник має диференціюючу дію. Рівноважні концентрації іонів однакових електролітів за однієї концентрації у різних розчинниках змінюються, що впливає на іонну силу розчину та обумовлює різний характер відхилення  $\lambda_c$  від  $\lambda_0$ .

## 1.2 Вимірювання електропровідності

Вимірювання електропровідності розчинів електролітів зводиться до визначення їх електричного опору на постійному або змінному струмі з використанням мостових або компенсаційних схем. Вимірювання на постійному струмі проводять рідко, оскільки у цьому випадку необхідно приймати міри для виключення впливу електродної поляризації на результати вимірювань, що досягається використанням неполяризованих електродів.

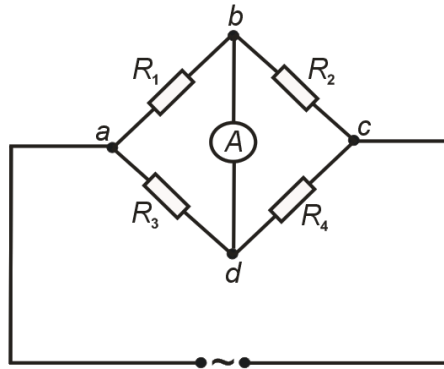


Рис. 1.2. Принципова схема моста Уїтстона для вимірювання опору електролітів

Поширення набув метод визначення опору, заснований на використанні змінного струму зі строго синусоїдальною формою сигналу, частотою 0,5–10 кГц і амплітудою від декількох мВ до декількох В. Пристрій для вимірювання електропровідності (кондуктометр) має в основі мостову схему

Уїтстона (рис. 1.2), яка включає набір опорів  $R_1$ – $R_4$ , нуль-індикатор  $A$  і генератор.

Принцип вимірювань полягає у наступному. Припустимо, що струм від генератора надходить у точку  $a$ , звідки розподіляється по двом гілкам  $abc$  і  $adc$  і через точку  $c$  повертається до генератора. Значення опорів відрізків  $ab$ ,  $bc$ ,  $ad$  і  $dc$  дорівнюють відповідно  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  і  $R_4$ . Умовою відсутності струму на шкалі детектору струму  $A$  (мікроамперметр або осцилограф) є однакові значення падіння напруги на плечах  $ab$  і  $ad$ ,  $bc$  і  $dc$ , тобто  $I_1 \cdot R_1 = I_3 R_3$ ,  $I_2 \cdot R_2 = I_4 \cdot R_4$ . Якщо між точками  $b$  і  $d$  відсутня різниця потенціалів, то  $I_1 = I_2$ ,  $I_3 = I_4$  і умова балансу мосту (відсутність струму у гілці  $bd$ ):

$$\frac{I_1 R_1}{I_2 R_2} = \frac{I_3 R_3}{I_4 R_4} \text{ або } \frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}. \quad (1.10)$$

Заміна еталонного опору  $R_1$  коміркою з розчином електроліту і опором  $R_x$ , а  $R_2$  – набором еталонних резисторів, дозволяє розрахувати  $R_x$ :

$$R_x = R_2 \frac{R_3}{R_4}, \quad (1.11)$$

за умови, що опори  $R_3$  і  $R_4$  є одного порядку з  $R_x$ .

Вимірювання електропровідності електролітів проводять у спеціальних комірках з вмонтованою парою електродів. Комірки, залежно від природи електроліту, виготовляють з хімічно стійкого скла, кварцу або полімерних матеріалів. Електроди виготовляють з платини, яку додатково платинують гальванічним способом, що значно збільшує площу електродів. Це знижує густину струму на них і в значній мірі усуває вплив поляризації на результати вимірювань. Відстань між електродами і їх розміри вибирають залежно від інтервалу значень опору розчину: чим вищий опір, тим більша повинна бути площа електродів комірки і менша відстань між ними. Для визначення питомої електропровідності використовують рівняння:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}, \quad (1.12)$$

у якому  $R$  – експериментальне значення опору розчину. Оскільки значення  $l$  і  $S$  для кожної комірки постійні, то можна записати:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (1.13)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності (константа комірки),  $\text{см}^{-1}$ . Константа комірки залежить від площі електродів і відстані між ними, форми комірки, об'єму розчину. Безпосереднє визначення константи комірки неможливе і її визначають, використовуючи розчини KCl з відомими значеннями  $\chi$ .

Визначення електропровідності проводять з точністю до 0,01 % за умов регулювання температури на рівні  $\pm 0,005$  °C, виключення поляризації електродів, ретельного проведення вимірювань.

### **Запитання для самоконтролю:**

1. Питома і еквівалентна електропровідність.
2. Залежність електропровідності від концентрації електроліту.
3. Поясніть, чому еквівалентна електропровідність розчинів електролітів зростає при збільшенні ступеня їх розведення.
4. Електрофоретичний і релаксаційний ефект.
5. Чому температура обумовлює підвищення електропровідності електролітів?
6. Вплив діелектричної сталої на електропровідність.
7. Вимірювання електропровідності за схемою з мостом Уїтстона.
8. Постійна комірки.
9. Умови точного визначення електропровідності.
10. Закон Кольрауша.

## 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### 2.1. Завдання до практичної роботи

*Завдання 1. Визначення константи комірки і електропровідності води*

Визначення константи комірки проводять, використовуючи розчини КСІ з відомими значеннями питомої електропровідності. Для цього вимірюють опір  $R$  комірки, заповненої стандартним розчином КСІ, і за рівнянням (1.13) розраховують константу  $K$ . Одержане значення константи  $K$  дозволяє розрахувати питому електропровідність будь-якого іншого електроліту за величиною його опору. Для точного визначення  $\chi$  електролітів з малою концентрацією необхідно враховувати власну електропровідність води. Наприклад, значення  $\chi(\text{H}_2\text{O})$  ретельно очищеної води, яка зберігається у кварцовому або срібному посуді без доступу повітря, складає  $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Електропровідність дистильованої води, яка містить розчинений  $\text{CO}_2$  і продукти розчинення скла, складає  $\approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Для точного визначення електропровідності дуже розбавлених електролітів необхідно з експериментального значення  $\chi_{\text{екп}}$  відняти  $\chi_w$ :

$$\chi = \chi_{\text{екп}} - \chi(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.1)$$

#### Експериментальна частина

*Визначення сталої комірки.* У мірній колбі об'ємом 50 мл готують 0,04 М розчин КСІ. Комірку, яка під час зберігання повинна бути заповнена дистильованою водою, ретельно миють, 2–3 рази ополіскують, а потім заповнюють 0,04 М розчином КСІ і витримують 25–30 хв у термостаті при заданій температурі. Електроди комірки підключають до схеми і проводять вимірювання опору. Потім визначають опір 0,02 та 0,01 М розчинів КСІ. Для цього піпеткою відбирають 25 мл 0,04 М розчину КСІ, виливають його у мірну колбу об'ємом 50 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Миють комірку, 2–3 рази ополіскують і наповнюють її 0,02 М КСІ до того ж рівня та після витримки у термостаті вимірюють опір. Аналогічно визначають опір 0,01 М розчину КСІ. Використовуючи значення питомої елект-

ропровідності розчинів КСІ (табл. 2.1), розраховують константу  $K$  за формулою (1.13). Для подальших розрахунків використовують середнє арифметичне значення  $K$ .

Таблиця 2.1 – Питома електропровідність розчинів КСІ,  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$

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

*Визначення електропровідності води.* Для визначення електропровідності води комірку ретельно миють дистильованою водою. Заповнену комірку розміщують у термостаті і після витримки протягом 25–30 хв, визначають опір. Проводять декілька вимірювань, кожного разу замінюючи воду у комірці. Якщо одержані величини співпадають з точністю 5–10 %, розрахунки проводять за усередненими даними.

**Необхідне обладнання і матеріали:**

- 1) кондуктометр;
- 2) комірка з платиновими електродами;
- 3) термостат;
- 4) набір мірного посуду;
- 5) КСІ кваліфікації "х.ч." або "ч.д.а."

**Завдання 2. Визначення граничної еквівалентної електропровідності сильних електролітів**

Еквівалентна електропровідність сильних електролітів при зростанні концентрації зменшується і для 1–1 валентного електроліту може бути розрахована за рівнянням Онзагера:

$$\lambda_c = \lambda_0 - (A + B \cdot \lambda_0) \sqrt{c}, \quad (2.2)$$

де  $A$  і  $B$  – емпіричні коефіцієнти.

Оскільки для даного електроліту  $\lambda_0$  є постійною величиною, рівняння (2.2) встановлює пропорційний зв'язок між електропровідністю і квадратним коренем концентрації:

$$\lambda_c = \lambda_0 - a \sqrt{c}, \quad (2.3)$$

у якому постійна  $a$  залежить від діелектричної сталої розчинника, температури і в'язкості розчину.

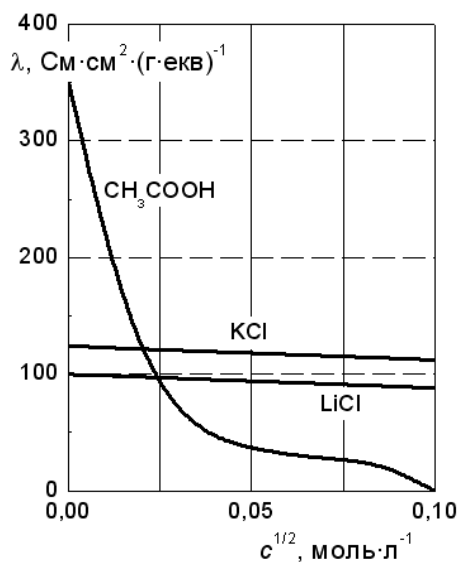


Рис. 2.1. Залежність еквівалентної електропровідності  $\lambda$  від  $\sqrt{c}$  для сильних ( $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ) і слабого ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) електролітів

Визначення граничної еквівалентної електропровідності  $\lambda_0$  сильних електролітів проводять методом екстраполяції, оскільки  $\lambda_c$  має лінійну за-

лежність від  $\sqrt{c}$  (рис. 2.1). Одержану пряму екстраполують на нульове значення концентрації; величина відрізка, який буде відсікатися на осі ординат, дає значення  $\lambda_0$ .

Граничну електропровідність слабких електролітів визначають за законом Кольрауша. Наприклад, для оцтової кислоти можна записати:

$$\lambda_0(\text{HAc}) = \lambda_0(\text{H}^+) + \lambda_0(\text{Ac}^-) = \lambda_0(\text{HCl}) + \lambda_0(\text{NaAc}) - \lambda_0(\text{NaCl}). \quad (2.4)$$

У правій частині рівняння (2.4) знаходяться величини  $\lambda_0$  сильних електролітів, які можуть бути легко розраховані.

### **Експериментальна частина**

Для визначення граничної електропровідності методом послідовного розбавлення готують 4–5 розчинів сильного електроліту з концентрацією від 0,1 до 0,001 М. При цьому приймають до уваги, що, починаючи з концентрації на рівні 0,01 М, у експериментальні дані вносять поправку на електропровідність води. Результати вимірювань питомої електропровідності використовують для розрахунку еквівалентної електропровідності за рівнянням (1.4). Потім будують залежність  $\lambda_c = f(\sqrt{c})$  і визначають  $\lambda_0$ .

### **Необхідне обладнання і матеріали:**

- 1) кондуктометр;
- 2) комірка з платиновими електродами;
- 3) термостат;
- 4) набір мірного посуду;
- 5) реактиви кваліфікації "ч.д.а." або "х.ч."

### **Завдання 3. Визначення константи дисоціації слабого електроліту**

Електропровідність розчинів слабких електролітів дає можливість розрахувати константу електролітичної дисоціації  $K_d$ , яка пов'язана зі ступенем дисоціації (для бінарного електроліту) співвідношенням:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}. \quad (2.5)$$

Рівняння (2.5) – закон розведення Оствальда і його перевірку можна провести для слабких електролітів. Підстановка значення ступеню дисоціації з (1.6), яке пов'язує цю її з еквівалентною електропровідністю, дає:

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{(\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda_c))}. \quad (2.6)$$

Рішення (2.6) відносно  $\lambda_c c$ :

$$\lambda_c c = K_d \lambda_0^2 \frac{1}{\lambda_c} - K_d \lambda_0, \quad (2.7)$$

у якому добуток  $\lambda_c c$  є лінійною функцією  $\frac{1}{\lambda_c}$ :

$$\lambda_c c = a \frac{1}{\lambda_c} + b, \quad (2.8)$$

де  $a = K_d \lambda_0^2$  і  $b = -K_d \lambda_0$ . Якщо  $K_d$  не залежить від концентрації (розведення) розчину, графік, побудований у координатах  $\lambda_c c = f\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)$  повинен мати лінійну форму.

### Експериментальна частина

У мірній колбі об'ємом 50 мл готують 0,01 М розчин слабого електроліту (наприклад, бензойної або оцтової кислоти). Комірку споліскують, потім заповнюють розчином і вимірюють опір як описано у завд. 1. Потім розчин бензойної кислоти розбавляють вдвічі, знову проводять вимірювання і розраховують еквівалентну електропровідність та ступінь дисоціації електроліту. Значення  $\lambda_0$  беруть з табличних даних (табл. 1.1). Константу дисоціації електроліту розраховують за рівнянням (1.6). Для визначення  $K_d$  проводять вимірювання електропровідності розчинів 4–5 концентрацій.

### Необхідне обладнання і матеріали:

- 1) кондуктометр;
- 2) комірка з платиновими електродами;
- 3) термостат;



- 4) набір мірного посуду;
- 5) реактиви кваліфікації "ч.д.а." або "х.ч."

#### **Завдання 4. Перевірка закону розведення Оствальда**

Для слабких електролітів, ступінь дисоціації яких  $\alpha \ll 1$ , рівняння (2.5) можна представити у наступному вигляді:

$$K_d \approx \alpha^2 c, \quad (2.9)$$

або, після заміни  $\alpha$  відношенням електропровідностей:

$$K_d \approx \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_0}\right)^2 c. \quad (2.10)$$

Після логарифмування (2.10) має наступний вигляд:

$$\lg \lambda_c = \lg \lambda_0 \sqrt{K_d} - \frac{1}{2} \lg c, \quad (2.11)$$

згідно з яким для слабких електролітів спостерігається лінійна залежність у координатах  $\lg \lambda_c = f(\lg c)$  з кутовим коефіцієнтом 0,5.

#### **Експериментальна частина**

У мірній колбі готують 0,1 М розчин слабого електроліту (бензойної або оцтової кислоти). Шляхом розведення з нього готують розчини з концентрацією 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 М. Для порівняння проводять паралельні вимірювання, використовуючи розчини сильного електроліту (наприклад, HCl). Електропровідність вимірюють, як описано у завд. 1. Розраховують  $\lambda_c$  і будують залежності  $\lg \lambda_c = f(\lg c)$  окремо для слабого і сильного електролітів. Для слабого електроліту залежність повинна мати лінійну форму з кутовим коефіцієнтом 0,5 і відсікати на осі ординат (при  $c = 1$  і, відповідно,  $\lg c = 0$ ) відрізок, який дорівнює логарифму добутку  $\lambda_0 \sqrt{K_d}$ .

#### **Необхідне обладнання і матеріали:**

- 1) кондуктометр;
- 2) комірка з платиновими електродами;

- 3) термостат;
- 4) набір мірного посуду;
- 5) реактиви кваліфікації "ч.д.а." або "х.ч."

**Завдання 5.** *Визначення розчинності і добутку розчинності важкорозчинної солі*

Концентрацію, розчинність і добуток розчинності важкорозчинної солі можна знайти за величиною електропровідності її насиченого розчину. У насиченому розчині важкорозчинної солі концентрація іонів мала і його еквівалентна електропровідність практично співпадає з  $\lambda_0$ . Використовуючи рівняння (1.4), можна записати:

$$c = \frac{1000\chi}{\lambda_0}, \quad (2.12)$$

де  $\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$  для бінарного електроліту.

З огляду на малу електропровідність розчину, у результаті вимірювань необхідно вводити поправку на електропровідність води. Кінцеве рівняння має вигляд:

$$c = \frac{1000(\chi_{\text{р-ну}} - \chi(\text{H}_2\text{O}))}{(\lambda_0^+ + \lambda_0^-)}. \quad (2.13)$$

Якщо  $c$  – концентрація насиченого розчину солі, то добуток розчинності 1–1-валентного електроліту:

$$\text{ДР} = c^2. \quad (2.14)$$

### **Експериментальна частина**

Для проведення робіт з визначення добутку розчинності, необхідним є використання очищеної води, електропровідність якої не повинна перевищувати  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Воду необхідно зберігати у ємностях з кварцу або скла "пірекс" і перед використанням нагрівати для видалення  $\text{CO}_2$ . Електропровідність визначають, використовуючи герметичну комірку, через

яку перед вимірюваннями пропускають інертний газ для попередження поглинання  $\text{CO}_2$  з повітря. Потім у комірку наливають розчин солі (наприклад,  $\text{AgCl}$ ) і вимірюють електропровідність. Проводять 2–3 паралельні вимірювання до одержання відтворюваних результатів і беруть середнє арифметичне значення. Добуток розчинності розраховують за формулами (2.13–2.14).

**Необхідне обладнання і матеріали:**

- 1) кондуктометр;
- 2) комірка з платиновими електродами;
- 3) термостат;
- 4) набір мірного посуду;
- 5) важкорозчинна сіль кваліфікації "х.ч."

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Электроаналитические методы : теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. проф. В. Н. Майстренко. – М. : Бинум, Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.

2. Кириллов В. В. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа : учеб. пособие / В.В. Кириллов, К.Д. Добрышин. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – 162 с.

3. Жерин И. И. Основы электрохимических методов анализа : учебное пособие. Часть 1 / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина, А. Н. Страшко [и др.]. – Томск : изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 101 с.

## ЗМІСТ

Вступ .....	3
<b>1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ</b> .....	3
<b>1.1.</b> Основні визначення .....	3
<b>1.2.</b> Визначення електропровідності .....	8
Запитання для самоконтролю .....	11
<b>2. Практична частина</b> .....	12
<b>2.1.</b> Завдання до практичної роботи.....	13
<i>Завдання 1.</i> Визначення константи комірки і електропровідності води.....	13
<i>Завдання 2.</i> Визначення граничної еквівалентної електропровідності сильних електролітів.....	15
<i>Завдання 3.</i> Визначення константи дисоціації слабкого електроліту.....	17
<i>Завдання 4.</i> Перевірка закону розведення Оствальда.....	18
<i>Завдання 5.</i> Визначення розчинності і добутку розчинності важкорозчинної солі.....	19
Список літератури .....	21

Навчальне видання  
**Методичні вказівки**  
до лабораторної роботи за темою  
**«Визначення електропровідності розчинів електролітів»**  
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічні технології  
рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі»  
денної та заочної форм навчання

Укладачі ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович  
СМІРНОВА Ольга Леонідівна

У авторській редакції

Роботу до видання рекомендував  
Відповідальний за випуск

проф. Пітак Я.М.  
проф. Байрачний Б.І.

План 2019 р., поз. 287

Підп. до друку 12.06.2020. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір офісний. Riso-друк.  
Гарнітура Таймс. Наклад 50 прим. Зам. № 4.

Видавничий центр НТУ «ХП»  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.  
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2

---

Видавничий центр «МОДЕЛІСТ».  
(ФО-П Миронов М.В., свідоцтво про державну реєстрацію ВО4 № 022953)  
м. Харків, вул. Мистецтв, 3, літер Б-1  
Тел.: (057)717-03-54  
**[www.modelist.in.ua](http://www.modelist.in.ua)**