

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	7
Введение	8
ГЛАВА 1. Химическая термодинамика	9
1.1. Термодинамические величины	10
1.2. Термодинамические процессы. Энтропия. Второй закон термодинамики	11
1.3. Первый, второй и обобщенный законы термодинамики. Энергия Гиббса	14
1.4. Изобарный потенциал образования	16
1.5. Энтальпия. Тепловой эффект. Нулевой закон термодинамики. Закон Гесса. Термохимия	17
1.6. Влияние температуры на энергию Гиббса. Уравнение Гиббса–Гельмгольца	19
1.7. Уравнение изотермы. Закон действующих масс	20
1.8. Влияние температуры на химическое равновесие	21
1.9. Теплоемкость	21
1.10. Изменение энтропии в обратимых процессах	22
1.11. Примеры расчетов	22
1.12. Температурные зависимости химических реакций	34
1.13. Различные типы температурных зависимостей химических реакций	38
1.14. Реакционная способность $W(T)$ и принцип Ле Шателье	41
1.15. Выход реакции и закон действующих масс	42
1.16. Как рассчитать температурную зависимость выхода $x(T)$ любой химической реакции	44
1.17. Аналитические зависимости выхода $x(T)$ химической реакции от температуры	46
1.18. Примеры температурных зависимостей конкретных химических реакций	49
1.19. Закон Кирхгофа. Третий закон термодинамики	55
1.20. Когда следует учитывать температурную зависимость ΔH и ΔS	57
1.21. Практические задания	57
ГЛАВА 2. Фазовые равновесия	60
2.1. Агрегатные состояния и фазы	60
2.2. Условия равновесия фаз	61
2.3. Изменение агрегатного состояния (фазовые переходы в чистых веществах)	61

2.4. Кривая охлаждения чистого вещества	61
2.5. Смеси: составляющие вещества и компоненты	62
Работа 1. Построение диаграммы кипения смеси двух жидкостей с неограниченной растворимостью. Расчет диаграммы кипения идеального раствора	63
Работа 2. Построение диаграммы расслоения смеси двух ограниченно смешивающихся жидкостей	79
Работа 3. Построение диаграммы плавкости бинарной системы, компоненты которой неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и абсолютно не растворимы в твердом состоянии	89
Работа 4. Экстракция йода из водного раствора. Определение коэффициента распределения и доли извлеченного вещества	103
ГЛАВА 3. Ионы в растворе. Потенциометрия и кондуктометрия	115
Работа 5. Потенциометрическое исследование буферных растворов	115
Работа 6. Потенциометрическое определение термодинамической константы диссоциации слабого электролита	128
Работа 7. Кондуктометрическое исследование разбавленных растворов электролитов. Определение константы диссоциации слабой кислоты	139
Работа 8. Кондуктометрическое титрование раствора электролита	150
ГЛАВА 4. Кинетика химических реакций	161
Работа 9. Фотоколориметрическое изучение скорости гидролиза мурексида в кислой среде	161
Работа 10. Поляриметрическое изучение кинетики гидролиза тростникового сахара (сахарозы)	175
ГЛАВА 5. Оптические методы исследования вещества	188
Работа 11. Рефрактометрические исследования растворов органических веществ	188
Работа 12. Поляриметрия. Проверка закона Био. Определение степени гидролиза тростникового сахара	196
Работа 13. Фотоколориметрические исследования растворов катионов металлов	204
Работа 14. Фотометрическое определение концентрационной константы диссоциации слабой кислоты	210
ГЛАВА 6. Поверхностные явления	218
Работа 15. Поверхностное натяжение и поверхностная активность. Адсорбция поверхностно-активных веществ на границе раздела жидкости и воздуха	218
Работа 16. Определение удельной поверхности пористого адсорбента	232

Работа 17. Сравнение констант адсорбции поверхностно-активных веществ на границе вода–воздух и на поверхности активированного угля	241
ГЛАВА 7. Ультрамикрогетерогенные системы. Золи	252
Работа 18. Получение и свойства золей	252
Работа 19. Определение порогов коагуляции золей	266
Работа 20. Электрофорез	273
ГЛАВА 8. Микрогетерогенные системы	282
Работа 21. Определение критической концентрации мицеллообразования физико-химическими методами	282
Работа 22. Эмульсии	289
Работа 23. Определение изоэлектрической точки амфотерного полиэлектролита по степени набухания	296
ГЛАВА 9. Реологические методы исследования коллоидных систем	303
Работа 24. Исследование реологических свойств структурированного раствора высокомолекулярного соединения методом вискозиметрии	304
Работа 25. Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений вискозиметрическим методом	311
Приложения	317
Приложение 1. Термодинамические свойства некоторых простых веществ и соединений	319
Приложение 2. Таблицы Коробова (численное значение X для различных величин IgM)	330
Приложение 3. Инструкция по измерению показателей преломления на рефрактометре	337
Приложение 4. Градуировочные графики	340
Приложение 5. Инструкция по работе с фотоэлектроколориметром КФК-2	341
Приложение 6. Инструкция по работе со спектрофотометром КФК-3КМ	342
Приложение 7. Инструкция по измерению рН на рН-метре рН-637М	343
Приложение 8. Инструкция по измерению рН на рН-метре FiveEasy	345
Приложение 9. Инструкция по проведению графического дифференцирования	346
Приложение 10. Инструкция по работе с кондуктометром Hanna Hi 8733397	347
Приложение 11. Инструкция по работе с кондуктометром «Анион-410К»	349

Приложение 12. Инструкция по работе с кондуктометром FP30.	351
Приложение 13. Инструкция по измерению углов оптического вращения растворов на поляриметре (сахариметре универсальном СУ-4)	353
Приложение 14. Инструкция по работе с тензиометром Дю-Нуи для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца	356
Приложение 15. Инструкция по измерению массы на торсионных весах	359
Предметный указатель	361

Глава 3

ИОНЫ В РАСТВОРЕ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И КОНДУКТОМЕТРИЯ

Свойства растворов электролитов составляют особую область физической химии. Они имеют не только теоретическое значение, но и чрезвычайно важны в практическом использовании, в том числе в области производства субстанций лекарственных веществ, лекарственных форм, контроля их качества и количественного определения. Особенно следует отметить их применение в количественном анализе. Наиболее точные результаты получаются именно с применением электрических измерений, поскольку человечество научилось сегодня точнее всего измерять электрические величины.

Изучая этот раздел физической химии, студенты знакомятся с такими понятиями, как сильные и слабые электролиты, их степень и константа диссоциации, проводимость, электрический и электродный потенциал, электродвижущая сила и т.д. Знакомятся с такими экспрессными и высокоточными физико-химическими методами анализа, как кондуктометрия и потенциометрия.

РАБОТА 5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Задачи работы

- ▶ Приготовить буферный раствор с заданной величиной рН, разделить его буферную емкость β и сравнить ее с буферной емкостью воды.
- ▶ Провести потенциометрическое титрование водного раствора слабой кислоты водным раствором щелочи. На основании кривой титрования:

- определить концентрацию кислоты;
- проследить влияние соотношения концентраций кислоты c_k и ее соли c_c в буферном растворе на его буферную емкость β ;
- построить график зависимости буферной емкости β от c_k/c_c .

Теоретическое пояснение

Буферными растворами называют системы, способные поддерживать определенное значение какого-либо параметра при изменении состава системы. Буферные растворы могут быть кислотно-основными, окислительно-восстановительными, металлобуферными и т.д. Первые способны поддерживать постоянным значение pH при введении кислот или оснований; вторые сохраняют постоянным потенциал системы при введении окислителей или восстановителей; третьи поддерживают постоянным показатель концентрации катионов металла (pMe). Однако чаще всего под буферными растворами подразумевают кислотно-основные буферные системы. Именно поэтому далее будем рассматривать только их. К таким растворам относят растворы, содержащие кислотно-основную сопряженную пару. Это могут быть:

- ▶ растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания (CH_3COOH и CH_3COONa);
- ▶ растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты (NH_4OH и NH_4Cl);
- ▶ растворы, содержащие соли многоосновных кислот (NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4).

По определению, *pH раствора* (или *водородным показателем*) называется величина, определяемая уравнением¹:

$$\text{pH} \approx -\lg [\text{H}^+], \quad (3.1)$$

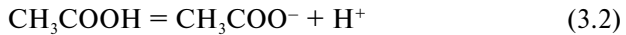
где $[\text{H}^+]$ — молярная концентрация ионов водорода в растворе (то есть молярная концентрация, отнесенная к концентрации 1 моль/л).

Растворы со значением pH 7 называются *нейтральными*. Если $\text{pH} < 7$ (концентрация ионов водорода больше, чем в нейтральных растворах), говорят, что раствор обладает *кислотными свойствами*. Если же $\text{pH} > 7$, говорят, что *раствор щелочной*.

Для объяснения механизма поддержания pH воспользуемся ацетатным буферным раствором (смеси CH_3COOH и CH_3COONa). Кислота

¹ Строго говоря, pH раствора — это величина, определяемая как $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$, где a_{H} — активность ионов водорода.

CH_3COOH является слабым электролитом и при растворении только часть ее молекул распадается (*диссоциирует*) на ионы:



Соль CH_3COONa является сильным электролитом, поэтому она диссоциирует при растворении полностью:



В буферной смеси реакция (3.2) почти полностью подавлена из-за большой концентрации ацетат-ионов, вызванной диссоциацией сильного электролита — ацетата натрия. При добавлении к такому раствору сильной кислоты ионы водорода взаимодействуют с анионами и образуют *молекулы* уксусной кислоты, поэтому pH среды не изменяется. Если к раствору добавлять сильное основание, то гидроксид-ионы будут взаимодействовать с ионами водорода (или с молекулами CH_3COOH) и образовывать воду, что не сказывается на pH среды. Потраченные на реакцию с OH^- ионы водорода будут компенсированы за счет смещения равновесия реакции диссоциации (3.2) CH_3COOH вправо.

Аналитическое выражение для расчета pH буферного раствора легко получить из уравнения для концентрационной константы диссоциации, под которой подразумевают константу равновесия реакции диссоциации, выраженную через приведенные молярные концентрации:

$$K_{c,\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.4)$$

Разрешив (3.4) относительно концентрации ионов водорода, получим:

$$[\text{H}^+] = K_{c,\text{HA}} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (3.5)$$

Кислота HA является слабой, а значит, в растворе такой кислоты концентрация непродиссоциировавших молекул $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$, где c_{HA} — исходная концентрация кислоты; концентрация анионов $[\text{A}^-]$ в буферном растворе полностью определяется концентрацией сильного электролита c_{BA} — соли слабой кислоты, то есть $[\text{A}^-] \approx c_{\text{BA}}$. С учетом этого после логарифмирования из (3.5) следует:

$$\text{pH} = \text{p}K_{c,\text{HA}} - \lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}, \quad (3.6)$$

где $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$; $\text{p}K_c = -\lg K_c$.

Уравнение (3.6) показывает, что рН буферного раствора данного состава определяется отношением концентраций кислоты и соли и поэтому не зависит от разбавления. При изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз. Согласно уравнению (3.6) рН буферного раствора данного состава определяется отношением концентраций кислоты и соли и поэтому практически почти не зависит от разбавления. При изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

Буферную способность раствора количественно оценивают буферной емкостью.

Буферной емкостью β называется количество молей эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы его рН изменился на единицу:

$$\beta = -\frac{dc_{\text{HA}}}{d\text{pH}} = \frac{dc_{\text{BOH}}}{d\text{pH}}. \quad (3.7)$$

Буферная емкость зависит от концентрации и соотношения компонентов буферной смеси, значения константы диссоциации кислоты и температуры.

Область рН, в которой проявляется буферное действие каждого буферного раствора, определяется величиной $\text{p}K_{\text{к}}$ кислоты, из которой он приготовлен. Принято считать, что буферное действие сохраняется, если концентрация одного из компонентов превышает концентрацию другого не более, чем в 10 раз, то есть $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} \pm 1$. Эта область рН называется областью *буферного действия* буферной системы.

Буферная емкость раствора существенно зависит от соотношения $c_{\text{к}}/c_{\text{с}}$, что демонстрирует рис. 3.1, на котором представлена зависимость буферной емкости раствора от соотношения концентраций кислоты и соли в буферном растворе.

Максимум буферной емкости достигается при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{с}}$, когда $c_{\text{к}} = c_{\text{с}}$, поэтому для приготовления буферного раствора стремятся использовать кислоту со значением $\text{p}K_{\text{с}}$, максимально близким к требуемому рН раствора.

Пример 3.1. Приготовить 20 мл буферного раствора с рН 5.

Решение. Приготовление раствора начинают с выбора кислоты. Выбирают кислоту с $\text{p}K_{\text{с}} \approx \text{pH}$, обеспечивающую максимальную буферную емкость. Выберем уксусную кислоту с $\text{p}K_{\text{с}} = 4,76$ (табл. 3.1). В качестве соли выберем CH_3COONa . Для приготовления буферной смеси

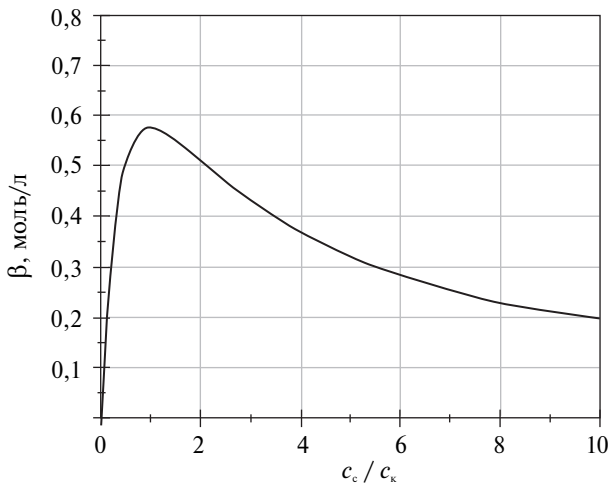


Рис. 3.1. Зависимость буферной емкости раствора уксусной кислоты и ее соли от отношения концентраций кислоты c_k и соли c_c при $c_c + c_k = 1$ моль/л

Таблица 3.1. Константы диссоциации некоторых кислот

Кислота	K_1	pK	K_2	pK	K_3	pK
CH_3COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76	—	—	—	—
$C_2O_4H_2$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	1,27	$5,42 \cdot 10^{-5}$	4,27	—	—
H_3PO_4	$7,11 \cdot 10^{-3}$	2,15	$6,34 \cdot 10^{-8}$	7,20	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,90

будем использовать растворы кислоты и соли одинаковой концентрации, что позволит в расчетной формуле (3.6) заменить отношение концентраций c_{HA}/c_{BA} отношением объемов V_{HA}/V_{BA} :

$$pH = pK_{c,HA} - \lg \frac{c_{HA}}{c_{BA}};$$

$$5 = 4,76 - \lg \frac{V_{HA}}{V_{BA}}.$$

Откуда

$$-0,24 = \lg \frac{V_{HA}}{20 - V_{HA}};$$

$$0,575 = \frac{V_{HA}}{20 - V_{HA}};$$

$$V_{HA} = 7,3 \text{ мл};$$

$$V_{BA} = 20 - 7,3 = 12,7 \text{ мл}.$$

Характер изменения буферных свойств раствора можно проследить в процессе титрования слабой кислоты щелочью, когда каждому объему добавленного титранта соответствует свое соотношение между концентрацией соли и кислоты в растворе. Кривая такого титрования (рис. 3.2) отражает изменение буферной емкости раствора в процессе титрования, поскольку котангенс угла наклона касательной к кривой титрования

$$\operatorname{ctg}\alpha = \frac{dV_{\text{BOH}}}{d\text{pH}} \quad (3.8)$$

с точностью до постоянного множителя соответствует буферной емкости раствора [сравните формулы (3.7) и (3.8)].

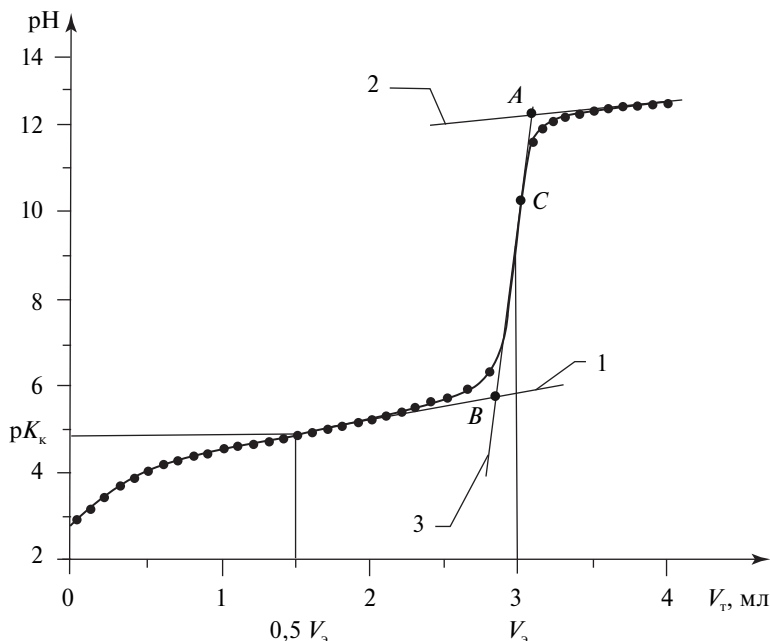


Рис. 3.2. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием: $pK_k - 4,76$; V_T — объем титранта; V_3 — объем в точке эквивалентности¹

¹ Объяснение прямых 1, 2, 3 и точек A, B, C см. далее в разделе «Обработка результатов эксперимента».

Для экспериментального получения кривой кислотно-основного титрования широко применяется потенциометрия.

Потенциометрией называют метод количественного анализа, основанный на измерении электродного потенциала электрода, опущенного в раствор.

Электрический потенциал является энергетической характеристикой системы. Под ним подразумевают работу, которую следует затратить для переноса единичного положительного заряда из бесконечности в данную точку. Измерить абсолютное значение потенциала не представляется возможным, поэтому на практике имеют дело с разностью потенциалов: разностью между потенциалом интересующей точки и потенциалом точки, выбранной за ноль. При исследовании потенциалов электродов за точку отсчета выбрали потенциал стандартного водородного электрода. Потенциал, измеренный относительно этого электрода, получил название *окислительно-восстановительного потенциала*.

Окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, и концентрация ионов, ответственных за возникновение электродного потенциала (потенциалообразующих ионов), связаны между собой уравнением Нернста, поэтому электрические измерения позволяют определять концентрацию потенциалообразующих ионов в растворе.

Каждый электрод имеет свои потенциалообразующие ионы. Например, потенциал *стеклянного электрода* формируется ионами водорода (принято говорить: стеклянный электрод обратим относительно ионов водорода). Следовательно, рН раствора можно определять по потенциалу стеклянного электрода, опущенного в раствор. Прибор для измерения потенциала электрода, обратимого относительно ионов водорода, называется *рН-метром* (рис. 3.3). Для удобства его шкала отградуирована в единицах рН, хотя реально каждая точка на шкале прибора отражает некоторое значение потенциала. Измерение рН раствора с помощью рН-метра осуществляют с участием двух электродов. Второй электрод является *электродом сравнения*, поскольку, как уже указывалось, экспериментально можно измерить только разность потенциалов. В качестве электрода сравнения обычно используют не стандартный водородный электрод, а другой, более удобный для практического применения электрод, в данном случае хлорсеребряный с насыщенным раствором КСl. Главное требование к электроду сравнения заключается в том, чтобы его потенциал был точно известен,

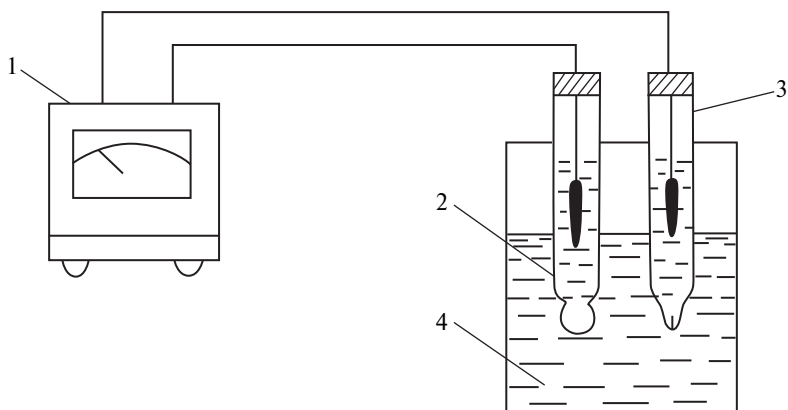


Рис. 3.3. Потенциометрическое определение pH раствора: 1 — pH-метр; 2 — стеклянный электрод (рабочий электрод); 3 — хлорсеребряный электрод (электрод сравнения); 4 — исследуемый раствор

хорошо воспроизводим и не зависел от концентрации определяемых ионов в растворе.

Конструкция pH-метра позволяет ему измерять не просто разность потенциалов, а максимальную разность потенциалов, для которой как раз и справедливо уравнение Нернста. Максимальная разность потенциалов получила название электродвижущей силы (ЭДС), поэтому метод, реализуемый pH-метром, иногда называют *методом ЭДС*.

Рекомендуемая литература

Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия : учебник / под общ. ред. А.П. Беляева. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2018. 752 с. Разделы 10.1, 10.3, 10.6, 12.1–12.12.

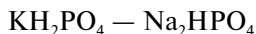
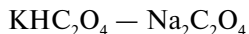
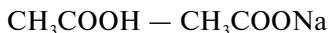
Оборудование и реактивы

В лаборатории: pH-метр, дистиллированная вода, исходные растворы для приготовления буферных растворов, растворы титрантов, бюретки.

Выдаются лаборантом: стандартный буферный раствор с известным pH для настройки pH-метра, стаканчики для измерения pH растворов и титрования, магнитная мешалка с якорем.

Выполнение работы

1. Ознакомиться с работой рН-метра (см. приложение 7).
2. Включить рН-метр в сеть и прогреть прибор в течение 10 мин.
3. Настроить рН-метр по стандартному буферному раствору.
4. Приготовить буферный раствор с заданным вариантом задания, значением рН. Для этого необходимо выполнить следующее.
 - ▶ Выбрать из нижеприведенного списка буферную систему, состоящую из слабой кислоты и ее соли:



Выбор осуществляют с помощью табл. 3.1 так, чтобы различие между заданным значением рН (по варианту задания) и $pK_{\text{к}}$ кислоты было минимальным.

Рассчитать, как показано в примере 3.1, объемы растворов слабой кислоты $V_{\text{к}}$ и ее соли $V_{\text{с}}$, необходимые для приготовления 20 мл буферного раствора с заданным значением рН.

- ▶ 20 мл буферного раствора с заданным значением рН приготовить в стаканчике емкостью 50 мл смешиванием рассчитанных объемов кислоты и ее соли. Растворы отмерять с помощью бюреток.
 - ▶ Измерить рН приготовленного буферного раствора. Работа с рН-метром описана в приложении 7. Измеренная величина рН (pH_1) должна иметь значение, отличающееся от заданного не более чем на $\pm 0,2$ ед. рН. Записать результат измерения в табл. 3.2.
5. Определить влияние щелочи на буферные свойства приготовленного раствора. Для этого необходимо выполнить следующее.
 - ▶ Включить магнитную мешалку, поместить якорь в стаканчик с исследуемым буферным раствором и отрегулировать количество оборотов. Якорь должен вращаться со скоростью $\sim 2-3$ об./с.
 - ▶ Погрузить в стаканчик электроды прибора так, чтобы вращающийся якорь не касался электродов. Из полумикробюретки, расположенной над установкой, добавить в буферный раствор небольшое количество щелочи порциями по 0,1 мл так, чтобы рН увеличилось на 0,2–0,3 ед. рН. Записать полученное значение рН (pH_2). В табл. 3.2 внести также величину концентрации щелочи.

- ▶ Электроды и якорь удалить из раствора, ополоснуть их дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой.
- ▶ Приготовить в стаканчике 20 мл дистиллированной воды и измерить ее рН (pH_{01}). Данные записать в табл. 3.2.
- ▶ Добавить в стаканчик с дистиллированной водой то же количество щелочи, как и в опыте с буферным раствором. Перемешать раствор и измерить рН (pH_{02}). Результат занести в табл. 3.2.

6. Протитровать раствор слабой кислоты раствором щелочи. Для этого выполнить следующее.

- ▶ Из бюретки в стаканчик емкостью 50 мл налить 10 мл водного раствора слабой кислоты (по варианту задания). Поместить в стаканчик (электрохимическую ячейку) якорь магнитной мешалки и электроды, как описано выше.
- ▶ Измерить рН раствора. Результат измерения записать в табл. 3.3.
- ▶ Поместить носик полумикробюретки с раствором щелочи (титрантом) заданной концентрации над стаканчиком и добавлять

Таблица 3.2. Исследование буферных свойств воды и буферного раствора; титрант — NaOH

Буферная система	V_0 , мл	pH_1	pH_{01}	$V_{\text{щ}}$, мл	$c_{\text{щ}}$, моль/л	pH_2	pH_{02}	β , моль/л
Буферный раствор	20							
Вода	20							

Таблица 3.3. Результаты потенциометрического титрования водного раствора ($V = 10$ мл) _____ (название слабой кислоты) водным раствором NaOH ($c_t = \underline{\quad}$ моль/л)

V_t , мл	рН
0	
0,1	
0,2	
0,3	
⋮	
⋮	
⋮	
4,0	

титрант порциями по 0,1 мл, перемешивая раствор с помощью магнитной мешалки. Показания прибора записывать в табл. 3.3 через ~1 мин после добавления очередной порции. После прохождения точки эквивалентности, отмеченной по резкому скачку рН, добавить не более 4–5 порций титранта.

- ▶ По окончании титрования выключить магнитную мешалку, удалить электроды из раствора и вылить раствор.
- ▶ Электроды, стаканчик и якорь ополоснуть дистиллированной водой. Наполнить стаканчик дистиллированной водой и опустить в него электроды.

Обработка результатов эксперимента

1. Вычислить буферную емкость буферного раствора и дистиллированной воды, используя для расчетов формулу:

$$\beta = \frac{n}{V_6 \Delta \text{pH}} = \frac{c'_T V_T}{V_6 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)}, \quad (3.9)$$

где n — количество молей эквивалентов кислоты или щелочи, добавленных к буферному раствору; $\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$; V_6 — объем буферного раствора, мл; c'_T — молярная концентрация эквивалента добавленного раствора кислоты или щелочи, моль/л; V_T — объем добавленной кислоты (щелочи), мл; pH_1 и pH_2 — значения рН буферного раствора до и после добавления к нему кислоты или щелочи.

Результаты расчетов занести в табл. 3.2. Сравнить результаты и сформулировать выводы.

2. По данным табл. 3.3 на миллиметровой бумаге построить кривую титрования $\text{pH} = f(V_T)$ слабой кислоты раствором щелочи, откладывая по оси абсцисс объем прилитого титранта V_T (рекомендуемый масштаб: 1 см = 0,25 мл), а по оси ординат — рН (рекомендуемый масштаб: 1 см = 0,5 ед. рН). Кривая титрования должна выглядеть как гладкая линия, минуя экспериментальные точки, обусловленные неточностью процесса измерения.

3. Определить на ней область скачка, точку эквивалентности и объем титранта в точке эквивалентности V_3 .

Для определения точки эквивалентности провести две прямые — 1 и 2 (см. рис. 3.2). Каждая из них соединит экспериментальные точки на пологих участках кривой титрования. Провести третью прямую 3, проходящую через точки на участке, соответствующем скачку титрования.

Затем найти точку пересечения прямой 3 с прямой 1 и точку пересечения прямой 3 с прямой 2 (точки *A* и *B*). Определить середину отрезка *AB* — точку *C*. Точка *B* соответствует точке эквивалентности.

4. Вычислить начальную молярную концентрацию эквивалента кислоты c_k . Для этого воспользоваться законом Дальтона (вещества взаимодействуют между собой эквивалентами):

$$c_k = c_t V_3 / V. \quad (3.10)$$

5. Вычислить буферные емкости титруемых растворов до точки эквивалентности, в области скачка кривой титрования и за точкой эквивалентности. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ Выбрать 5 точек на кривой титрования, соответствующих объему прилитого титранта V_t , где $V_t = 0,10V_3; 0,25V_3; 0,50V_3; 0,65V_3; 0,85V_3$ соответственно.
- ▶ Провести к выбранным точкам касательные (см. приложение 9).
- ▶ Вычислить котангенсы углов наклона касательных относительно оси абсцисс ($\text{ctg}\alpha_i$):

$$\text{ctg}\alpha_i = \frac{\Delta V_t}{\Delta \text{pH}}. \quad (3.11)$$

Результаты занести в табл. 3.4.

- ▶ Вычислить буферные емкости соответствующих растворов:

$$\beta_i = \text{ctg}\alpha_i \cdot \frac{c'_t}{V_6}, \quad (3.12)$$

где V_6 — объем буферного раствора, мл (соответствует $V_0 + V_t$); c'_t — молярная концентрация эквивалента добавленного титранта, моль/л.

Результаты расчетов занести в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Зависимость буферной емкости от соотношения компонентов раствора

№	c_k , моль/л	c_c , моль/л	c_k/c_c	$\text{ctg}\alpha_i$	<i>B</i>
1					
2					
3					
4					
5					

6. По данным табл. 3.4 построить график зависимости β от отношения c_c/c_k . Сделать вывод, указав при каком отношении c_c/c_k буферная емкость максимальна.

Варианты заданий

Вариант	Приготовить буферный раствор с рН	Оттитровать 10 мл слабой кислоты щелочью	
		№ кислоты	№ щелочи
1	7,05	2	2
2	4,05	1	1
3	4,95	3	2
4	6,55	2	1
5	5,10	3	2
6	4,15	1	1

Вопросы для самопроверки

1. Каким параметром оцениваются буферные свойства растворов?
2. Что называется буферным раствором?
3. Почему при добавлении щелочи в ацетатный буфер его рН изменяется незначительно?
4. Почему при приготовлении буферного раствора стремятся использовать кислоту с pK , близким к рН приготавливаемого раствора?
5. От каких факторов зависит буферная емкость? Напишите выражение для буферной емкости.
6. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из раствора NH_4OH ($c_{NH_4OH} = 0,2$ моль/л) и NH_4Cl ($c_{NH_4Cl} = 0,1$ моль/л).
7. Рассчитайте объемы кислоты и соли для приготовления 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 4,5.
8. Вычислите рН буферного раствора, содержащего 60 мл 0,05 М раствора NH_4Cl и 40 мл 0,1 М раствора NH_3 .
9. Определите объем 0,2 М раствора уксусной кислоты, который следует прибавить к 40 мл 0,1 М раствора ацетата натрия, чтобы получить буферный раствор со значением рН 4,4.
10. Как изменится рН и буферная емкость раствора при увеличении в одинаковой мере концентрации соли и кислоты?

РАБОТА 6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Задачи работы

Определить термодинамическую константу диссоциации слабого электролита (слабой кислоты).

Теоретическое пояснение

Раствором называют смесь, в которой атомы (молекулы) одного вещества равномерно распределены в среде другого вещества.

Идеальным раствором называют смесь, в которой взаимодействия между однородными частицами смеси (типа $A-A$ и $B-B$) и разнородными (типа $A-B$) равны.

В реальных системах процесс растворения не ограничивается простым распределением атомов одного вещества в среде другого. Распределению сопутствуют специфические взаимодействия между частицами. Именно поэтому если для идеальных растворов характерна простота уравнений, описывающих их свойства, то уравнения, описывающие свойства реальных растворов, очень сложны. В связи с этим был предложен оригинальный путь описания реальных систем, основанный на использовании термодинамических уравнений идеальных растворов: в уравнениях произвели замену концентрации некой величиной, названной *активностью*. Активность учитывает как концентрацию раствора, так и все отклонения свойств реального раствора от идеального. Для реальных растворов активность играет ту же роль, что концентрация для растворов идеальных. Активность — это эффективная (кажущаяся) концентрация; это концентрация, которой обладал бы идеальный раствор, проявляющий такие же свойства, что и данный реальный раствор.

Активность является величиной безразмерной.

При образовании растворов некоторые вещества распадаются на ионы. Такие вещества получили название *электролитов*. Различают сильные и слабые электролиты.

Вещества, полностью распадающиеся на ионы, называют *сильными электролитами*.

Вещества, распадающиеся при растворении на ионы не полностью, называют *слабыми электролитами*.

Количественно способность распадаться на ионы оценивают *степенью диссоциации* α :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{\Sigma}}, \quad (3.13)$$

где n_i — количество вещества, распавшегося на ионы; n_{Σ} — исходное количество вещества.

Для сильных электролитов $\alpha = 1$, для слабых $\alpha \ll 1$.

Процесс распада электролита на ионы называют *диссоциацией*. Диссоциация описывается уравнением диссоциации:



Равновесие реакции (3.14) количественно характеризуют **законом действующих масс**, который может быть выражен как через активности

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}, \quad (3.15)$$

так и через концентрации

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}}, \quad (3.16)$$

где c_{H^+} , c_{A^-} , c_{HA} , a_{H^+} , a_{A^-} , a_{HA} — равновесные концентрации и активности ионов водорода, анионов и молекул в растворе соответственно.

Обе константы являются величинами безразмерными, поскольку активности являются безразмерными величинами, а в формуле (3.16) используются приведенные концентрации. *Приведенной концентрацией* c называют отношение концентрации c_0 к единичной концентрации раствора, выраженной в тех же единицах, что и концентрация раствора. Например, приведенная молярная концентрация раствора c равна:

$$c = \frac{c_0}{1} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right].$$

Константа равновесия K , определенная уравнением (3.15), называется *термодинамической константой диссоциации*, а константа K_c , определенная уравнением (3.16), при условии, что концентрации выражены через приведенные молярные концентрации, — *концентрационной (кажущейся) константой диссоциации*.

Термодинамическая константа диссоциации зависит только от температуры и природы электролита и растворителя. Концентрационная константа K_c кроме этого зависит от концентрации раствора¹. Хотя зависимость K_c от концентрации достаточно слабая, тем не менее экспериментально можно обнаружить, что с изменением концентрации K_c изменяется (рис. 3.4). По мере приближения концентрации к нулю константа K_c стремится к термодинамической константе диссоциации K . Это используют для экспериментального определения термодинамической константы диссоциации.

На основе экспериментальных данных строят график зависимости концентрационной константы диссоциации от концентрации, продолжают (экстраполируют) его до концентрации, равной нулю (до пересечения с осью ординат), и по точке пересечения графика с осью определяют термодинамическую константу диссоциации.

Однако график зависимости K_c от концентрации имеет сложный, зависящий от природы электролита и растворителя вид. Такой график трудно экстраполировать без существенной погрешности. Именно поэтому зависимость K_c от концентрации строят в таких координатах,

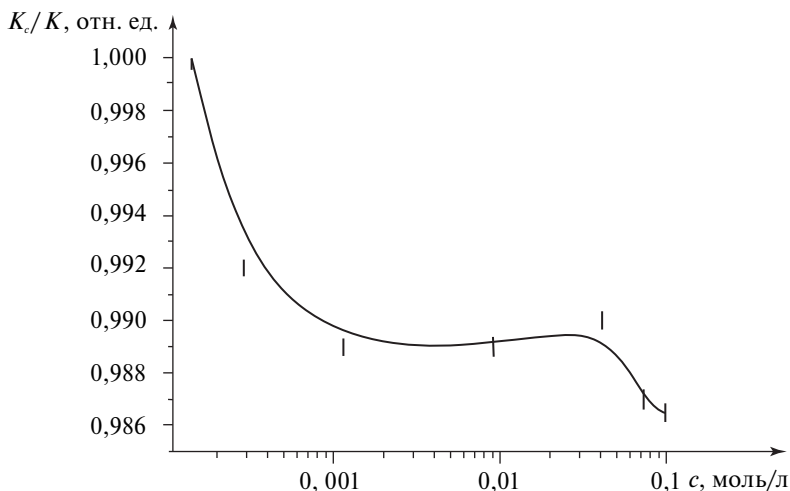


Рис. 3.4. Зависимость концентрационной константы диссоциации уксусной кислоты от концентрации раствора

¹ Непостоянство K_c связано с проявлением межмолекулярных сил и обусловлено сольватационными эффектами.

в которых она бы имела вид прямой линии. Теоретически показано, что такими координатами являются *показатель константы диссоциации* pK_c и корень квадратный из *ионной силы раствора* I .

График зависимости показателя концентрационной константы диссоциации от корня квадратного из ионной силы демонстрирует рис. 3.5.

Показателем константы диссоциации pK_c называют:

$$pK_c = -\lg K_c, \quad (3.17)$$

а *ионной силой раствора* — величину, вычисляемую по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i, \quad (3.18)$$

где z_i — формальный заряд i -го иона; c_i — концентрация i -го иона в растворе.

При вычислении ионной силы следует учитывать, что c_i — это реальная концентрация ионов, то есть для слабого электролита с концентрацией c величина $c_i = \alpha c$.

Однако при вычислении ионной силы буферного раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль, нужно принять во внимание, что в нем диссоциация кислоты почти полностью подавлена. Именно

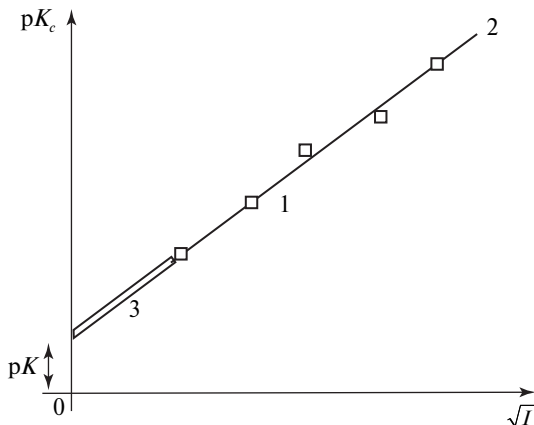


Рис. 3.5. Экстраполяция зависимости показателя концентрационной константы диссоциации pK_c раствора слабой кислоты от корня квадратного его ионной силы I : 1 — экспериментальные точки; 2 — теоретическая зависимость; 3 — экстраполяция

поэтому ионная сила такого раствора равна ионной силе соли, а при условии, что соль 1–1 — бинарный электролит, ионная сила численно равна концентрации соли.

Для практического определения константы диссоциации слабой кислоты удобно воспользоваться кислотно-основными буферными растворами, поскольку они отличаются стабильностью свойств по отношению к внешним воздействиям. Величина $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ буферного раствора связана с концентрационной константой диссоциации слабой кислоты K_c уравнением:

$$\text{pH} = \text{p}K_c - \lg \left(\frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}} \right), \quad (3.19)$$

которое позволяет по экспериментальным данным о pH , концентрации слабой кислоты $c_{\text{к}}$ и концентрации соли в растворе $c_{\text{с}}$ вычислить $\text{p}K_c$.

Таким образом, методика определения термодинамической константы диссоциации слабой кислоты сводится к следующему.

1. Приготавливают серию буферных растворов известной концентрации.

2. Измеряют pH приготовленных растворов.

3. По формуле (3.19) вычисляют значения $\text{p}K_c$ и по формуле (3.18) ионную силу растворов I .

4. Строят графическую зависимость $\text{p}K_c = \sqrt{I}$ (см. рис. 3.5).

5. Проводят линейную экстраполяцию до пересечения с осью ординат и считывают с оси искомое значение $\text{p}K_c$.

Значение pH раствора может быть определено потенциометрическим методом, который основан на использовании функциональной связи между потенциалом электрода, опущенного в раствор, и концентрацией раствора. Оказывается, что если в раствор опустить электрод, то электрод приобретает относительно раствора некоторый электрический потенциал ϕ , величина которого зависит от свойств раствора.

Электрический потенциал является энергетической характеристикой пространства; он численно равен работе, которую нужно затратить, чтобы перенести единичный положительный пробный заряд из бесконечности в данную точку. Измерить абсолютное значение потенциала не представляется возможным; поэтому на практике используют разность потенциалов: разность между потенциалом интересующей точки и потенциалом точки, выбранной за ноль. При исследовании потенциалов электродов за точку отсчета выбрали потенциал стан-

дартного водородного электрода. Разность потенциалов, измеренная относительно этого электрода, получила название *электродного (окислительно-восстановительного) потенциала*.

Окислительно-восстановительный потенциал электрода, опущенного в раствор, и концентрация ионов, ответственных за возникновение потенциала у электрода (потенциалообразующих ионов), однозначно связаны между собой уравнением Нернста, что позволяет на основе результатов электрических измерений вычислять концентрацию потенциалообразующих ионов в растворе.

Каждый электрод характеризуется своими потенциалообразующими ионами. В частности для хингидронного электрода (Pt) | H^+ , X, H_2X такими ионами являются ионы водорода. Именно поэтому электродный потенциал хингидронного электрода $\varphi_{\text{H}^+, \text{X} | \text{H}_2\text{X}}$ определяется активностью ионов водорода, а значит pH раствора.

Измерение pH раствора осуществляют с участием двух электродов (рис. 3.6). Второй электрод является *электродом сравнения*, поскольку, как уже указывалось, экспериментально можно измерить только разность потенциалов. В качестве электрода сравнения обычно используют не стандартный водородный электрод, а другой, более удобный для практического применения электрод. Главные требования к электроду сравнения заключаются в том, чтобы его потенциал был точно известен, хорошо воспроизводим и не зависел от концентрации определяемых ионов в растворе.

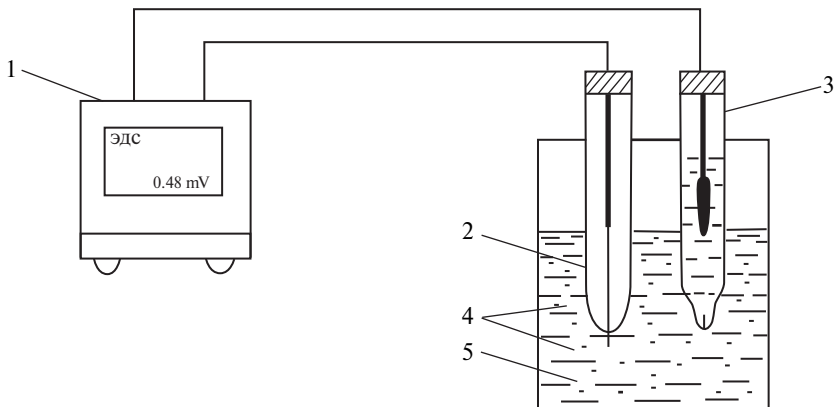


Рис. 3.6. Потенциометрическое определение pH раствора: 1 — измерительный блок; 2 — хингидронный электрод; 3 — хлорсеребряный электрод (электрод сравнения); 4 — исследуемый раствор; 5 — хингидрон

Примером такого электрода может служить насыщенный хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{нас}}$, потенциал которого при $T = 298 \text{ K}$ равен $\varphi_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-} = 0,1980 \text{ В}$.

Потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно промышленного насыщенного хлорсеребряного электрода E (то есть разность между потенциалами этих электродов при отсутствии тока) связан с рН раствора уравнением

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(y \cdot c_{\text{H}^+}) = \\ &= \frac{\varphi_{\text{H}^+,\text{X}|\text{H}_2,\text{X}}^{\circ} - \varphi_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-} - E}{0,0591}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

которое после подстановки численных (табличных) значений принимает вид:

$$\text{pH} = \frac{0,6990 - 0,1980 - E}{0,0591} = \frac{0,5010 - E}{0,0591}. \quad (3.21)$$

В формуле (3.21) предполагается, что E измеряется в вольтах. Это уравнение позволяет на основе измерений E определить рН раствора.

Конструкция измерительных приборов для определения рН позволяет им измерять не просто разность потенциалов, а максимальную разность потенциалов, для которой справедливы как уравнение Нернста, так и уравнения (3.20) и (3.21). Максимальная разность потенциалов E получила название электродвижущей силы (ЭДС), поэтому метод, реализуемый на основе уравнения Нернста, иногда называют *методом ЭДС*.

Рекомендуемая литература

Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия : учебник / под общ. ред. А.П. Беляева. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2018. 752 с. Главы 11, 12.

Оборудование и реактивы

Выдаются лаборантом: потенциометр–рН-метр (например, ионометр «Анион-410К»), укомплектованный платиновым и хлорсеребряным насыщенным электродом; 6 лабораторных стаканчиков емкостью 30 мл, стаканчик емкостью 50 мл; пипетка емкостью 10 мл; ацетатные буферные растворы; хингидрон.

Выполнение работы

1. Получить у лаборанта поднос-кювету с потенциометром, посудой, стандартным буферным раствором и хингидроном. Установить поднос на рабочем месте. Налить в стаканчик емкостью 50 мл дистиллированную воду. Поставить его на столик электродного штатива и опустить электроды в воду (держатель электродов перемещается по штоку штатива). Проверить положение нижних кончиков электродов относительно дна стаканчика. Платиновый электрод (внешне он представляет собой стеклянный стержень, заканчивающийся небольшим кусочком платиновой проволоки) должен отстоять от дна на 2–3 мм, хлорсеребряный электрод — на 10–12 мм (см. рис. 3.6).

2. Включить вилку адаптера в сеть. Нажать на панели ионметра клавишу «Вкл./Выкл.». На экране прибора появится заставка с маркой фирмы-изготовителя, которая автоматически сменяется рабочим экраном. По информации во второй позиции верхней строки проверить тип рабочего режима. Он должен соответствовать ЭДС. Если включен другой режим, обратиться к преподавателю.

В левой нижней части экрана высвечивается знак заряда на измерительном электроде и далее значение измеряемой ЭДС в милливольттах (мВ). Результат измерений выдается на экран с точностью до 0,1 мВ. Оставить прибор во включенном состоянии для прогрева.

3. Умение работать с хингидронным электродом оценивается на примере исследования буферного раствора с известным значением рН. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ В стаканчик со стандартным буферным раствором добавить порционную ложку хингидрона, который должен представлять собой сухой и рассыпчатый порошок. Тщательно перемешать.
- ▶ Сделать отсчет времени. Хингидрон необходим потому, что хингидронный электрод конструктивно представляет собой платиновый электрод, опущенный в насыщенный хингидроном раствор. Именно поэтому всегда при работе с хингидронным электродом в исследуемый раствор перед измерениями добавляют хингидрон.
- ▶ Примерно через 15 мин после добавления хингидрона приступить к измерениям ЭДС. *Измерения осуществлять строго по нижеприведенной методике.* Измерения повторить трижды. Результаты занести в табл. 3.5. Найти среднее значение ЭДС, по

Таблица 3.5. Результаты исследования стандартного буферного раствора

рН стандартного буферного раствора			
ЭДС, мВ			
ЭДС среднее значение, мВ			
ЭДС среднее значение, В			
рН экспериментальное			

формуле (3.21) вычислить значение рН и представить результат для проверки лаборанту.

Методика измерения электродвижущей силы

Вывести электроды из стаканчика с водой. Для этого поднять по штоку держатель электродов вместе с электродами. Осушить электроды фильтровальной бумагой. Опустить электроды в стаканчик с раствором. Наблюдая за показаниями прибора, перемешать содержимое стаканчика. В течение 1–2 мин дождаться установления равновесия в системе. Равновесное состояние характеризуется колебаниями показаний на экране прибора вокруг некоторого (среднего) значения. Изменения в показаниях не должны превышать 1–2 единиц последнего разряда. Снять среднее показание прибора (в милливольтгах) и занести результаты в табл. 3.5. Вынуть электроды из раствора, осушить фильтровальной бумагой, опустить в стаканчик с водой и тщательно промыть. Сменить воду в стаканчике.

Методом последовательного разбавления приготовить серию из четырех растворов. Для этого выбрать четыре стаканчика с номерами 4, 3, 2, 1 и расставить их в указанном порядке. В стаканчики 3, 2, 1, отмерить с помощью бюретки по 10 мл дистиллированной воды. Отобрать ~30 мл буфера из бутылки (согласно варианту задания) в стаканчик № 4.

Из стаканчика № 4 отобрать пипеткой 10 мл раствора; перенести его в стаканчик № 3, тщательно перемешать. Промыть пипетку водой и небольшим количеством раствора из стаканчика № 3.

Из стаканчика № 3 отобрать пипеткой 10 мл раствора; перенести его в стаканчик № 2, тщательно перемешать. Промыть пипетку водой и небольшим количеством раствора из стаканчика № 2.

Из стаканчика № 2 отобрать пипеткой 10 мл раствора; перенести его в стаканчик № 1, тщательно перемешать.

В результате получится серия из четырех растворов, в которой раствор № 1 будет самым разбавленным. К каждому раствору добавить порционную ложку сухого, рассыпчатого порошка хингидрона; перемешать растворы.

Через 10–15 мин приступить к измерениям ЭДС. Начинать измерения следует с раствора наименьшей концентрации. После исследования всех четырех растворов промыть электроды дистиллированной водой и повторить измерения еще дважды.

Обработка результатов эксперимента

1. Вычислить молярные концентрации кислоты и соли в исследованных буферных растворах. Результаты занести в табл. 3.6.

2. Вычислить по формуле (3.18) ионную силу каждого раствора. Результаты занести в табл. 3.6.

3. Используя средние значения ЭДС и формулу (3.21), вычислить рН каждого раствора. Результаты занести в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Результаты исследований ацетатных буферных растворов

Номер стаканчика	1	2	3	4
Молярная концентрация CH_3COOH , моль/л				
Молярная концентрация CH_3COONa , моль/л				
ЭДС, мВ				
Среднее значение ЭДС, мВ				
Среднее значение ЭДС, В				
I				
\sqrt{I}				
рН измеренное				
$\text{p}K_c$				
$K_{\text{расчетное}}$				
$K_{\text{табличное}}$				

4. Для каждого раствора вычислить значение концентрационной константы диссоциации. Для расчетов использовать формулу (3.19).
5. Построить зависимость pK_c от \sqrt{I} , где I — ионная сила раствора.
6. Провести линейную экстраполяцию до пересечения с осью ординат и определить термодинамическую константу диссоциации (см. рис. 3.5).
7. Сопоставить полученный результат с табличными данными.

Варианты заданий

Вариант	Номер раствора
1	1
2	2
3	3

Вопросы для самопроверки

1. Что называется термодинамической константой диссоциации?
2. От чего зависит значение термодинамической константы диссоциации?
3. Что называется концентрационной константой диссоциации?
4. Как соотносятся между собой концентрационная и термодинамическая константы диссоциации?
5. Какую размерность имеют концентрационная и термодинамическая константы диссоциации?
6. Что называется активностью раствора и какова размерность этой величины?
7. Что называется ионной силой раствора?
8. Какую концентрацию следует использовать при вычислении ионной силы?
9. Почему при вычислении ионной силы ацетатного буферного раствора следует учитывать концентрацию только соли?
10. Что называется потенциометрией?
11. Относительно каких ионов обратим хингидронный электрод?
12. Можно ли при потенциометрическом определении термодинамической константы диссоциации вместо хингидронного электрода использовать стеклянный электрод?
13. Что называется электродным потенциалом?

14. Что называется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом?
15. От чего зависит значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала?
16. Каким требованиям должен удовлетворять стандартный электрод?
17. Можно ли использовать в качестве рабочего электрода хлорсеребряный насыщенный электрод?
18. Относительно каких ионов обратим хлорсеребряный электрод?
19. Что называется электродом второго рода?
20. Что называется окислительно-восстановительным электродом?
21. Как изменится потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода, если вместо раствора хлорида калия его заполнить децемольярным раствором хлороводородной кислоты?
22. Что является теоретической основой потенциометрии?
23. Чем отличается электрический потенциал от электродного потенциала?
24. Что называется ЭДС?
25. Как в потенциометрии измеряют рН раствора?
26. Почему для определения термодинамической константы диссоциации используют экстраполяцию зависимости показателя концентрационной константы диссоциации от корня квадратного из ионной силы раствора?
27. В каких единицах измеряют ЭДС?
28. Какую размерность имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал?

РАБОТА 7. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

Задачи работы

- ▶ Провести измерения удельной электрической проводимости к серии разбавленных растворов сильных и слабых электролитов.
- ▶ На основе результатов измерений построить концентрационные зависимости проводимости растворов в координатах:
 - удельная электрическая проводимость k — молярная концентрация (c);

- молярная электрическая проводимость Λ — молярная концентрация (c);
 - молярная электрическая проводимость Λ — обратная молярная концентрация в степени $1/2$ ($1/c^{1/2}$) — только для слабого электролита.
- Определить константу диссоциации слабого электролита.

Теоретическое пояснение

Электролитами называют вещества, которые при растворении распадаются на ионы. Именно поэтому растворы электролитов проводят электрический ток. Различают слабые и сильные электролиты. *Сильные электролиты* в растворе полностью распадаются на ионы. Даже при очень больших концентрациях спектральные методы не обнаруживают никаких следов недиссоциированного вещества в сильных электролитах. К таким электролитам относятся сильные кислоты и основания, а также соли.

Слабые электролиты, напротив, диссоциируют в растворе в очень малой степени, причем степень их диссоциации зависит от концентрации электролита. Степень диссоциации слабого электролита (α), то есть доля молекул, распавшихся на ионы, обычно составляет менее 1%. По мере уменьшения концентрации электролита в растворе степень диссоциации слабых электролитов увеличивается и при очень маленьких концентрациях приближается к единице. К слабым электролитам относятся соединения с ковалентными связями: слабые кислоты и основания, карбоновые кислоты, аммиак, амины, фенолы и др.

Способность электролитов проводить электрический ток количественно описывается электрической проводимостью. *Электрическая проводимость* есть величина обратная сопротивлению и измеряется в сименсах ($C_m = 1/\Omega$).

Удельной электрической проводимостью κ называют проводимость столба жидкости длиной 1 м и поперечным сечением 1 м². Удельную проводимость измеряют в сименсах, деленных на метр: $\kappa = [C_m/m]$. Удельная проводимость электролита пропорциональна концентрации электролита (c), умноженной на степень его диссоциации (α):

$$\kappa = \Lambda \alpha c, \quad (3.22)$$

где коэффициент пропорциональности Λ называют *подвижностью ионов*. Подвижность иона характеризует скорость его движения в электрическом поле с единичной напряженностью.

На рис. 3.7 представлены концентрационные зависимости удельной электрической проводимости трех сильных электролитов. Для сильных электролитов $\alpha = 1$. Как видно из рис. 3.7, в области малых концентраций удельная проводимость сильных электролитов ($\kappa = \Lambda c$) практически линейно растет с концентрацией (при очень больших концентрациях $c > 1$ моль/л наступают заметные отклонения от линейности, обусловленные взаимодействием ионов). Чем больше суммарная подвижность ионов Λ , тем круче идет зависимость $\kappa(c)$. Наиболее круто идет зависимость проводимости соляной кислоты, из чего можно заключить, что подвижность иона водорода значительно больше подвижности иона калия.

Для сравнения на рис. 3.7 показана также зависимость для слабого электролита — уксусной кислоты CH_3COOH . В растворах слабых электролитов степень диссоциации α мала и с возрастанием концентрации уменьшается. Именно поэтому концентрационная зависимость удельной проводимости слабого электролита расположена значительно ниже, чем для сильных электролитов. Для того чтобы лучше увидеть ход концентрационной зависимости удельной проводимости слабого электролита, она показана отдельно на рис. 3.8 в более крупном

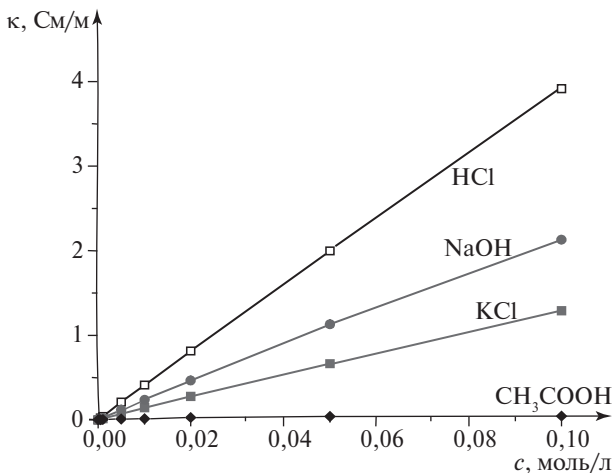


Рис. 3.7. Концентрационные зависимости удельной электрической проводимости водных растворов трех сильных электролитов (HCl, NaOH и KCl) при 25 °С. Для сравнения внизу приведена зависимость для слабого электролита (уксусной кислоты CH_3COOH)

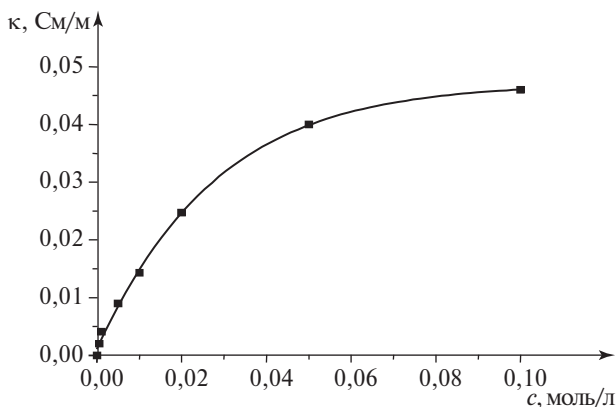


Рис. 3.8. Концентрационная зависимость удельной электрической проводимости водного раствора слабого электролита (уксусной кислоты) при 25 °С

масштабе. Видно, что эта зависимость явно имеет нелинейный характер в отличие от сильных электролитов.

Помимо удельной электрической проводимости часто рассматривают *молярную электрическую проводимость*:

$$\kappa/c = \Lambda \alpha. \quad (3.23)$$

Размерность молярной проводимости: $\Lambda = [\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}]$.

Концентрационные зависимости молярной проводимости для растворов разных электролитов представлены на рис. 3.9. Молярная проводимость сильных электролитов $\kappa/c = \Lambda$ зависит от сорта электролита и слабо меняется с концентрацией.

Отметим, что зависимость молярной проводимости сильных электролитов от концентрации в начальной области концентрации $c < 0,01$ хорошо аппроксимируется формулой:

$$\kappa/c = \Lambda_{\infty} - \alpha c^{1/2}, \quad (3.24)$$

где коэффициент α зависит от сорта иона.

Величина *предельной молярной проводимости* Λ_{∞} представляет собой значение (κ/c) , экстраполированное к нулевой концентрации. Предельная молярная проводимость подчиняется **закону разбавления Кольрауша**, согласно которому при бесконечном разбавлении ионы движутся независимо и молярная проводимость электролита равна сумме молярных проводимостей катионов и анионов:

$$\Lambda_{\infty} = \nu_+ \Lambda_{\infty}^+ + \nu_- \Lambda_{\infty}^-, \quad (3.25)$$

где ν_+ — число катионов; ν_- — число анионов.

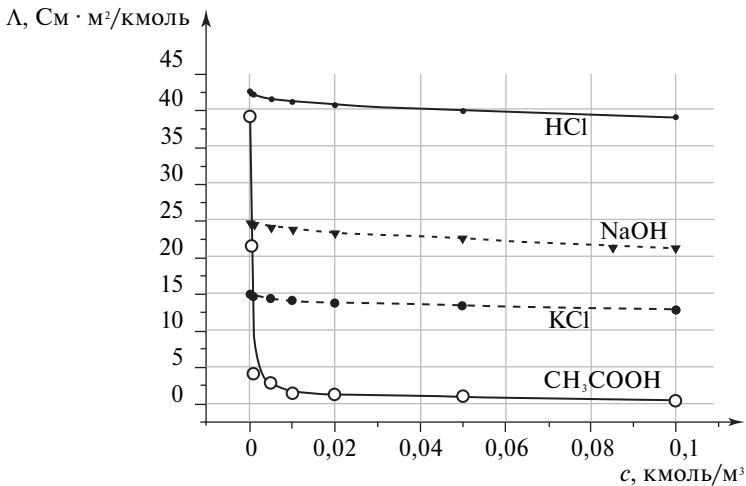


Рис. 3.9. Зависимость молярной электрической проводимости некоторых электролитов от их концентрации при 25 °С

Таблица 3.7. Молярные проводимости Λ_{∞} индивидуальных ионов в воде при бесконечном разбавлении и 25 °С

Ион	Λ_{∞} , См·м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См·м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См·м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См·м ² / кмоль
H ⁺	35,0	Mg ²⁺	10,6	OH ⁻	19,9	HCOO ⁻	5,5
Li ⁺	3,9	Ca ²⁺	11,9	F ⁻	5,5	CH ₃ COO ⁻	4,1
Na ⁺	5,0	Ba ²⁺	12,7	Cl ⁻	7,6	C ₂ H ₅ COO ⁻	3,6
K ⁺	7,3	Cu ²⁺	10,7	Br ⁻	7,8	SO ₄ ²⁻	16,0
Cs ⁺	7,7	Cd ²⁺	10,8	I ⁻	7,7	CO ₃ ²⁻	13,9
Ag ⁺	6,2	Al ³⁺	18,9	NO ₃ ⁻	7,1	[Fe(CN) ₆] ³⁻	29,7

В табл. 3.7 приведены молярные проводимости Λ_{∞} некоторых ионов. Используя данные табл. 3.7 и закон Кольрауша (3.25), можно рассчитать молярную проводимость разбавленных растворов сильных электролитов при бесконечном разбавлении. Например, молярная проводимость бесконечно разбавленного раствора сульфата натрия равна:

$$\Lambda_{\infty}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2\Lambda_{\infty}(\text{Na}^+) + \Lambda_{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \cdot 5,0 + 16,0 = 26 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}.$$

Предельные молярные проводимости Λ_{∞} характеризуют *подвижности* ионов, то есть скорости направленного движения ионов в электрическом поле с напряженностью $E = 1$ В/м. Относительно подвижности ионов экспериментально установлены следующие закономерности.

1. Чем больше заряд иона, тем больше его подвижность.
2. Подвижность ионов обратно пропорциональна вязкости раствора (правило Писаржевского).
3. Чем меньше радиус иона, тем меньше его подвижность в растворе. Причиной этого эффекта является сольватация. Маленькие ионы сильно сольватированы, и их эффективный размер оказывается большим. Именно поэтому маленькие, но сильно сольватированные и имеющие большой эффективный размер ионы Li^+ менее подвижны, чем большие, но мало сольватированные ионы K^+ или ионы NO_3^- .
4. Чем полярнее растворитель (чем больше его диэлектрическая проницаемость ϵ), тем больше размеры гидратированного иона и тем меньше его подвижность.
5. Повышение температуры уменьшает вязкость растворителя и разрушает сольватную оболочку. Это приводит к увеличению подвижности ионов.
6. Наибольшую подвижность имеют ионы H^+ и OH^- . Большая подвижность этих ионов обусловлена особым — эстафетным — механизмом передачи заряда в водном растворе.

Молярная электрическая проводимость слабых электролитов зависит от степени диссоциации. Именно поэтому концентрационная зависимость молярной проводимости слабых электролитов оказывается очень сильной при маленьких концентрациях (рис. 3.9).

Молярная проводимость разбавленных растворов слабых электролитов позволяет определять степень диссоциации электролита в растворе:

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}. \quad (3.26)$$

Степень диссоциации слабого электролита α связана с константой диссоциации K , входящей в закон разбавления Оствальда. Для однозарядного электролита **закон Оствальда** имеет вид:

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (3.27)$$

Для слабых электролитов обычно $\alpha \ll 1$, и величиной α в знаменателе (3.27) можно пренебречь в сравнении с единицей. В результате имеем:

$$K \approx c\alpha^2. \quad (3.28)$$

Откуда

$$\alpha \approx (K/c)^{1/2}. \quad (3.29)$$

На рис. 3.10 показана зависимость степени диссоциации водного раствора уксусной кислоты (слабого электролита) от концентрации, полученная экспериментально путем измерения ее проводимости. Обратите внимание на маленькие значения степени диссоциации почти во всем интервале концентраций, кроме концентраций, близких к нулю.

Подставив формулу (3.26) в (3.29), получаем:

$$(\Lambda/\Lambda_\infty) \approx (K/c)^{1/2}. \quad (3.30)$$

Линейная зависимость (3.30) приведена на рис. 3.11 и фактически представляет собой концентрационную зависимость степени диссоциации рис. 3.10, перестроенную в координатах α от $c^{-1/2}$.

Таким образом, построив экспериментально полученную зависимость (Λ/Λ_∞) от $(1/c)^{1/2}$ и вычислив тангенс угла наклона этого графика относительно оси абсцисс, получают константу диссоциации слабого электролита:

$$K = (\text{tg}\gamma)^2. \quad (3.31)$$

Как следует из формулы (3.29), удельная проводимость к слабого электролита в зависимости от концентрации c , приведенная ранее на рис. 3.8, описывается соотношением:

$$\kappa \approx \Lambda_\infty (Kc)^{1/2}. \quad (3.32)$$

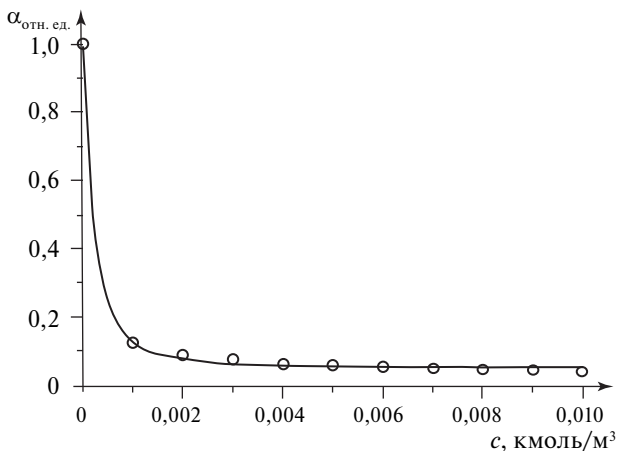


Рис. 3.10. Зависимость степени диссоциации уксусной кислоты от ее концентрации в воде при 25 °C

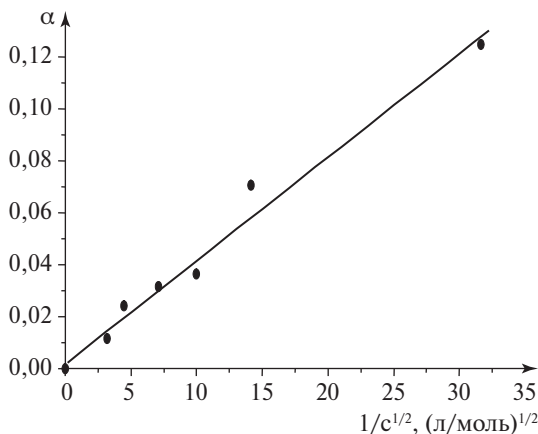


Рис. 3.11. Зависимость степени диссоциации $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ уксусной кислоты от $1/c^{1/2}$. Угловым коэффициентом (тангенс угла наклона) этой прямой равен $K^{1/2}$

Именно поэтому, построив зависимость удельной проводимости от \sqrt{c} , мы получим прямую линию с угловым коэффициентом, равным $\text{tg}\beta \approx \Lambda_\infty \sqrt{K}$. Используя значение Λ_∞ из табл. 3.7, получаем величину K .

Оба способа определения константы диссоциации K по сути эквивалентны, поскольку используют одни и те же экспериментальные данные.

Проводимость растворов электролитов измеряют специальными приборами — *кондуктометрами*.

Рекомендуемая литература

Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия : учебник / под общ. ред. А.П. Беляева. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2018. 752 с. Главы 10, 11, 14.

Оборудование и реактивы

В лаборатории: бюретки, дистиллированная вода, раствор слабой кислоты, растворы сильных электролитов.

Выдаются лаборантом: микропроцессорный кондуктометр, штатив с кольцом для датчика, мерная колба на 100 мл, пипетка Мора вместимостью 25 мл, пронумерованные стаканы вместимостью 100 мл для растворов, груша, стакан для дистиллированной воды, эмалированный поддон.

Исходная концентрация сильных электролитов 0,1 моль/л. Концентрация слабых электролитов приведена в таблице рядом с растворами.

Выполнение работы

Приготовление растворов

1. Получить у лаборанта необходимое оборудование. Стаканчики с исходными растворами известной концентрации имеют номер 5, остальные стаканчики имеют номера от 1 до 4.

2. Для каждого сильного электролита приготовить по четыре раствора с концентрациями, равными 0,02; 0,04; 0,06 и 0,08 моль/л. Концентрации растворов записать в табл. 3.8.

3. Для слабого электролита приготовить четыре раствора методом последовательных разбавлений. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ Из стаканчика № 5 с исходным раствором слабого электролита с помощью пипетки Мора и груши отобрать 25 мл раствора и поместить его в мерную колбу.
- ▶ Добавить в мерную колбу дистиллированной воды до метки, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор. Полученный раствор имеет концентрацию электролита в 4 раза меньшую, чем исходный раствор.
- ▶ Перелить раствор из мерной колбы в стаканчик № 4.
- ▶ Мерную колбу и пипетку Мора ополоснуть дистиллированной водой.
- ▶ Каждый следующий раствор слабого электролита приготовить, как описано выше, разбавляя 25 мл предыдущего раствора в мерной колбе дистиллированной водой и переливая их в стаканчики № 3, № 2 и № 1 соответственно. В стаканчике № 1 будет находиться наиболее разбавленный раствор, концентрация которого в 256 раз меньше концентрации исходного раствора. Необходимо, чтобы объем растворов в стаканчиках составлял ~75 мл. Концентрации растворов записать в табл. 3.9.
- ▶ С помощью кондуктометра провести измерение удельной электрической проводимости серии растворов каждого электролита. (Правила работы с кондуктометром приведены в приложениях 10–12.) Перед измерениями каждой серии растворов промыть кондуктометрическую ячейку дистиллированной водой. Электрическая

проводимость воды после промывания не должна превышать 6 мкСм/см. Измерения внутри серии начинать с самого разбавленного раствора. Каждая серия растворов должна быть измерена трижды, и перед каждым измерением серии кондуктометрическая ячейка должна быть промыта.

- ▶ Записать полученные значения удельной электрической проводимости в табл. 3.8 и 3.9, отмечая единицы измерения, высвечиваемые на табло кондуктометра.
- ▶ Перевести удельную электропроводность в [См/м], то есть умножив на 10^{-4} величину в [мкСм/см], а величину в [мСм/см] — на 10^{-1} .

Обработка результатов

1. Если удельная электрическая проводимость раствора меньше 200 мкСм/см, вычесть из нее значение $\kappa(\text{H}_2\text{O})$. Результаты занести в табл. 3.8 и 3.9.

2. Вычислить молярную электрическую проводимость Λ исследованных растворов, используя формулу (3.23). Результаты расчета поместить в табл. 3.8 и 3.9.

3. Построить зависимости удельной κ и молярной Λ электрических проводимостей растворов от их концентрации c .

4. Используя построенные зависимости, сформулировать выводы, в которых классифицировать изученные электролиты и указать критерии, на основании которых проведена их классификация.

Таблица 3.8. Удельная и молярная электрическая проводимость разбавленных растворов сильных электролитов

Номер раствора	c , кмоль/м ³	$\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$, См/м	Λ , См · м ² /кмоль
Электролит 1			
1			
...			
5			
Электролит 2			
1			
...			
5			

Таблица 3.9. Удельная и молярная электрическая проводимость разбавленных растворов слабого электролита

Номер раствора	c , кмоль/м ³	$(1/c)^{1/2}$, м ^{3/2} /кмоль ^{-(1/2)}	$\kappa - \kappa_{H_2O}$, См/м	Λ , См · м ² /кмоль
Электролит 3 (слабая кислота)				
1.				
...				
5.				
tg α				
$K_{\text{экспериментальное}}$				
$K_{\text{табличное}}$				

5. Для слабого электролита определить константу диссоциации. Для этого необходимо:

- ▶ построить зависимость Λ/Λ_{∞} от $1/c^{1/2}$, вычислив предельную молярную проводимость Λ_{∞} из данных табл. 3.7;
- ▶ рассчитать тангенс угла наклона графика относительно оси абсцисс согласно уравнению

$$\operatorname{tg} \gamma = (K)^{1/2}; \quad (3.33)$$

- ▶ вычислить константу диссоциации и сравнить ее с табличным значением.

Варианты заданий

Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
HCl	K ₂ SO ₄	KCl	NaCl	KNO ₃
BaCl ₂	CuSO ₄	MgSO ₄	CdSO ₄	CaCl ₂
CH ₃ COOH	HCOOH	C ₂ H ₅ COOH	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH

Вопросы для самопроверки

1. Какие электролиты являются сильными и слабыми?
2. Что называется константой и степенью диссоциации слабого электролита?
3. От чего зависят константа и степень диссоциации слабого электролита?

4. Как экспериментально определить эти величины?
5. Какая кислота сильнее: с $K = 10^{-5}$ или с $K = 10^{-3}$, с $pK_a = 5$ или 3?
6. Что называется удельной и молярной электрической проводимостью?
7. От чего зависят удельная и молярная электрические проводимости?
8. На одном рисунке приведите графики зависимостей удельной электрической проводимости водных растворов слабой и сильной кислот.
9. На одном рисунке приведите графики зависимостей молярной электрической проводимости водных растворов слабой и сильной кислот.
10. Почему концентрационная зависимость удельной проводимости сильного электролита имеет линейный характер, а слабого — нелинейный?
11. Что называется кондуктометрией?
12. Зависит ли удельная проводимость раствора электролита от природы растворителя?
13. Зависит ли удельная проводимость раствора электролита от его объема?
14. Что называется предельной молярной проводимостью?
15. Зависит ли предельная молярная проводимость от степени диссоциации раствора?

РАБОТА 8. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА

Задачи работы

- ▶ Провести кондуктометрическое титрование заданных растворов, построить кондуктограммы и по точкам эквивалентности рассчитать концентрацию вещества в растворе.
- ▶ Охарактеризовать химические процессы, протекающие в растворе при титровании, и свойства участвующих в них веществ (расшифровать кондуктограмму).

Теоретическое пояснение

Кондуктометрическим титрованием называют титрометрический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости титруемого раствора.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток. Электрический ток переносится заряженными частицами. В растворах такими частицами являются ионы растворенного вещества. Вещества, которые при растворении распадаются на ионы, называются *электролитами*. Если на ионы распадаются все молекулы вещества — электролиты называются *сильными*; если только часть из них — *слабыми*.

Количественно проводимость оценивают одноименной физической величиной — электрической проводимостью G , под которой подразумевают электрический ток, пропускаемый системой при приложении к ней единичной разности потенциалов. Единицей измерения G служит сименс (См)¹. Кроме проводимости проводящие свойства оценивают удельной электрической проводимостью κ и молярной электрической проводимостью Λ .

Удельной электрической проводимостью κ называют проводимость образца длиной 1 м с поперечным сечением 1 м². По сути, удельная проводимость — это электрический ток в нормированных условиях, а электрический ток прямо пропорционален концентрации носителей тока и скорости их движения. Именно поэтому удельная электрическая проводимость также прямо пропорциональна этим величинам и для нее справедливо выражение:

$$\kappa = q\alpha uc, \quad (3.34)$$

где q — электрический заряд носителя тока; α — степень диссоциации, представляющая собой отношение количества молекул, распавшихся при растворении на ионы, к исходному количеству молекул; c — концентрация растворенного вещества; u — обобщенная электрическая подвижность, учитывающая скорости движения всех ионов, участвующих в токопереносе.

Подвижность иона называют скорость движения иона в электрическом поле с единичной напряженностью.

Молярной электрической проводимостью Λ называют проводимость раствора, содержащего 1 кмоль электролита.

$$\Lambda = \kappa/c = q\alpha u. \quad (3.35)$$

При малых концентрациях ионы двигаются независимо друг от друга и в пределе, при бесконечном разбавлении, характеризуются

¹ Не путать его обозначение с обозначением единицы длины — сантиметра.

предельной молярной проводимостью Λ_{∞} . Величина Λ_{∞} зависит только от природы ионов и подчиняется **закону разбавления Кольрауша**. Закон гласит: при бесконечном разбавлении молярная проводимость электролита $K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-}$, 1 кмоль которого диссоциирует на v_+ кмоль катиона K^{z_+} и v_- кмоль аниона A^{z_-} , равна сумме молярных проводимостей катионов и анионов:

$$\Lambda_{\infty} \left(K_{v_+}^{z_+} A_{v_-}^{z_-} \right) = v_+ \Lambda_{\infty}^+ + v_- \Lambda_{\infty}^- \quad (3.36)$$

В табл. 3.10 приведены молярные проводимости Λ_{∞} некоторых ионов.

Используя данные табл. 3.10 и закон Кольрауша (3.36), можно рассчитать молярную проводимость разбавленных растворов при бесконечном разбавлении. Например, молярная проводимость бесконечно разбавленного раствора сульфата натрия равна:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\infty}(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= 2\Lambda_{\infty}(\text{Na}^+) + \Lambda_{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = \\ &= 2 \cdot 5,0 + 16,0 = 26 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}. \end{aligned}$$

Из закона Кольрауша следует, что проводимость раствора зависит от его состава. Состав раствора при протекании химической реакции, в том числе реакции титрования, изменяется. Следовательно, по проводимости раствора в процессе титрования можно контролировать сам процесс титрования. Такое становится возможным, если в ходе титрования ионы с одной подвижностью заменяются ионами с другой подвижностью, или если в процессе титрования изменяется общая концентрация ионов в растворе.

Таблица 3.10. Молярные проводимости Λ_{∞} индивидуальных ионов в воде при бесконечном разбавлении и 25 °С

Ион	Λ_{∞} , См · м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См · м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См · м ² / кмоль	Ион	Λ_{∞} , См · м ² / кмоль
H ⁺	35,0	Mg ²⁺	10,6	ОН ⁻	19,9	HCOO ⁻	5,5
Li ⁺	3,9	Ca ²⁺	11,9	F ⁻	5,5	CH ₃ COO ⁻	4,1
Na ⁺	5,0	Ba ²⁺	12,7	Cl ⁻	7,6	C ₂ H ₅ COO ⁻	3,6
K ⁺	7,3	Cu ²⁺	10,7	Br ⁻	7,8	SO ₄ ²⁻	16,0
Cs ⁺	7,7	Cd ²⁺	10,8	I ⁻	7,7	CO ₃ ²⁻	13,9
Ag ⁺	6,2	Al ³⁺	18,9	NO ₃ ⁻	7,1	[Fe(CN) ₆] ³⁻	29,7

Для кондуктометрического титрования применяют кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные и комплексообразующие химические реакции.

Практически кондуктометрическое титрование реализуется путем снятия зависимости электрической проводимости титруемого раствора от объема, добавленного к этому раствору титранта: титрант равными порциями (0,1–0,2 мл) добавляют в раствор и измеряют удельную электрическую проводимость раствора κ .

Кривую зависимости проводимости от объема прилитого титранта называют *кондуктометрической кривой*, или *кондуктограммой*.

Для любого вида титрования кондуктограмма представляет собой набор прямолинейных отрезков (рис. 3.12, 3.13). Точки изломов на кондуктограмме соответствуют точкам эквивалентности.

Расчет концентрации титруемого электролита проводят на основе **закона Дальтона**: вещества взаимодействуют между собою эквивалентами.

Из этого закона следует формула:

$$c_0 = c_T V_3 / V_0, \quad (3.37)$$

где V_0 — объем титранта в точке эквивалентности, мл; c_T — молярная концентрация эквивалента титранта, моль-экв/л; V_0 — начальный объем титруемого раствора; c_0 — молярная концентрация эквивалента титруемого раствора, моль-экв/л.

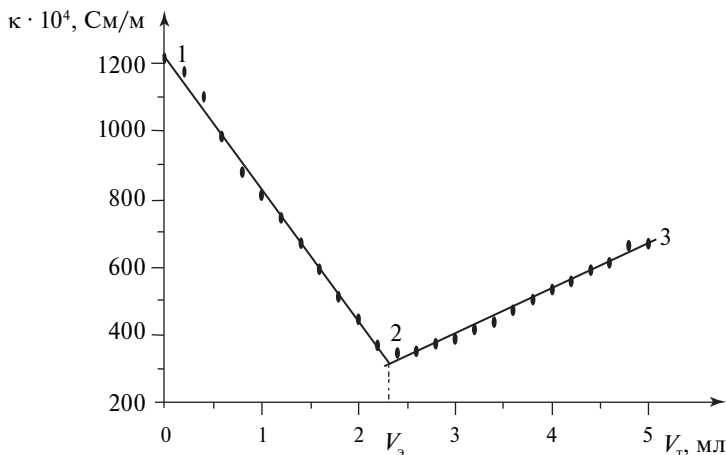
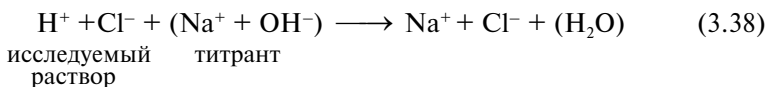


Рис. 3.12. Кондуктограмма по результатам титрования соляной кислоты раствором NaOH: κ — удельная электрическая проводимость; V_T — объем титранта; V_3 — объем титранта в точке эквивалентности; 1, 2, 3 — контрольные точки (объяснение см. в тексте)

Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH , с реакцией титрования в ионном виде:



До добавления титранта (точка 1 на рис. 3.12) проводимость раствора определяется концентрацией и подвижностью ионов H^+ и Cl^- , причем поскольку подвижность ионов H^+ много больше подвижности Cl^- , то основной вклад в токоперенос вносят ионы водорода:

$$\kappa_{\text{исх}} = c_{\text{HCl}} (\Lambda_{\text{H}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}). \quad (3.39)$$

По мере добавления титранта в исследуемый раствор удельная электропроводность снижается (см. рис. 3.12), так как ионы водорода будут замещаться ионами натрия, обладающими меньшей подвижностью. В точке эквивалентности V_3 (точка 2 на рис. 3.12) вся кислота оказывается оттитрованной, и удельная проводимость определяется только концентрацией и подвижностью ионов натрия и хлора:

$$\kappa_3 = c_{\text{NaCl}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}). \quad (3.40)$$

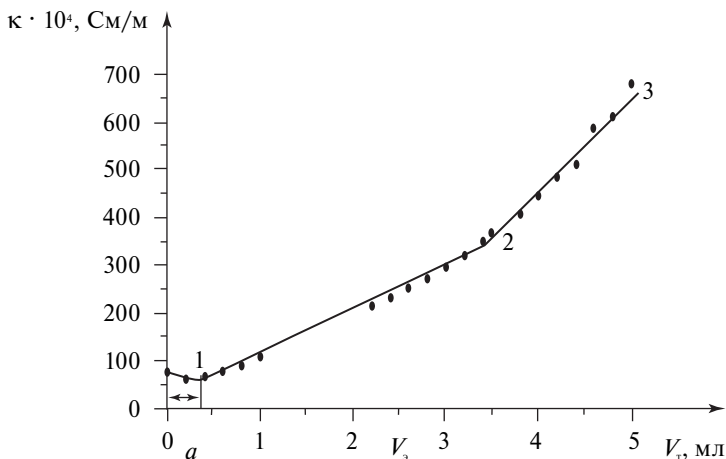


Рис. 3.13. Кондуктограмма по результатам титрования уксусной кислоты раствором NaOH : κ — удельная электрическая проводимость; V_t — объем титранта; V_3 — объем титранта в точке эквивалентности; 1, 2, 3 — контрольные точки (объяснение см. в тексте)

После точки эквивалентности (точка 3 на рис. 3.12) добавляемый титрант не расходуется, а диссоциирует на ионы и тем самым увеличивает проводимость раствора. Восходящая ветвь обусловлена избытком титранта. Проводимость раствора в этой области концентраций определяется суммарной электропроводностью ионов натрия, хлора и гидроксид-ионов:

$$\kappa_{\text{п}} = c_{\text{NaCl}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{Cl}^-}) + c_{\text{NaOH}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}). \quad (3.41)$$

Несимметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях ионов H^+ и OH^- .

В качестве второго примера рассмотрим кондуктометрическое титрование раствора уксусной кислоты раствором NaOH (см. рис. 3.13). Уксусная кислота — слабый электролит ($\alpha \ll 1$). Именно поэтому до начала титрования (точка 1) концентрация ионов в растворе мала. Величину $\kappa_{\text{исх}}$ можно рассчитать по уравнению:

$$\kappa_{\text{исх}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \alpha (\Lambda_{\text{H}^+}^{\infty} + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\infty}). \quad (3.42)$$

При титровании протекает реакция:



Добавление титранта ведет к образованию сильного электролита, увеличивающего концентрацию токопереносящих ионов. Именно поэтому удельная проводимость титруемого раствора возрастает.

Иногда на начальной стадии титрования проводимость несколько уменьшается (область *a* на рис. 3.13). Это обусловлено подавлением диссоциации уксусной кислоты сильным электролитом, что уменьшает и без того малую концентрацию высокоподвижных протонов.

В точке эквивалентности (точка 2) уксусная кислота полностью израсходована, и в растворе имеется только соль — сильный электролит:

$$\kappa_{\text{э}} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}). \quad (3.44)$$

После точки эквивалентности (точка 3) перетитрованный раствор содержит, кроме соли CH_3COONa , избыточное количество титранта (NaOH), являющегося сильным электролитом. Отсюда рост удельной проводимости:

$$\kappa_{\text{п}} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) + c_{\text{NaOH}} (\Lambda_{\text{Na}^+} + \Lambda_{\text{OH}^-}). \quad (3.45)$$

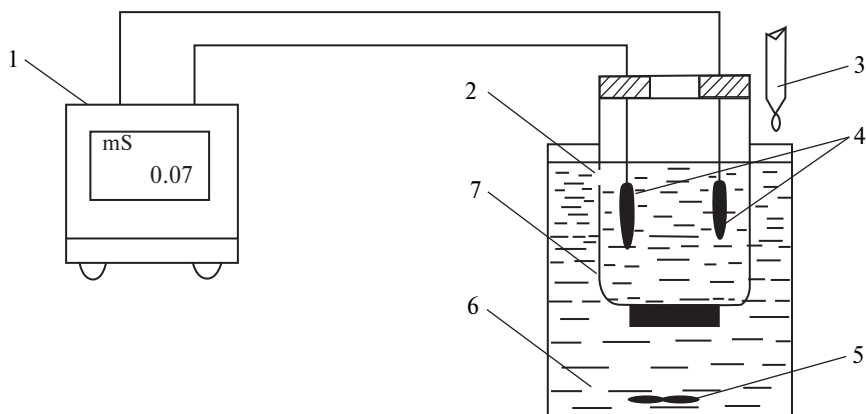


Рис. 3.14. Установка для кондуктометрического титрования: 1 — измерительный блок; 2 — отверстие для заполнения раствором; 3 — бюретка с титрантом; 4 — измерительные пластины; 5 — магнитная мешалка; 6 — титруемый раствор; 7 — кондуктометрическая ячейка

Увеличение скорости нарастания проводимости обусловлено образованием ионов более подвижных, чем существовали до точки эквивалентности (ионы гидроксила — вместо ацетат-ионов).

Проводимость раствора электролита в ходе титрования измеряют специальным прибором — *кондуктометром* (рис. 3.14). Конструктивно кондуктометр выполнен в виде двух блоков: измерительного блока 1 и кондуктометрической ячейки 7. Измерительный блок содержит источник постоянного тока, устройство для измерения тока, устройство пересчета тока в удельную проводимость и индикаторное табло. Кондуктометрическая ячейка представляет собой две пластины 4 известной площади, строго зафиксированные друг относительно друга на определенном расстоянии в цилиндрическом корпусе. Корпус после помещения в раствор электролита заполняется раствором через отверстие 2. К пластинам от источника тока прикладывается разность потенциалов, в результате между пластинами возникает электрический ток, носителями которого являются ионы электролита. Величина тока измеряется в измерительном блоке и пересчитывается на удельную проводимость, значение которой высвечивается на табло измерительного блока.

Рекомендуемая литература

Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия : учебник / под общ. ред. А.П. Беляева. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2018. 752 с. Глава 14.

Оборудование и реактивы

В лаборатории: исходные растворы электролитов и титрантов, бюретки.

Выдаются лаборантом: кондуктометр (например, кондуктометр «Анион-410К»), магнитная мешалка, штатив, стаканчики вместимостью 100 мл.

Порядок работы с прибором для измерения удельной проводимости кондуктометром «Анион-410К» приведен в приложении 11.

Выполнение работы

1. Получить у лаборанта необходимое оборудование.

2. В стаканчиках вместимостью 100 мл приготовить два раствора для титрования объемом по 75 мл, отмеряя необходимые объемы исходных электролитов и воды с помощью бюреток (по варианту задания).

3. Перед титрованием раствора измерить удельную проводимость воды (согласно приложениям 10–12). Если показания кондуктометра превышают величину 5,5 мкСм/см, промыть датчик дистиллированной водой.

4. В стаканчик с первым раствором, приготовленным для титрования, поместить якорь магнитной мешалки и датчик кондуктометра. *Внимание: отверстие в датчике кондуктометра должно быть полностью скрыто раствором, а якорь магнитной мешалки не должен касаться датчика!*

5. Измерить удельную проводимость исходного раствора и записать в табл. 3.11.

6. Стаканчик с раствором поставить на магнитную мешалку, включить мешалку и отрегулировать число оборотов. Из микробюретки, расположенной над стаканчиком, порциями по 0,2 мл добавлять титрант, пока не будет слито 5 мл титранта.

7. После введения каждой порции ждать установления постоянно значения показаний кондуктометра и только после этого результаты измерений записывать в табл. 3.11. *Внимание! Единицы измерения по мере титрования могут изменяться.* В табл. 3.11 заносятся величины k , выраженные в [мкСм/см].

8. По окончании титрования раствор вылить. Датчик промыть дистиллированной водой так, чтобы показания прибора составляли 3–5,5 мкСм/см.

Таблица 3.11. Результаты кондуктометрического титрования

Раствор 1 (состав раствора). Титрант: состав, $C_T = \dots$		Раствор 2 (состав раствора). Титрант: состав, $C_T = \dots$	
V_T , мл	κ , мкСм/см	V_T , мл	κ , мкСм/см
0		0	
0,2		0,2	
0,4		0,4	
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
5,0		5,0	

9. Провести титрование второго раствора, как описано выше, соответствующим титрантом. Результаты титрования занести в табл. 3.11.

Обработка экспериментальных данных

1. Построить кондуктограммы. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ На лист миллиметровой бумаги размером 15×20 см нанести оси диаграммы: ось абсцисс — объем титранта (масштаб $25 \text{ мм} = 1 \text{ мл}$); ось ординат — κ (масштаб $20 \text{ мм} = 100 \text{ мкСм/см}$ или $0,01 \text{ См/м}$).
- ▶ Данные из табл. 3.11 нанести на миллиметровую бумагу.

2. Определить точки эквивалентности и эквивалентные объемы. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ Выбрать группы точек, через которые можно провести прямые, и провести их.
- ▶ Найти точки пересечения прямых. Эти точки называются точками эквивалентности. Абсциссы этих точек соответствуют эквивалентным объемам V_3 .
- ▶ По уравнению (3.37) вычислить концентрацию электролита в растворе c_0 .

Результаты вычислений занести в табл. 3.12.

3. Проанализировать, полученные результаты. Для этого необходимо выполнить следующее.

- ▶ Записать выражения для удельной электрической проводимости в начальной точке кондуктограммы, в точке эквивалентности и в произвольной точке перетитрованного раствора.

Таблица 3.12. Обработка результатов кондуктометрического титрования

Параметр	Раствор 1	Раствор 2
V_3 , мл		
c_0 , моль/л		

- ▶ Ответить на следующие вопросы.
 - Как и почему отличаются значения $\kappa_{исх}$ и κ_3 ?
 - Как и почему отличаются значения κ_3 и $\kappa_{п}$?
 - Как изменяются концентрации отдельных ионов в процессе титрования?
- ▶ Сформулировать выводы.

Варианты заданий

Вариант	№ раствора	Электролит и его объем	Объем воды, мл	Титрант
1	1	2 мл 0,1 моль/л CH_3COOH	73	0,1 моль/л NaOH
	2	3 мл 0,1 моль/л CH_3COOH	72	0,1 моль/л NaOH
2	1	2 мл 0,1 моль/л NaOH	73	0,1 моль/л HCl
	2	2 мл 0,1 моль/л NaOH	73	0,1 моль/л CH_3COOH
3	1	2 мл 0,1 моль/л HCl	73	0,1 моль/л NaOH
	2	2 мл 0,1 моль/л HCl 1 мл 0,1 моль/л CH_3COOH	72	0,1 моль/л NaOH

Вопросы для самопроверки

1. Какие электролиты называются сильными и слабыми?
2. Что называется кондуктометрическим титрованием?
3. Что называется кондуктограммой и каковы ее особенности?
4. Какова концентрация титруемого иона в точке эквивалентности?
5. Нарисуйте схематически кондуктограммы при титровании щелочи сильной кислотой.

6. Нарисуйте схематически кондуктограммы при титровании щелочи слабой кислотой.

7. Нарисуйте схематически на одном рисунке кондуктограммы при титровании двух растворов щелочи разной концентрации сильной кислотой.

8. Нарисуйте схематически на одном рисунке кондуктограммы при титровании двух растворов сильной кислоты разной концентрации слабым основанием.

9. Нарисуйте схематически кондуктограмму при титровании смеси сильного и слабого основания сильной кислотой.

10. Нарисуйте схематически кондуктограмму при титровании смеси сильного и слабого основания слабой кислотой.

11. Нарисуйте схематически кондуктограмму при титровании смеси сильной и слабой кислоты сильным основанием.

12. Нарисуйте схематически кондуктограмму при титровании смеси сильной и слабой кислоты слабым основанием.