

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**



***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, С.Ю. Васильев,
А.В. Леванов, Л.А. Монякина, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии
*Электропроводность растворов электролитов***

МОСКВА 2016

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**

***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, С.Ю. Васильев,
А.В. Леванов, Л.А. Монякина, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии
*Электропроводность растворов электролитов***

Методическая разработка для студентов,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

МОСКВА 2016

СОДЕРЖАНИЕ

I. Теоретическое введение	4
1. Электропроводность растворов электролитов	4
2. Основы кондуктометрического метода анализа	8
3. Принцип действия кондуктометра	12
4. Кондуктометрическая ячейка	14
II. Экспериментальная часть	15
Задача 1. Определение константы ячейки (калибровка кондуктометра)	16
Задача 2. Определение константы диссоциации слабой кислоты по закону Оствальда	17
Задача 3. Определение константы диссоциации уксусной кислоты по линейной зависимости $\frac{1}{\lambda}$ от λ_C	18
Задача 4. Кондуктометрическое титрование	20
Задача 5. Определение растворимости малорастворимой соли	21
Литература	23
Приложение	24

І. Теоретическое введение

1. Электропроводность растворов электролитов

Кондуктометрия (от англ. *conductivity* – электропроводность и греч. *metréō* – измеряю) – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов. В основе кондуктометрического метода лежит зависимость электропроводности растворов электролитов от их концентрации.

Электропроводность растворов электролитов обусловлена диссоциацией растворённого вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего электрического поля. Ионы в растворах электролитов под действием внешнего электрического поля направлены перемещаются вдоль него и создают электрический ток. Участие в электрической проводимости раствора принимают и катионы, и анионы, но перемещаются они в противоположных направлениях. Движущиеся ионы в электрическом поле испытывают тормозящее действие и со стороны молекул растворителя, и со стороны противоположно заряженных ионов (электрофоретический и релаксационный эффекты). В результате этого раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока. Электропроводность – это величина, обратная сопротивлению. Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или сименс (См).

Растворы электролитов, являясь проводниками II-го рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I-го рода, сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

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

где ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{м}$). Удельное сопротивление равно сопротивлению 1 м^3 раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 м^2 , отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м . В системе СГС вместо м используется см .

Удельная электропроводность κ (греч. «каппа») является одной из основных характеристик раствора электролита. Эта величина обратна удельному сопротивлению. Соответственно,

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

Таким образом, удельная электропроводность – это электропроводность слоя электролита, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром длиной 1 м. Единицей измерения κ в СИ является $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (в СГС – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Удельная электропроводность зависит, главным образом, от природы электролита, его концентрации, а также от температуры. С ростом температуры электропроводность растворов увеличивается. Это связано с уменьшением степени сольватации ионов и уменьшением вязкости растворителя.

Зависимость удельной электропроводности κ от концентрации схематически показана на рис. 1. При увеличении концентрации и сильных, и слабых электролитов увеличивается количество носителей зарядов (ионов). В разбавленных растворах это приводит к практически линейному росту удельной электропроводности с концентрацией. Однако, в растворах слабых электролитов, где степень диссоциации $\alpha \ll 1$, число ионов и, следовательно, κ увеличивается медленнее. При дальнейшем росте концентрации электролитов, благодаря усиливающемуся действию электрофоретического и релаксационного эффектов, увеличение электропроводности замедляется, а затем она начинает снижаться. Кроме того, для слабых электролитов наличие максимума на кривой (рис. 1) обусловлено тем, что с ростом

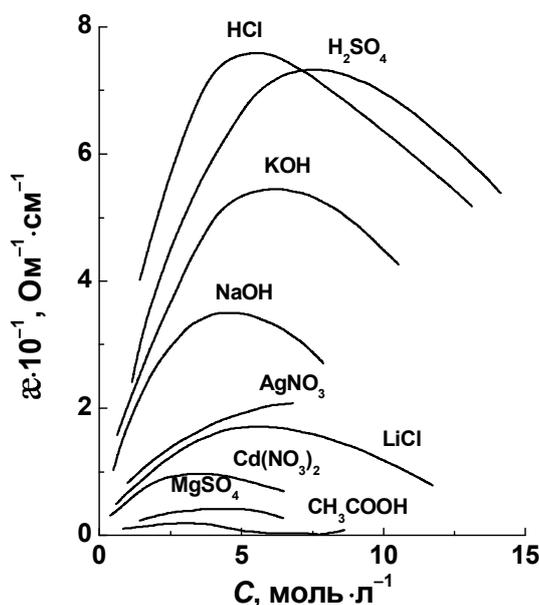


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации.

концентрации уменьшается степень диссоциации и при достижении определённой концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Следует отметить, что в аналитической практике используют область концентраций растворов электролитов, отвечающую линейному участку зависимости $\kappa(C)$.

Таким образом, удельная электропроводность раствора является функцией концентрации ионов электролита. Очевидно, что в одинаковых объёмах растворов разной концентрации содержится различное количество носителей. Это обстоятельство затрудняет сопоставление свойств растворов. С учётом этого в электрохимии удельную электропроводность часто нормируют на число носителей, выражая концентрацию в моль-эквивалентах вещества, содержащегося в 1 м³ раствора электролита. Эту величину называют эквивалентной электропроводностью λ . Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_n} = \frac{\kappa}{|z_-|v_-C} = \frac{\kappa}{z_+v_+C},$$

где C_n – нормальная концентрация раствора (нормальность) в моль-экв·м⁻³, C – молярная концентрация в моль·м⁻³, z_- и z_+ – соответственно зарядовые числа аниона и катиона, на которые диссоциирует электролит, v_- и v_+ – число анионов и катионов, образующихся при диссоциации. Другими словами, эквивалентная электропроводность численно равна электропроводности такого объёма раствора, который содержит 1 моль-экв электролита и находится между двумя параллельными электродами с расстоянием между ними в 1 м. Размерность эквивалентной электропроводности в СИ – См·м²·моль-экв⁻¹ (в СГС – Ом⁻¹·см²·моль-экв⁻¹). Поскольку на практике часто используют молярные концентрации растворов (в моль·м⁻³), то кроме эквивалентной электропроводности используют и *молярную электропроводность* $\lambda_m = \frac{\kappa}{C}$, См·м²·моль⁻¹. Для растворов 1,1-валентных электролитов λ и λ_m совпадают.

Таким образом, удельная электропроводность – это проводимость постоянного объёма раствора электролита, а эквивалентная электропроводность – это

проводимость переменного объёма раствора, содержащего постоянное количество ионов. Эквивалентная электропроводность позволяет выделить эффекты ион-ионного взаимодействия. В частности, для сильных электролитов зависимость λ от концентрации обусловлена только ион-ионными взаимодействиями.

Рассмотрим, как эквивалентная электропроводность зависит от концентрации электролита (рис. 2). Видно, что как для сильных, так и для слабых электролитов наблюдается уменьшение эквивалентной электропроводности с ростом концентрации раствора электролита. Для сильных электролитов, которые полностью диссоциируют на ионы, эквивалентная электропроводность зависит только от скорости движения ионов. Эта величина благодаря электрофоретическому и релаксационному торможению уменьшается с ростом концентрации. Соответственно, с разбавлением растворов скорость движения ионов возрастает, и это приводит к росту эквивалентной электропроводности. У слабых электролитов форма концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности определяется, в первую очередь, изменением степени диссоциации электролитов.

При бесконечном разведении (идеальный раствор) эквивалентная электропроводность растворов электролитов стремится к предельному значению λ^0 (рис. 3). Согласно закону Кольрауша как для сильных, так и для слабых электролитов при

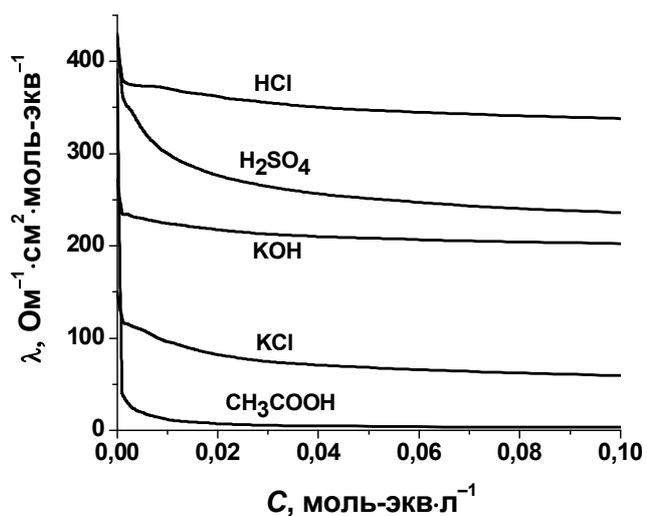


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации.

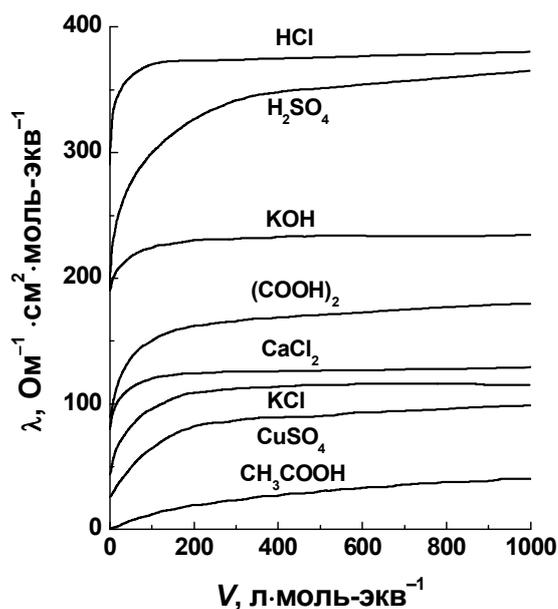


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения.

бесконечном разведении соблюдается аддитивность проводимостей (подвижностей) ионов растворов электролитов. Таким образом, для бинарного электролита предельная электропроводность λ^0 равна алгебраической сумме предельных подвижностей аниона и катиона:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Значения предельных подвижностей λ_+^0 и λ_-^0 являются важными характеристиками ионов. Они приведены в соответствующих таблицах. Следует отметить, что эти величины для подавляющего числа ионов близки друг другу по порядку величины. Аномально высокая подвижность H^+ и OH^- в водных растворах объясняется спецификой механизма их движения (эстафетная проводимость).

2. Основы кондуктометрического метода анализа

Кондуктометрия стала одним из первых инструментальных методов исследования состава и свойств растворов электролита. Кондуктометрический анализ проводят с помощью специальных приборов – кондуктометров, измеряющих сопротивление растворов. По величине сопротивления определяют обратную ему величину – электропроводность. По значениям электропроводности можно вычислить:

- константу диссоциации слабых электролитов, их степень диссоциации;
- произведение растворимости малорастворимых соединений;
- константу нестойкости комплексных соединений;
- ионные подвижности;
- рН растворов кислот и оснований.

Электролитическая диссоциация есть процесс распада молекул на ионы. Рассмотрим равновесие диссоциации слабого бинарного электролита, дающего при диссоциации один катион и один анион, например, слабой кислоты: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$.

Если степень диссоциации кислоты $\alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} = \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$, то $C_{\text{H}^+} = C_{\text{A}^-} = \frac{\alpha}{V}$ и

$C_{\text{HA}} = \frac{1-\alpha}{V}$, где $V = \frac{1}{C_{\text{HA}}}$ – разведение раствора. Тогда концентрационная

константа диссоциации

$$K_C = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_{\text{HA}}}{1-\alpha}. \quad (1)$$

Это выражение называют **законом разведения В.Ф. Оствальда**.

Очевидно, что чем больше K_C , тем при данной концентрации выше степень диссоциации. Таким образом, величина K_C может служить мерой силы электролита. Сильными считаются электролиты, константа диссоциации которых превышает 1, электролиты средней силы имеют константу диссоциации от 10^{-4} до 1, слабые – менее 10^{-4} . Как любая константа равновесия, константа диссоциации зависит от температуры, поэтому сила электролита изменяется при изменении температуры.

Закон разведения Оствальда позволяет определять константу диссоциации слабого электролита по величине его степени диссоциации α при данной концентрации. При неполной диссоциации электролита $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$. Это выражение называется

соотношением С.А. Аррениуса (1859-1927), который получил его, считая, что все отличия λ от λ^0 обусловлены только неполной диссоциацией электролита. Подставив его в выражение (1), получим:

$$K_C = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}. \quad (2)$$

Это уравнение, как и уравнение (1), называют **законом разведения Оствальда**. Если определить λ для растворов электролита различной концентрации, то можно найти λ^0 и K_C . Для этого выражение (2) преобразуют в одну из линейных форм:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{K_C (\lambda^0)^2} \lambda C \quad (3)$$

или

$$\lambda C = -K_C \lambda^0 + \frac{K_C (\lambda^0)^2}{\lambda}. \quad (4)$$

Построив графики зависимости $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda C)$ или $\lambda C = f\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, получают прямые, из наклона которых и из отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, рассчитывают λ° и K_C . Однако определение λ° путём экстраполяции зависимостей (3) и (4) является очень неточным. Поэтому при расчётах K_C используют значения λ° , найденные как суммы предельных подвижностей λ_{+}° и λ_{-}° катиона и аниона, на которые диссоциирует исследуемый электролит.

Одним из недостатков метода кондуктометрии является его низкая селективность, поскольку электропроводность – величина аддитивная, обусловленная присутствием всех ионов. Следовательно, метод чувствителен к присутствию примесей постороннего электролита. Однако достоинств у этого метода больше, чем недостатков. К преимуществам метода следует отнести высокую чувствительность, простоту методики, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, автоматизацию и быстроту проведения анализов. Этот метод нашел применение во многих отраслях промышленности. Он используется для непрерывного контроля качества пищевых продуктов, для определения влажности различных материалов, для определения общего солевого состава воды.

Широкими аналитическими возможностями обладает метод кондуктометрического титрования, в процессе которого измеряют электропроводность раствора после добавления определённых порций реагента.

Рассмотрим этот метод применительно к кислотно-основному титрованию. При титровании кислот и оснований разной силы кривые кондуктометрического титрования (зависимость удельной электропроводности титруемого раствора от объёма добавленного титранта) имеют свои особенности.

Пусть к раствору сильной кислоты (HCl) добавляют сильное основание (NaOH) (рис. 4). Удельная электропроводность раствора аддитивно складывается из электрических проводимостей имеющихся в нём ионов. До прибавления щёлочи она обусловлена подвижностями ионов H^{+} и Cl^{-} . Поскольку HCl – сильный электролит, то ионы H^{+} присутствуют в растворе в значительном количестве. Они обладают аномально высокой подвижностью, поэтому удельная электропроводность раствора кислоты будет достаточно высока. По мере прибавления NaOH ионы H^{+} связыва-

ются в молекулы мало диссоциированного соединения – воды: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Электрическая проводимость вследствие этого падает. Вместо H^+ в растворе появляются менее подвижные ионы Na^+ , это приводит к уменьшению электропроводности раствора. Концентрация ионов Cl^- и обусловленная ими электрическая проводимость не изменяются в процессе титрования (при условии, что разбавлением раствора, вызванным добавлением раствора щёлочи, можно пренебречь). Уменьшение электропроводности раствора продолжается до точки эквивалентности, в которой она достигает минимального значения, обусловленного практически только ионами Na^+ и Cl^- . После достижения точки эквивалентности электрическая проводимость растёт за счёт увеличения общей концентрации электролита, причём прямая круто поднимается вверх вследствие высокой подвижности иона OH^- . Однако наклон этой ветви несколько меньше, чем наклон первой ветви кривой титрования, т.к. подвижность иона OH^- меньше подвижности иона H^+ . Зависимость удельной электропроводности раствора от объёма добавляемого реагента (с той точностью, с которой можно пренебречь разбавлением раствора и считать подвижности ионов постоянными), выражается прямыми линиями. Это позволяет найти точку эквивалентности как точку излома на кривой кондуктометрического титрования, т.е. как пересечение нисходящей и восходящей линий зависимости $\kappa = f(V)$. (Для того чтобы разбавлением раствора можно было пренебречь, титровать следует значительно более концентрированным раствором щёлочи, чем титруемый раствор кислоты.)

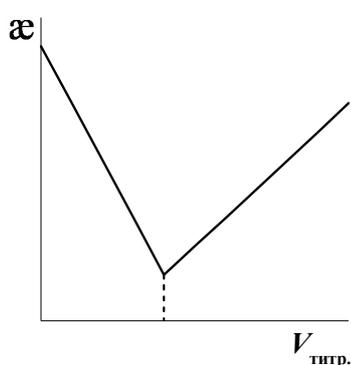


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием.

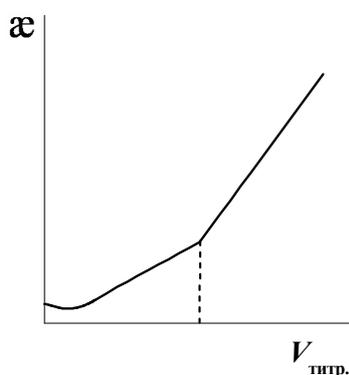


Рис. 5. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием.

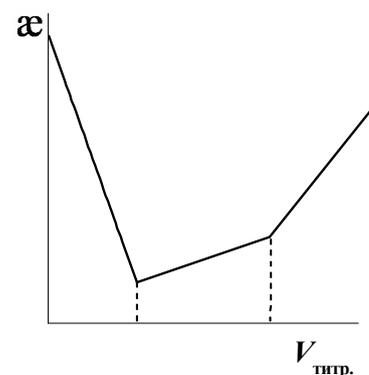


Рис. 6. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

При титровании слабой кислоты (например, CH_3COOH) сильным основанием (NaOH) (рис. 5) удельная электропроводность сначала слабо уменьшается, поскольку исчезает то небольшое количество ионов H^+ , которое образовалось при диссоциации слабой кислоты. Дальнейшее добавление NaOH приводит к образованию ацетата натрия. Небольшой минимум в начале кривой титрования объясняется некоторым подавлением и без того малой диссоциации уксусной кислоты вследствие появления анионов CH_3COO^- из соли CH_3COONa . По достижении точки эквивалентности появляются подвижные ионы OH^- , поэтому кривая титрования круто идёт вверх. При титровании слабой кислоты изменение электропроводности осложняется гидролизом соли CH_3COONa . Вследствие этого влияние ионов OH^- сказывается уже до точки эквивалентности и проявляется в отклонении от линейного хода кривой возле неё. Точка эквивалентности определяется экстраполяцией линейных участков, но в этом случае для достижения той же точности, что и в предыдущем случае, требуется несколько большее число точек на линейных участках кривой титрования.

При титровании смеси сильной и слабой кислот (рис. 6) сначала нейтрализуется сильная кислота и только после этого начинает титроваться слабая кислота.

В зависимости от природы протекающей реакции изменение электропроводности при титровании и характер кривых титрования могут быть различными. Однако все кривые кондуктометрического титрования имеют излом в точке эквивалентности.

3. Принцип действия кондуктометра

Определение электропроводности опытным путём сводится к измерению сопротивления исследуемого раствора. Следует отметить, что пропускание постоянного тока через раствор электролита вызывает протекание химических реакций (электролиз), которые приводят к изменению состава раствора у электродов и к поляризации электродов (появлению дополнительного скачка потенциала). Чтобы избежать этих осложнений, сопротивление растворов электролитов измеряют при наложении переменного напряжения малой амплитуды. Вклад поляризации электродов дополнительно снижают, увеличивая их площадь поверхности платинированием электродов. Метод измерения электропроводности с использованием переменного

тока был впервые применен Кольраушем и носит его имя. Принципиальная схема прибора Кольрауша приведена на рис. 7.

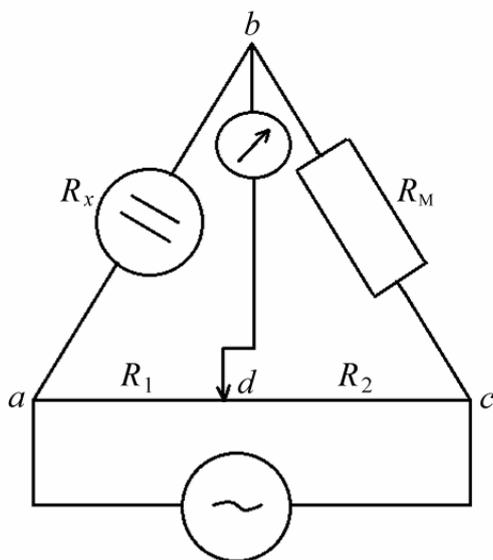


Рис. 7. Схема прибора Кольрауша для измерения электропроводности растворов.

Электрохимическая ячейка представляет собой сосуд с раствором электролита, в который погружены два электрода с жёстко заданной геометрией. Этот сосуд образует одно плечо моста с сопротивлением R_x . Постоянное сопротивление R_M магазина сопротивлений образует другое плечо моста. Калиброванная проволока ac с движком d (реохорд) образует третье (R_1) и четвёртое (R_2) плечи моста. Мост находится в равновесии (ток в проводнике bd отсутствует) при выполнении равенства $\frac{R_x}{R_M} = \frac{R_1}{R_2}$. Тогда $R_x = R_M \cdot \frac{R_1}{R_2}$. Неизвестную удельную электропроводность

находят как $\kappa = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{l}{S}$.

В современных кондуктометрах результаты измерений могут быть представлены как в единицах сопротивлений, так и в единицах проводимости. В них обеспечивается автоматическое приведение результатов измерений к требуемой температуре, цифровая форма индикации, автоматическое переключение диапазонов измерений.

4. Кондуктометрическая ячейка

В кондуктометрии используют электрохимические ячейки с жёстко закреплёнными в них электродами или с погружными электродами. В качестве материала для электродов обычно применяют максимально инертные материалы: платинированную платину, нержавеющую сталь или графит. Экспериментально определяемая величина сопротивления раствора зависит от многих факторов: от геометрии измерительной ячейки, размера электродов, их формы, расстояния между ними и т.д. Поэтому связь между удельной электропроводностью раствора κ и измеряемым сопротивлением выражают посредством коэффициента $K_{\text{яч}}$, называемого константой ячейки. Эта очень важная для любой кондуктометрической ячейки характеристика соответствует отношению расстояния между электродами к площади их поверхности (см. выше) и определяется экспериментально. Её находят путём измерения сопротивления ячейки, заполненной стандартным раствором KCl, удельная электропроводность которого табулирована в широкой области температур и концентраций.

Поскольку $\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot K_{\text{яч}}$, то

$$K_{\text{яч}} = \frac{l}{S} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}. \quad (5)$$

Эта величина имеет размерность м^{-1} . В современных кондуктометрах функция настройки постоянной ячейки позволяет как калибровать их по стандартному раствору, так и указывать значение постоянной ячейки вручную.

Электропроводность растворов электролитов существенно зависит от температуры, поэтому необходимым условием получения надёжных результатов является проведение измерений при постоянной температуре. С этой целью в настоящей работе для поддержания и контроля температуры используется термостат с электронным управлением. После помещения ячейки в термостат или добавления раствора в термостатированную ячейку необходимо дождаться, чтобы раствор в ячейке приобрел температуру термостата. Об этом свидетельствует неизменность показаний кондуктометра.

II. Экспериментальная часть

Экспериментальные задачи, описанные в настоящем пособии, выполняются на цифровом кондуктометре «NOVA» (рис. 8) с электрохимической ячейкой в виде погружного двухэлектродного кондуктометрического датчика *1*. Датчик имеет пластиковый корпус цилиндрической формы, в котором сделана сквозная прорезь, с размещёнными внутри электродами. Датчик помещают в исследуемый раствор, налитый в стеклянный стаканчик. Такой датчик даёт возможность как измерять электропроводность, так и перемешивать раствор. Перемешивание надо осуществлять осторожно, не задевая электродами стенок сосуда.



Рис. 8. Цифровой кондуктометр с погружным двухэлектродным кондуктометрическим датчиком *1*.

После включения прибора на экране кондуктометра в основном рабочем режиме отображается удельная проводимость или удельное сопротивление раствора с указанием размерности. При отсутствии индикации размерности она соответствует размерности удельного сопротивления в Ом·см. Переход между режимами проводимость / сопротивление осуществляется кратковременным нажатием любой из

клавиш со стрелочками «вверх» / «вниз»:  / . При длительном нажатии этих клавиш прибор переходит в режим определения минерализации растворов, который в настоящей работе не используется. Данная модель кондуктометра не оснащена датчиком температуры, поэтому реальная температура раствора должна задаваться вручную. Для задания температуры раствора нажмите клавишу «Setting». На экране будет отображаться только текущее значение температуры. Повторное нажатие клавиши «Setting» переведёт прибор в режим редактирования отобра-

жаемой величины. После этого стрелочками может быть установлено требуемое значение. Стрелки «вверх»/«вниз» изменяют текущий разряд числа. Стрелки «вправо»/«влево» позволяют перемещаться между разрядами. После редактирования нажмите клавишу «Save», чтобы сохранить введённое значение в памяти прибора, и клавишу «Return», чтобы вернуться в режим измерений.

Задача 1. Определение константы ячейки (калибровка кондуктометра)

Промойте электрохимическую ячейку дистиллированной водой, а затем используемым раствором KCl. После этого налейте в стаканчик такой объём раствора KCl (~25 мл), чтобы он полностью покрывал прорезь на нижней части кондуктометрического датчика. Датчик необходимо погрузить в раствор так, чтобы внутри него не оставалось пузырьков воздуха, особенно вблизи электродов. Для удаления пузырьков воздуха можно аккуратно, не касаясь стенок стаканчика, помешать раствор датчиком. Стаканчик с датчиком поместите в термостат, поддерживающий температуру 25°C. До проведения измерений необходимо в кондуктометре установить константу ячейки равную 1.000. Для этого нажмите клавишу «Setting», прибор отобразит установленную вручную температуру раствора. Нажмите стрелку «вверх». На экране появится текущий калибровочный коэффициент. Переведите прибор в режим редактирования повторным нажатием «Setting» и установите значение 1.000 соответствующими стрелочками. Завершите процесс редактирования нажатием клавиш «Save» и «Return». Переведите прибор в режим измерения сопротивления и дождитесь стабилизации температуры раствора. В процессе ожидания несколько раз аккуратно, не касаясь стенок стаканчика, помешайте датчиком в растворе. Косвенно о термическом равновесии свидетельствует неизменность показаний прибора. С помощью полученного значения сопротивления R и табличного значения удельной электропроводности κ_{KCl} рассчитайте константу ячейки $K_{\text{яч}}$. Для определения константы ячейки измеряют сопротивление стандартного раствора 0.1 М раствора KCl при 25°C (R_{KCl}). Известно, что при этих условиях удельная электропроводность раствора KCl $\kappa_{\text{KCl}} = 0.01288 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Константу ячейки рассчитывают по формуле (5).

Установите это значение в кондуктометре вместо 1.000 описанным выше способом. Правильность калибровки прибора проконтролируйте, переведя прибор в режим отображения величины удельной электропроводности раствора. Эта величина должна быть идентична табличному значению $\kappa_{\text{KCl}} = 0.01288 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Задача 2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты по закону Оствальда

Измерение электропроводности раствора слабой кислоты проводится в электрохимической ячейке с известной постоянной ячейки $K_{\text{яч}}$, которая определена в задаче 1.

Получите у сотрудника практикума растворы уксусной кислоты с концентрациями $1/32 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $1/16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $1/8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Работу начинайте с самой низкой концентрации и далее по возрастающей. Сначала промойте стаканчик и кондуктометрический датчик дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. В стаканчик налейте такой объём раствора, чтобы он покрыл прорезь на нижней части кондуктометрического датчика (~25 мл). Аккуратно помешивая раствор датчиком, не касаясь стенок стаканчика, удалите из межэлектродного пространства возможные пузырьки воздуха и поместите стаканчик с датчиком в термостат с температурой 25°C . Дождитесь установления термического равновесия (судить об этом можно по неизменности показаний кондуктометра) и запишите показания кондуктометра в режиме измерения удельной электропроводности. Аккуратно датчиком перемешайте раствор и повторите измерения (всего 2-3 раза). Затем перейдите к следующему раствору и повторите измерения. Результаты представьте в табл. 1.

Рассчитайте эквивалентную (молярную) электропроводность кислоты, а также её степень диссоциации при данной концентрации по соотношению Аррениуса, используя справочные значения предельных подвижностей катиона и аниона уксусной кислоты при 25°C : $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349.81 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = 40.90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Концентрационную константу диссоциации K_C определите по уравнению (1). Рассчитайте среднее значение константы диссоциации.

Таблица 1. Определение электропроводности, степени и константы диссоциации CH_3COOH .

C , моль·л ⁻¹	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}$, Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$	$K_C = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$
1/32				
1/16				
1/8				
				$\bar{K}_C = \dots$

Задача 3. Определение константы диссоциации слабой кислоты

по линейной зависимости $\frac{1}{\lambda}$ от λC

Измерение электропроводности раствора слабой кислоты проводится в электрохимической ячейке с известной постоянной ячейки $K_{\text{яч}}$, которая определена в задаче 1.

Получите у сотрудника практикума в колбе на 100 мл определённый объём слабой кислоты известной концентрации и доведите раствор до метки дистиллированной водой. С учётом разбавления рассчитайте новую концентрацию кислоты C_0 . Промойте стаканчик с датчиком сначала дистиллированной водой, затем приготовленным раствором. В стаканчик отберите 25 мл исследуемого раствора. Удалите, аккуратно помешивая раствор датчиком, возможные пузырьки воздуха из межэлектродного пространства. Поместите ячейку в термостат при 25°C и дождитесь термического равновесия. В бюретку налейте дистиллированную воду (из носика бюретки удалите воздух, выдавливая его через поднятую вверх пипетку). Закрепите бюретку над электрохимической ячейкой. Данный вариант метода позволяет при добавлении определённых объёмов воды из бюретки в стаканчик с кислотой известной концентрации приготовить другие концентрации последовательным разбавлением. Сначала определите удельную электропроводность исходного раствора, а затем – для всех последующих разбавлений. Не забывайте

* Коэффициент 1000 переводит размерность концентрации из моль·л⁻¹ в моль·см⁻³.

тщательно перемешивать раствор и стабилизировать его температуру после добавления каждой порции воды. Данные представьте в табл. 2. Рассчитайте остальные величины в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость электропроводности слабой кислоты от концентрации.

$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	$C = \frac{25 \cdot C_0}{25 + V_{\text{H}_2\text{O}}}$, моль·л ⁻¹	κ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C_{\text{H}}}$, Ом ⁻¹ ·см ² ·моль-экв ⁻¹	$\frac{1}{\lambda}$	λC
0					
5					
10					
15					
20					
25					

Постройте график экспериментальной зависимости $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda C)$. Неидеальность растворов (отличие коэффициентов активности от единицы) и ион-ионные взаимодействия (электрофоретический и релаксационный эффекты) могут существенно искажать линейный ход этой зависимости. Наиболее сильно искажается значение λ^0 , определяемое экстраполяцией линейной зависимости на ось ординат. Используемые в настоящей работе концентрации кислот уже выходят за рамки «идеальности». Поэтому после выполнения экспериментальной работы выясните у сотрудника практикума, какая у вас была кислота. Для этой кислоты определите значение λ^0 , используя табличные значения подвижностей катиона λ_+^0 и аниона λ_-^0 . При выполнении линейной аппроксимации в Excel задайте в графе «Пересечение кривой с осью Y» значение $\frac{1}{\lambda^0}$. Из тангенса угла наклона построенной зависимости определите концентрационную константу диссоциации K_C . Сопоставьте полученную величину со справочным значением константы диссоциации исследуемой кислоты.

¹ Коэффициент 1000 переводит размерность концентрации из моль·л⁻¹ в моль·см⁻³.

Задача 4. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование проводится в электрохимической ячейке с известной постоянной ячейки $K_{\text{яч}}$, которая определена в задаче 1.

Получите у сотрудника практикума в мерной колбе на 100 мл контрольный раствор, содержащий одну кислоту или смесь двух кислот (сильной и слабой). Доведите раствор до метки дистиллированной водой. В электрохимическую ячейку пипеткой перенесите 25 мл приготовленного раствора (ячейку исследуемым раствором не ополаскивайте). Бюретку промойте и заполните щёлочью известной концентрации, предварительно удалив из носика бюретки воздух. Заполненный раствором стаканчик с датчиком поместите в термостат при 25°C, а бюретку с щёлочью закрепите над ним с помощью штатива. Раствор щёлочи добавляйте в титруемый раствор по 0.5 мл. Поскольку реакция нейтрализации идет с выделением большого количества тепла, то необходимо дожидаться стабилизации температуры раствора. После каждой порции щёлочи необходимо аккуратно, не касаясь стенок стаканчика, перемешать раствор датчиком. О термическом равновесии свидетельствует неизменность показаний кондуктометра. Результаты измерений запишите в табл. 3.

Таблица 3. Результаты кондуктометрического титрования.

Концентрация титранта $C_0(\text{NaOH}) = \dots \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Объём титранта V_{NaOH} , мл	κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
0	
...	

Постройте график зависимости удельной электропроводности раствора от объёма добавленной щёлочи. Точку эквивалентности фиксируют по излому на кривой титрования (см. рис. 4-6). Следует учесть, что при титровании смеси кислот сначала титруется сильная кислота, а затем слабая. Поэтому первый излом на кривой $\kappa = f(V)$ соответствует объёму щёлочи, затраченному на титрование сильной кислоты, а второй излом – суммарному объёму щёлочи, пошедшему на титрование сильной и слабой кислот (рис. 6).

По закону эквивалентов рассчитайте концентрации кислот в исследуемом растворе, а затем определите концентрации кислот в исходной смеси с учётом разбавления.

Задача 5. Определение растворимости малорастворимой соли

Малорастворимую соль тщательно перетрите в ступке. Насыпьте её в стаканчик на 100 мл. На плитке в термостойком стакане на 500 мл нагрейте дистиллированную воду, залейте ею соль и тщательно перемешайте с помощью магнитной мешалки с целью удаления примесей легко растворимых солей. Промывочную воду отделите декантацией. Повторите процедуру очистки три раза.

Отмытый осадок малорастворимой соли залейте дистиллированной водой комнатной температуры и перемешайте с помощью магнитной мешалки. После чего извлеките магнитную мешалку, а стаканчик поместите в термостат с температурой 25°C до полного просветления раствора. С помощью фильтровальной бумаги аккуратно удалите плёнку взвеси с поверхности раствора.

Измерение электропроводности раствора проводится в электрохимической ячейке с известной постоянной ячейки $K_{\text{яч}}$, которая определена в задаче 1. Рабочий стаканчик и датчик электропроводности тщательно отмойте от следов KCl дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности воды $\kappa(\text{H}_2\text{O})$. Измерения проводите, помещая рабочий стаканчик с датчиком в термостат с температурой 25°C. Полученное значение $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ запишите в тетрадь.

С помощью мензурки отберите 25 мл раствора в тщательно вымытый рабочий стаканчик. Аккуратно помешивая раствор датчиком, не касаясь стенок стаканчика, удалите из межэлектродного пространства возможные пузырьки воздуха и поместите стаканчик с датчиком в термостат с температурой 25°C. Дождитесь установления термического равновесия (судить об этом можно по неизменности показаний кондуктометра) и запишите показания кондуктометра в режиме измерения удельной электропроводности. Аккуратно датчиком перемешайте раствор и повторите измерения (всего 2-3 раза). Рассчитайте среднее значение $\kappa_{\text{р-ра}}$.

Т.к. электропроводность малорастворимой соли невелика, то в значение электропроводности раствора заметный вклад вносит собственная электро-

проводность воды. Поэтому из полученного значения удельной электропроводности раствора вычтите удельную электропроводность воды: $\kappa_{\text{соли}} = \kappa_{\text{р-ра}} - \kappa(\text{H}_2\text{O})$.

Рассчитайте предельную эквивалентную электропроводность Λ° по закону Кольрауша

$$\Lambda^\circ = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$$

где λ°_+ и λ°_- – предельные электропроводности (предельные подвижности) ионов, приведённые в справочнике. Раствор малорастворимой соли является близким к бесконечно разбавленному, а поэтому его эквивалентную электропроводность можно принять равной Λ° . Расчёт растворимости проведите по формуле, вытекающей из соотношения между удельной и эквивалентной электропроводностями:

$$C = \frac{\kappa_{\text{соли}}}{z_+ \nu_+ \Lambda^\circ} = \frac{\kappa_{\text{соли}}}{|z_-| \nu_- \Lambda^\circ},$$

где C – молярная концентрация в моль·м⁻³, если удельная и эквивалентная электропроводности выражены в единицах СИ. Полученную величину концентрации (растворимости) необходимо перевести в моль·л⁻¹.

Произведение растворимости малорастворимой соли рассчитайте по формуле

$$\text{ПР} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = (\gamma_+^{\nu_+} C_+^{\nu_+}) \cdot (\gamma_-^{\nu_-} C_-^{\nu_-}) = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) \cdot (\nu_+ \cdot C_+^{\nu_+})^{\nu_+} \cdot (\nu_- \cdot C_-^{\nu_-})^{\nu_-} = \gamma_{\pm}^{\nu} L^{\nu} C^{\nu},$$

где a_+ и a_- – соответственно активности катиона и аниона соли, C_+ и C_- – их концентрации (в моль·л⁻¹), γ_+ и γ_- – коэффициенты активности ионов, ν_+ и ν_- – соответственно числа катионов и анионов, образующихся при диссоциации

электролита, $\nu = \nu_+ + \nu_-$ – суммарное число ионов, $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ – средний

ионный коэффициент активности, $L = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ – характеристика симметричности электролита.

Средний ионный коэффициент активности в разбавленном растворе можно рассчитать с использованием первого приближения теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

где $h = \frac{1.825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}}$ ($\text{л}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{2}}$) – величина, зависящая от температуры T и

диэлектрической проницаемости растворителя ϵ (для воды при 25°C $h = 0.51$ $\text{л}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{моль}^{-\frac{1}{2}}$); z_+ и z_- – зарядовые числа катиона и аниона соответственно;

$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i$ ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) – ионная сила раствора.

Сравните полученное Вами значение произведения растворимости малорастворимой соли со справочным значением.

Литература

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. М.: «Высшая школа», 2015, 672 с.
2. В.М. Байрамов. Основы электрохимии. М.: «Академия», 2005, 240 с.
3. Практикум по физической химии. Кинетика и катализ. Электрохимия. Под ред. акад. В.В. Лунина, проф. Е.П. Агеева. М.: «Академия», 2012, 304 с.

Приложение

Предельные молярные подвижности ионов в воде при 25°C, См·см²·моль⁻¹

Катион	λ_+^0	Анион	λ_-^0
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3
Li ⁺	38.6	F ⁻	78.1
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Ag ⁺	61.9	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.5	NO ₃ ⁻	71.46
N(CH ₃) ₄ ⁺	44.9	ClO ₄ ⁻	67.3
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.0	HCOO ⁻	54.6
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	CH ₃ COO ⁻	40.9
$\frac{1}{2}$ Sr ²⁺	59.4	HOOC-COO ⁻	40.2
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63.6	C ₆ H ₅ COO ⁻	32.3
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	54	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ²⁻	74
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	56.6	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ²⁻	69.3
$\frac{1}{2}$ Pb ²⁺	70.0	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	80.0
$\frac{1}{3}$ La ³⁺	69.6	$\frac{1}{3}$ PO ₄ ³⁻	69

**Предельные эквивалентные электропроводности
и константы диссоциации кислот в воде при 25°C**

Кислота	λ^0 , См·см ² ·моль ⁻¹	pK_a
Муравьиная HCOOH	404.4	3.75
Уксусная CH ₃ COOH	390.7	4.76
Бензойная C ₆ H ₅ COOH	382.1	4.2
Щавелевая HOOC-COOH	423.8	1.25 (1 ступень) 4.27 (2 ступень)
Малоновая HOOC-CH ₂ -COOH	383.5	1.38–2.86 (1 ступень) 5.69 (2 ступень)
Янтарная HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	379.5	4.21 (1 ступень) 5.63 (2 ступень)
Глутаровая HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	378.0	4.34 (1 ступень) 5.27 (2 ступень)
Винная HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH	–	2.89–2.98 (1 ступень) 4.52 (2 ступень)
Фосфорная (орто) H ₃ PO ₄	418.8	2.12 (1 ступень) 7.2 (2 ступень) 12.0 (3 ступень)