

Практические занятия

Электрическая проводимость растворов. Кондуктометрическое титрование

Для Портал школьной прессы Запорожской гимназии №19
Запорожского городского совета

Автор: Елена Ножко

1. Краткие теоретические сведения об электропроводности водных растворов электролитов

Проводники электрического тока и электропроводность

Электрический ток представляет собой поток электрических зарядов. Этот поток зарядов протекает по проводнику. Выделяют проводники двух типов.

Электронные проводники (проводники первого рода). Поток зарядов в электронном проводнике представляет собой поток электронов. Вследствие этого в электронном проводнике не происходит переноса вещества. К электронным проводникам принадлежат металлы.

Электролитические проводники (проводники второго рода). Поток зарядов в электролитическом проводнике обусловлен перемещением ионов. Так что в данном случае происходит перенос вещества. Электролитические проводники называют электролитами. Ими могут быть чистые вещества, например, расплавы солей, или водные растворы кислот, оснований и солей.

Единицы измерения электрических величин в Международной системе единиц (СИ).

Единица силы электрического тока (I) – Ампер (А);

Единица количества электричества (электрического заряда) – Кулон (Кл). Кулон – это количество электрического заряда, переносимое током силой в один ампер за одну секунду: $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \times \text{с}$

Единица электрического напряжения или разности потенциалов (V) - Вольт (В). При перемещении заряда величиной в один Кулон между точками с разностью потенциалов в один Вольт выполняется работа в один Джоуль:

$1 \text{ В} = 1 \text{ Дж} \times \text{А}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ Разность потенциалов связана с силой электрического тока законом Ома:

$$V = I \times R$$

R- сопротивление. Единицей сопротивления является Ом: $1 \text{ Ом} = 1 \text{ В} \times 1 \text{ А}^{-1}$

Величину, обратную электрическому сопротивлению, называют **электропроводностью**. Она обозначается символом L. Единицей электропроводности является Сименс (См): $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$

Удельная электропроводность

Длина и площадь поперечного сечения проводника связаны с его сопротивлением соотношением:

$$\rho = S \times R / l$$

где ρ – удельное сопротивление, S – площадь поперечного сечения проводника, l – длина проводника. Единица измерения удельного сопротивления Ом \times м. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью или электрической проводимостью и обозначается греческой буквой κ (каппа). Таким образом, $\kappa = 1 / \rho$. Единицей измерения удельной электропроводности является См \times м⁻¹ или См \times см⁻¹

Удельная электропроводность раствора электролита называется его электрической проводимостью.

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического теплового движения. Под действием электрического поля ионы приобретают направленное движение, скорость которого пропорциональна градиенту потенциала. **Скорость движения иона при единичном градиенте потенциала называют электрической подвижностью иона.** Удельная электрическая проводимость сильных электролитов зависит от концентрации электролита и подвижности ионов. С ростом концентрации вначале, в области малых концентраций, отмечается увеличение электрической проводимости, а затем происходит ее падение из-за электростатического взаимодействия между ионами в области высоких концентраций. В растворах слабых электролитов электростатические взаимодействия между ионами отсутствуют, поэтому зависимость электрической проводимости от концентрации незначительна.

Эквивалентная электропроводность

Под эквивалентной электропроводностью понимают электропроводность объема раствора электролита, содержащего растворенное вещество количеством $n_{\text{Э}} = 1$ моль, заключенного между двумя плоскопараллельными и отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см электродами. Ее размерность См \times см² \times моль⁻¹. Эквивалентную электропроводность для раствора нормальной концентрации C моль/л рассчитывают по уравнению:

$$\lambda_c = \frac{\kappa}{C} 1000 \quad (1.1)$$

Зависимость эквивалентной электрической проводимости водных растворов сильных электролитов от концентрации определяется, в основном, силами межионного взаимодействия, которое оценивается расстоянием между ионами. Сольватированные ионы в растворе электролита находятся в тепловом беспорядочном движении. Вследствие электростатических сил между ионами их распределение в объеме не случайно: вблизи каждого положительного иона возникает избыток отрицательных ионов (и наоборот). Каждый ион окружен ионной атмосферой, заряд которой равен и противоположен по знаку заряду центрального иона. При движении в электрическом поле наличие ионной атмосферы вызывает взаимное

торможение ионов (Рис.1). Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона, вызывает **электрофоретическое (или катафоретическое)** торможение. Это вызывает дополнительную электрофоретическую силу трения, уменьшающую абсолютную скорость передвижения иона. **Релаксационный эффект** или эффект симметрии вызывается тем, что при движении иона ионная атмосфера разрушается, а вновь образованная несимметрична: плотность впереди движущегося иона меньше, чем позади. Избыток противоположных зарядов позади иона и вызывает торможение.

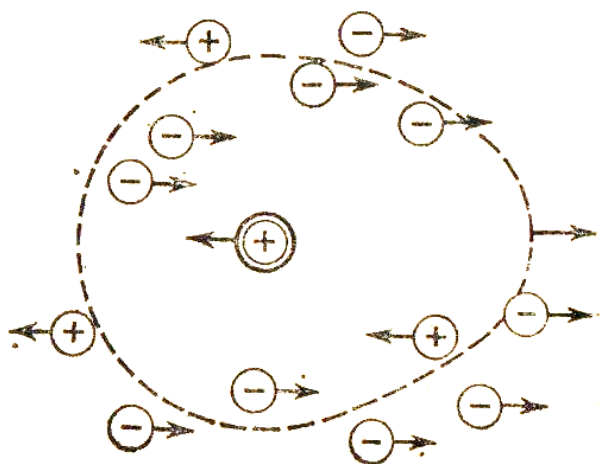


Рис. 1- Движение центрального иона и ионной атмосферы в электрическом поле.

В бесконечно разбавленных растворах электролитов ($C \rightarrow 0$) межионное взаимодействие исчезает, и эквивалентная электропроводность стремится к предельному значению λ_{∞} . При этом

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-} \quad (1.2)$$

Уравнение 1.2.2 выражает закон Кольрауша о независимости движения ионов:

Эквивалентная электрическая проводимость раствора (подвижность) при бесконечном разведении является аддитивной величиной, которая равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона.

Подвижность иона – произведение его абсолютной скорости на число Фарадея: $\lambda = F(U_{K+} + U_{A-})$

В растворах слабых электролитов межионные взаимодействия слабы и ионы движутся независимо друг от друга при любой концентрации. Сопоставляя эквивалентную электрическую проводимость при заданной концентрации слабого электролита с предельным значением, можно вычислить степень диссоциации:

$$\alpha = \lambda_C / \lambda_{\infty} \quad (1.3)$$

В растворах сильных электролитов при явлении электропроводности необходимо учитывать специфичность взаимодействия движущихся ионов.

Для этого вводится **коэффициент электропроводности** f_{λ} (Бьеррум). Коэффициент электропроводности отличается от коэффициента активности γ , который относится к растворам в равновесном состоянии (!). Значение f_{λ} легко найти из соотношения, аналогичного уравнению 1.3:

$$f_{\lambda} = \lambda_c / \lambda_{\infty} \quad (1.4)$$

Величина f_{λ} зависит от концентрации электролита и его валентного типа. В 0,1N растворе электролита 1-1 (КА) $f_{\lambda}=0,8$; 1-2 или 2-1 (K_2A или KA_2) $f_{\lambda}=0,7$; 1-3 или 3-1 (K_3A или KA_3) $f_{\lambda}=0,4$.

Для сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации выражается по-разному. В области малых концентраций, когда $C < 0,01$ моль/л, концентрационная зависимость описывается уравнением Кольрауша – Онзагера, называемым законом квадратного корня:

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C} \quad (1.5)$$

Для более высоких концентраций – законом кубического корня:

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - A^1\sqrt[3]{C} \quad (1.6)$$

Для слабых электролитов концентрационная зависимость имеет вид:

$$\lambda_c = \frac{B}{\sqrt{C}} = B \times C^{-1/2} \quad (1.7),$$

или в логарифмической форме:

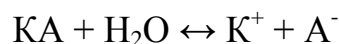
$$\lg \lambda_c = \lg B - 1/2 \lg C \quad (1.8).$$

Величины A , A^1 , B зависят от температуры, вязкости, диэлектрической проницаемости среды, природы и типа электролита.

2. Практическое применение электропроводности водных растворов электролитов

2.1. Ионные равновесия. Определение степени и константы диссоциации слабых электролитов, коэффициента электропроводности (кажущейся степени диссоциации) сильных электролитов

Для количественного описания процесса диссоциации растворенных веществ на ионы можно использовать законы химического равновесия, применяемые к химическим реакциям при постоянных температуре и давлении или температуре и объеме. В растворах слабых электролитов ионное равновесие устанавливается между недиссоциированными молекулами и ионами при любой концентрации и подчиняется закону действия масс. Рассмотрим диссоциацию молекул слабого электролита на два однозарядных иона:



Согласно закону действия масс имеем:

$$K = \frac{a(K^+) \times a(A^-)}{a(KA) \times a(H_2O)} \quad (1.9)$$

Активность воды в разбавленных растворах практически постоянна, поэтому произведение $K \times a(H_2O) = \text{const}$ обозначают K_d и называют термодинамической константой диссоциации:

$$K_{d,a} = \frac{a(K^+) \times a(A^-)}{a(KA)} \quad (1.10)$$

Если концентрация слабого электролита мала, вместо активностей можно брать значения молярной концентрации и уравнение (3.2) примет вид:

$$K_{d,c} = \frac{C(K^+) \times C(A^-)}{C(KA)} \quad (1.11)$$

Пусть степень диссоциации электролита при заданной молярной концентрации C равна α_c . В состоянии равновесия $C(K^+) = C(A^-) = \alpha_c C$; $C(KA) = (1 - \alpha_c) C$, тогда

$$K_{d,c} = \frac{\alpha_c^2 \times C}{1 - \alpha_c} \quad (1.12)$$

Полученное выражение является математическим описанием **закона разведения Оствальда**. Так как $\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty}$, то

$$K_{d,c} = \frac{\lambda_c^2 \times C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_c)} \quad (1.13)$$

Величину $K_{d,c}$ называют классической константой диссоциации, условной константой диссоциации и т. п. **Она имеет постоянное значение только для очень разбавленных растворов**, когда средний ионный коэффициент активности $\gamma_\pm \rightarrow 1$. Для растворов электролитов типа KA с малой ионной силой

$$K_{d,a} = K_{d,c} \gamma_\pm^2 \quad (1.14)$$

Зная константу диссоциации, можно рассчитать изменение стандартных значений термодинамических функций при электролитической диссоциации. Стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG_d^0 вычисляют для стандартных условий, когда $a(K^+) = a(A^-) = a(KA) = 1$, по уравнению:

$$\Delta G_d^0 = -RT \lg K_{d,a} = -19,148 T \lg K_{d,a}, \text{ Дж/моль} \quad (1.15)$$

Стандартное изменение энтальпии ΔH_d^0 определяют по значениям двух констант диссоциации, полученных для температур T_1 и T_2 .

$$\Delta H_d^0 = 2,303 R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{\Delta,a,T_2}}{K_{\Delta,a,T_1}}, \text{ Дж/моль} \quad (1.16)$$

Стандартное изменение энтропии ΔS_d^0 вычисляют по полученным значениям энергии Гиббса и энтальпии:

$$\Delta S_d^0 = (\Delta H_d^0 - \Delta G_d^0) / T \quad (1.17)$$

Пример 1. Сопротивление 0,05N раствора нитрата серебра при 18°C, измеренное в сосуде с электродами, емкость сопротивления которых 0,5 см⁻¹ равно 100 Ом. Найдите удельную электропроводность и коэффициент

электропроводности f_λ электролита. (Подвижности ионов даны в приложении, табл.1).

Решение: Емкость сопротивления электродов в электролитической ячейке представляет собой не что иное, как константу сосуда $l/s = 0,5 \text{ см}^{-1}$.

Удельная электропроводность связана с константой сосуда K и сопротивлением R соотношением: $\kappa = K/R$, следовательно, $\kappa = 0,5/100 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$.

Коэффициент электропроводности или кажущаяся степень диссоциации электролита может быть рассчитана по формуле: $f_\lambda = \lambda_c/\lambda_\infty$. При этом предельное значение эквивалентной электропроводности $\lambda_\infty = \lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-)$. Воспользовавшись справочными данными, получим:

$$\lambda_\infty = 54 + 61,6 = 115,6 \text{ См см}^2/\text{моль}$$

Эквивалентная электропроводность при заданной концентрации электролита $\lambda_c = 1000 \text{ к/С}_\Omega$, $\lambda_c = 10^3 \times 5 \times 10^{-3} / 0,05 = 100 \text{ См см}^2/\text{моль}$.

Величина коэффициента электропроводности: $f_\lambda = 100/115,6 = 0,865$ или 86,5%

Пример 2. Удельная электропроводность водного раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л имеет величину 0,000471 См/см. Эквивалентная электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении 389 См см²/моль. Определите степень и константу диссоциации кислоты.

Решение: $\alpha = \lambda_c/\lambda_\infty$. При этом $\lambda_c = 1000 \text{ к/С}_\Omega$,
 $\lambda_c = 10^3 \times 4,71 \times 10^{-4} / 10^{-1} = 4,71 \text{ См см}^2/\text{моль}$ и $\alpha = 4,71/389 = 0,012$ или 1,2%.
Константа диссоциации

$$K_{д,с} = \frac{\alpha^2 \times C}{1 - \alpha}, \quad K_{д,с} = (0,012)^2 \times 0,1 / (1 - 0,012) = 1,45 \cdot 10^{-5}$$

Задачи для самоподготовки

1.3.1. При 18°C удельная электропроводность раствора муравьиной кислоты составила $5,5 \times 10^{-3} \text{ См/см}$. Массовая доля кислоты 0,0494, плотность раствора $1,012 \text{ г/см}^3$. Найдите степень и константу диссоциации кислоты.

1.3.2 Уксусная кислота, массовая доля которой в водном растворе 4,33%, а плотность раствора $1,005 \text{ г/см}^3$, имеет величину удельной электропроводности $1,2 \times 10^{-3} \text{ См/см}$. Найдите степень и константу диссоциации кислоты.

1.3.3. При 18°C удельная электропроводность 5%-ного раствора нитрата магния составляет $4,38 \times 10^{-2} \text{ См/см}$. Вычислите коэффициент электропроводности соли в растворе. Плотность раствора принять равной плотности воды.

1.3.4. Чему равна кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция при 18°C, если удельная электропроводность 10%-ного раствора равна $0,114 \text{ См/см}$, а плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$?

1.3.5. Молярная электрическая проводимость водного раствора уксусной кислоты при 25 °C равна $4,815 \times 10^{-3} \text{ См м}^2/\text{моль}$ при концентрации 1,02 ммоль/л и $39,06 \times 10^{-3} \text{ См м}^2/\text{моль}$ при бесконечном разбавлении. Вычислить константу кислотной диссоциации и степень диссоциации уксусной кислоты при этой концентрации.

1.3.6. Вычислить молярную электрическую проводимость раствора 4.41×10^{-2} моль/л CH_3COOH при 25°C , если известно, что его проводимость при бесконечном разбавлении равна 3.91×10^{-2} См м²/моль, константа кислотной диссоциации CH_3COOH равна 1.8×10^{-5} . Коэффициенты активности примите равными 1.

1.3.7. При бесконечном разбавлении молярная электрическая проводимость пикрата калия (тринитрофенолят калия; 1-1 электролит) при 25°C равна $10.397 \cdot 10^{-3}$ См м² моль⁻¹, проводимость K^+ $7.358 \cdot 10^{-3}$ См м² моль⁻¹. Вычислить молярную проводимость пикрат-иона, его подвижность и число переноса.

1.3.8. Водный раствор LiX (где X – анион) с концентрацией 0.100 моль/л имеет удельную электрическую проводимость 0.895 См м⁻¹. Молярная электрическая проводимость Li^+ равна $3.95 \cdot 10^{-3}$ См м² моль⁻¹. Вычислить молярную проводимость раствора и молярную электрическую проводимость иона X^- .

1.3.9. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в растворе $6.71 \cdot 10^{-4}$ моль/л CH_3COOH , а так же pH раствора. Константа кислотной диссоциации CH_3COOH равна $1.75 \cdot 10^{-5}$.

2.2. Определение предельной эквивалентной электрической проводимости

Предельную эквивалентную электрическую проводимость сильных электролитов находят посредством экстраполяции опытных данных, представленных на графике $\lambda_c = f(\sqrt{C})$, к $C \rightarrow 0$.

В основе определения предельной эквивалентной электрической проводимости слабых электролитов лежит закон Кольрауша, позволяющий суммировать эквивалентные электрические проводимости ионов, составляющих электролит, на основе справочных данных (Приложение). Если табличные данные для ионов, составляющих электролит, отсутствуют, можно найти искомое значение λ_∞ посредством комбинации λ_∞ сильных электролитов.

Пример 3. Найденные опытным путем эквивалентные электропроводности KCl , NaCl , KF равны, соответственно, 130,1, 109,0 и 111,25 См см²/моль.

Найдите эквивалентную электрическую проводимость фторида натрия в этих же условиях.

Решение: Согласно закону Кольрауша: $\lambda_\infty(\text{KCl}) = \lambda_\infty(\text{K}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-)$ (1); $\lambda_\infty(\text{NaCl}) = \lambda_\infty(\text{Na}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-)$ (2); $\lambda_\infty(\text{KF}) = \lambda_\infty(\text{K}^+) + \lambda_\infty(\text{F}^-)$ (3).

Так как $\lambda_\infty(\text{NaF}) = \lambda_\infty(\text{Na}^+) + \lambda_\infty(\text{F}^-)$, то эту величину можно найти алгебраическим путем: $\lambda_\infty(\text{NaF}) = (2) + (3) - (1) = \lambda_\infty(\text{NaCl}) + \lambda_\infty(\text{KF}) - \lambda_\infty(\text{KCl})$.

$\lambda_\infty(\text{NaF}) = 109,0 + 111,2 - 130,1 = 90,1$ См см²/моль.

Задачи для самоподготовки

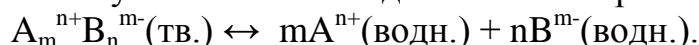
1.3.10. Найти эквивалентную электрическую проводимость бромида лития, если опытным путем найдено: $\lambda_{\infty}(\text{KBr}) = 151,9$; $\lambda_{\infty}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 153,3$; $\lambda_{\infty}(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 117,1$ См см²/моль.

1.3.11. Предельная эквивалентная электропроводность ацетата аммония при 25С $\lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 114,4$ См см²/моль. Найдите эквивалентную электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении, если $\lambda_{\infty}(\text{NH}_4^+) = 73,7$; $\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 349,8$ См см²/моль.

1.3.12. При 25 °С электролиты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (бензоат натрия), HCl и NaCl имеют следующие предельные молярные проводимости (См м² моль⁻¹): 0.008248, 0.042616 и 0.012645, соответственно. Вычислить на этом основании предельную молярную проводимость бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

2.3. Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимых соединений

Для малорастворимых соединений между ионами в растворе и твердыми кристаллами устанавливается динамическое равновесие:



Константа, характеризующая этот равновесный процесс при данной температуре, носит название произведения растворимости (K_{SO}):

$K_{\text{SO}} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$. Так как концентрация ионов в растворе ничтожно мала, можно считать, что коэффициент электропроводности f_{λ} равен единице, тогда $\lambda_{\text{C}} = \lambda_{\infty}$. По закону Кольрауша $\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{A}^-}$, следовательно, эту величину легко рассчитать, воспользовавшись справочными данными (Приложение). Эквивалентная и удельная электрические проводимости

связаны между собой соотношением (1.2.1): $\lambda_{\text{C}} = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000$, из которого легко найти эквивалентную или молярную концентрацию раствора, а также рассчитать произведение растворимости.

Пример 4. Удельная электропроводность раствора бромида серебра $\kappa = 1,576 \times 10^{-6}$ См/см, а воды, в которой растворена соль, $1,519 \times 10^{-6}$ См/см при 18°С. Найдите произведение растворимости бромида серебра.

Решение: Увеличение электропроводности раствора по сравнению с чистой водой обусловлено появлением в ней катионов серебра и бромид-анионов, поэтому $\kappa(\text{AgBr}) = \kappa(\text{AgBr} \times \text{aq}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$.

$$\kappa(\text{AgBr}) = (1,567 - 1,519) \times 10^{-6} = 5,7 \times 10^{-8} \text{ См/см.}$$

Из таблицы подвижности ионов (Приложение) находим: $\lambda_{\infty}(\text{Ag}^+) = 53,2$; $\lambda_{\infty}(\text{Br}^-) = 68,2$ См см²/моль.

$$\lambda_{\infty}(\text{AgBr}) = \lambda_{\infty}(\text{Ag}^+) + \lambda_{\infty}(\text{Br}^-) = 53,2 + 68,2 = 121,4 \text{ См см}^2/\text{моль.}$$

$$C_{\text{O}} = 5,7 \times 10^{-8} \times 10^{-3} / 1,214 \times 10^2 = 4,7 \times 10^{-7} \text{ моль/л. } K_{\text{SO}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-].$$

$$K_{\text{SO}} = (4,7 \times 10^{-7})^2 = 2,21 \times 10^{-13}.$$

Задачи для самоподготовки

1.3.13. При 18°C удельная электрическая проводимость йодида серебра равна $4,144 \times 10^{-8}$ См/см, а удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, определенная в тех же условиях равна 4×10^{-8} См/см. Вычислите произведение растворимости соли.

1.3.14. При 18°C удельная электрическая проводимость сульфата бария $2,623 \times 10^{-6}$ См/см, а предельно чистой воды $4,00 \times 10^{-8}$ См/см. Найдите концентрацию соли в насыщенном растворе и произведение растворимости.

1.3.15. Вычислить произведение растворимости Ag_2CrO_4 , если его растворимость в воде равна $1,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25 °С. Равновесие растворимости хромата серебра: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{тв}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$.

1.3.16. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора BaSO_4 равна $3,48 \times 10^{-4}$ См/м, а растворителя (воды) $0,50 \times 10^{-4}$ См/м. Вычислить произведение растворимости этой соли, приняв молярную проводимость BaSO_4 в насыщенном растворе равной предельной проводимости (предельные проводимости ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} равны 0.012726 и 0.016004 См м² моль⁻¹, соответственно).

1.3.4. Кондуктометрическое титрование

Метод измерения электропроводности нашел применение в объемном анализе под названием «кондуктометрическое титрование». Он широко используется при исследовании мутных и окрашенных растворов, которые невозможно титровать с применением обычных индикаторов. Метод успешно применяется в тех случаях, когда между анализируемым и титрующим растворами протекают реакции ионного обмена или окислительно-восстановительные реакции, в результате которых проводящая способность растворов изменяется. Причиной изменения электропроводности может быть:

*образование малодиссоциированных соединений (реакция нейтрализации);

*выпадение в осадок труднорастворимых соединений (реакции осаждения);

*замена более подвижных ионов менее подвижными и наоборот.

Так как подвижности разных ионов отличаются друг от друга, в точке эквивалентности на прямой титрования (см. график, рис. 1.3.1) наблюдается заметный излом.

Пример 5. Поясните сущность кондуктометрического титрования на примерах реакции нейтрализации едким натром: а) соляной кислоты; б) уксусной кислоты; в) смеси этих кислот.

Решение. а) на рис. 1.2. представлен ход кривых основно-кислотного титрования.

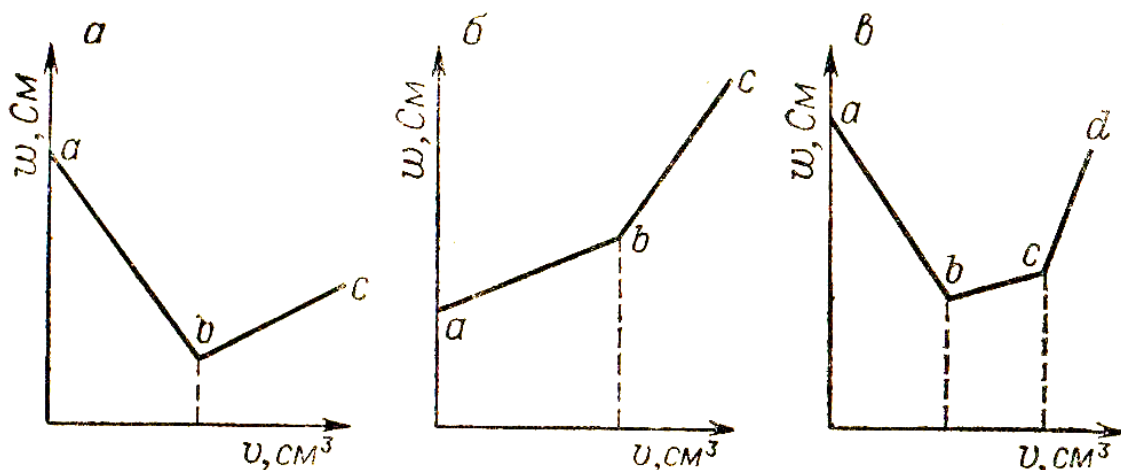


Рис. 1.2. Кривые кондуктометрического титрования кислота + основание.

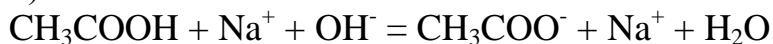
а) сильная кислота + сильное основание:



$$\lambda_{\infty}(\text{HCl}) = 378,3; \lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 217,3 \text{ См см}^2/\text{моль}.$$

Электропроводность раствора понижается по мере добавления к титруемому раствору кислоты раствора щелочи за счет связывания катионов водорода и гидроксид-анионов в малодиссоциированное соединение – воду (участок ab). В момент полной нейтрализации в растворе останутся только катионы натрия и хлорид-анионы $\lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 43,3 + 65,3 = 108,6 \text{ См см}^2/\text{моль}$ – точка b. Дальнейшее прибавление щелочи ведет к повышению электропроводности (участок bc).

б) слабая кислота + сильное основание:



На участке ab электропроводность раствора растет вследствие замещения малодиссоциированной кислоты ее солью. После достижения точки эквивалентности (точка b) электропроводность раствора растет еще больше за счет введения избыточных ионов OH^-

в) смесь слабой и сильной кислот + сильное основание:

На графике наблюдается три участка (ab, bc, cd). Первый соответствует титрованию сильной кислоты, второй – слабой, третий – избыточной щелочи.

Пример 6. Рассмотрите ход кривых кондуктометрического титрования на примере реакции осаждения, протекающей между растворами нитрата серебра и хлорида натрия.

Решение. При добавлении к раствору хлорида натрия небольших порций раствора нитрата серебра происходит падение электропроводности за счет связывания катионов серебра и хлорид-анионов в малорастворимую соль. Точка эквивалентности соответствует электропроводности раствора нитрата натрия: $\lambda_{\infty}(\text{NaNO}_3) = 43,5 + 61,7 = 195,2 \text{ См см}^2/\text{моль}$.

$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$. После прохождения точки эквивалентности электропроводность резко возрастает, так как подвижность ионов серебра превышает подвижность ионов натрия. (Приложение. Табл.1)

При кондуктометрическом титровании нет необходимости в определении константы сосуда и расчете электропроводности. Вместо последней на оси координат можно откладывать величину электрической проводимости L .

$L = 1/R$ (см. раздел 1.2.1).

Пример 7. При кондуктометрическом титровании 25 мл соляной кислоты раствором 5н КОН были получены следующие результаты:

Объем КОН, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,00	2,35
Удельная электропроводность, См/см	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Определите нормальность кислоты.

Решение. Построим график в координатах $\kappa - V(\text{KOH})$. Спроектируем точку излома на ось объема и найдем эквивалентный объем щелочи, израсходованной на полную нейтрализацию кислоты, содержащейся в 25 мл исходного раствора. Рассчитаем эквивалентную концентрацию соляной кислоты, воспользовавшись формулой: $C_3(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) = C_3(\text{KOH}) \times V(\text{KOH})$

Ответ: $V(\text{KOH}) = 1,24$ мл; $C_3(\text{HCl}) = 0,248$ моль/л

Задачи для самоподготовки

1.3.9. При титровании 25 мл соляной кислоты 1,5 Н раствором едкого натра получены следующие данные:

Объем щелочи, мл	0	4,5	6,25	10,0
κ , См/м	0,872	0,215	0,290	0,552

Определите нормальность соляной кислоты.

Контрольные задания

Диагностический тест по теме: «Электропроводность растворов»

№		Варианты ответа		
		а	б	в
1	Автор: а) теории электролитической диссоциации; б) закона независимости движения ионов; в) закона разведения	Кольрауш	Оствальд	Сванте Аррениус
2	Математическое выражение закона: а) разведения, б) Кольрауша, в) действия масс масс применительно к процессу диссоциации электролитов	$\lambda_{\infty} = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}$	$\alpha^2 C / (1 - \alpha)$	$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$
3	Процесс: а) объединения химических частиц; б) Взаимодействия химических частиц с молекулами растворителя; в) распада химических частиц	Сольватация	Диссоциация	Ассоциация
4	Размерность в системе СИ: а) κ б) λ в) L	См	См/м	См м ² /моль
5	Условное обозначение физических величин: а) удельная электропроводность; б) эквивалентная электропроводность; в) электрическая проводимость	λ		κ
6	Формула для расчета: а) подвижности ионов; б) степени диссоциации слабых электролитов; в) эквивалентной электропроводности	$\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$	$\frac{\kappa \times 1000}{C}$	$\lambda_{\infty} = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}$

Контрольный тест по теме: «Электропроводность растворов»

1. В соответствии с теорией сильных электролитов Дебая – Хюккеля каждый ион является центром ионной атмосферы, заряд которой равен и противоположен ему по знаку.

Какие явления, связанные с наличием ионной атмосферы, возникают при движении ионов в электрическом поле?

А) Электростатическое притяжение разноименно заряженных частиц. Б) Электрофоретическое торможение. В) Перекрывание ионных атмосфер соседних ионов. Г) Релаксационное торможение за счет эффекта симметрии.

2. Оцените справедливость следующих утверждений:

1) Подвижность иона равна произведению его абсолютной скорости на постоянную Фарадея $\lambda = F(U_+ + U_-)$.

2) Эквивалентная электрическая проводимость раствора (подвижность) – это аддитивная величина при любых концентрациях ионов в растворе.

А) Верно только 1). Б) Верно только 2). В) Верны оба утверждения. Г) Оба утверждения неверны.

3. Оцените справедливость следующих утверждений:

1) Электрофоретическое торможение связано с движением ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона.

2) Электрофоретическое торможение связано с разрушением ионной атмосферы.

А) Верно только 1). Б) Верно только 2). В) Верны оба утверждения. Г) Оба утверждения неверны.

4. Оцените справедливость следующих утверждений:

1) Удельная электропроводность раствора электролита называется его электрической проводимостью.

2) Скорость движения иона при единичном градиенте потенциала называется электрической подвижностью иона.

А) Верно только 1). Б) Верно только 2). В) Верны оба утверждения. Г) Оба утверждения неверны.

5. Оцените справедливость следующих утверждений:

1) Если справочные данные предельной эквивалентной электрической проводимости (λ_∞) для ионов, составляющих электролит, отсутствуют, можно найти искомое значение посредством комбинации известных значений λ_∞ сильных электролитов.

2) В основе определения предельной эквивалентной электрической проводимости слабых электролитов лежит закон Кольрауша.

А) Верно только 1). Б) Верно только 2). В) Верны оба утверждения. Г) Оба утверждения неверны.

6. Каковы причины изменения электрической проводимости среды в процессе кондуктометрического титрования,

- А) Выпадение в осадок труднорастворимых соединений.
- Б) Диссоциация молекул воды.
- В) Замена более подвижного иона менее подвижным.
- Г) Образование малодиссоциируемого соединения.

7. Какое явление носит название «электрофоретическое торможение»?

- А) Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона.
- Б) Нарушение симметрии ионной атмосферы при движении иона.
- В) Изменение скорости движения иона в концентрированных растворах электролитов.
- Г) Взаимодействие между катионами и анионами с возникновением короткоживущих нейтральных ионных пар.

8. Каков физический смысл вкладывается в понятие «релаксационное торможение»?

- А) Изменение скорости движения иона в концентрированных растворах электролитов.
- Б) Нарушение симметрии ионной атмосферы при движении иона.
- В) Движение ионной атмосферы в сторону, противоположную движению иона.
- Г) Взаимодействие между катионами и анионами с возникновением короткоживущих нейтральных ионных пар.

9. Мерой степени диссоциации слабого электролита (по Бьеруму) служит коэффициент электропроводности $f_{\lambda} = \lambda_r/\lambda_{\infty}$. В чем заключается отличие этого коэффициента от коэффициента активности γ ?

- А) Это тождественные понятия.
- Б) Коэффициент активности относится к растворам в равновесном состоянии.
- В) Коэффициент активности используется для оценки слабых электролитов, а коэффициент электропроводности – сильных.
- Г) Коэффициент электропроводности не зависит от концентрации, а коэффициент активности – зависит.

10. Как называется ячейка для определения электрической проводимости растворов электролитов?

- А) Потенциометрическая.
- Б) Электролитическая.
- В) Контактная.
- Г) Кондуктометрическая.

11. При измерении электрической проводимости растворов используется:

- А) Источник постоянного тока.
- Б) Высокочастотный источник переменного тока.
- В) Автомобильный аккумулятор.
- Г) Пальчиковые батарейки.

12. Произведение растворимости труднорастворимых солей может быть определено на основе измерений электрической проводимости в равновесной системе «насыщенный раствор – кристаллы соли». Какой существенный фактор необходимо учитывать при этом?

А) Заряд ионов соли. Б) Энергию кристаллической решетки. В) Электрическую проводимость ионов воды в условиях опыта. Г) Величину энергии гидратации ионов.

13. Что подразумевается под выражением «постоянная кондуктометрической ячейки»?

А) Расстояние между электродами ячейки. Б) Объем электролита, заключенный между плоскими электродами ячейки. В) Суммарная площадь электродов ячейки. Г) Объем сосуда, в который помещена кондуктометрическая ячейка. Д) Отношение расстояния между электродами к площади электрода.

14. Укажите размерность эквивалентной электрической проводимости в системе СИ.

А) См см²/моль. Б) См/см. В) Ом/м. Г) См м²/моль. Д) Ом м²/моль.

15. Современный взгляд на электролиты предполагает зависимость подвижности ионов от концентрации раствора. Число, показывающее, какую часть максимальной подвижности (при отсутствии межйонных сил) составляет подвижность электролита, называется коэффициентом электропроводности, $f_{\lambda} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$. Какая физическая величина скрывается

под понятием «коэффициент электропроводности»?

А) Степень диссоциации. Б) Коэффициент активности. В) Кажущаяся степень диссоциации сильного электролита. Г) Изотонический коэффициент. Д) Осмотический коэффициент.

16. Как изменяется величина удельной электропроводности растворов электролитов с ростом концентрации?

А) Увеличивается. Б) Уменьшается. В) Вначале уменьшается, а затем увеличивается. Г) Вначале увеличивается, а затем уменьшается. Д) Остается постоянной.

17. В справочнике физико-химических величин указаны численные значения предельной электрической проводимости катионов и анионов при постоянной температуре. Что такое «предельная электрическая проводимость»?

А) Электрическая проводимость насыщенных водных растворов. Б) Электрическая проводимость очень разбавленных растворов. В) Электрическая проводимость растворов с концентрацией 1 моль/л. Г) Электрическая проводимость столбика жидкости, содержащего 1 мл электролита. Д) Электрическая проводимость при нормальных условиях.

18. Почему значения $\lambda_{\infty}(\text{H}_3\text{O}^+)$ и $\lambda_{\infty}(\text{OH}^-)$ резко отличаются от значений λ_{∞} других катионов и анионов?

А) Из-за очень малого размера указанных ионов. Б) Потому что в качестве растворителя выступает вода. В) Из-за гидратации других ионов в водном растворе. Г) Благодаря «эстафетной» передаче заряда. Д) Из-за наличия объемной ионной атмосферы у катионов и анионов.

19. Почему при измерении электрической проводимости растворов используется источник переменного тока?

А) При использовании переменного тока отсутствует электрофоретическое и релаксационное торможение ионов. Б) Использование источника постоянного тока вызовет электролиз раствора. В) Для удобства эксплуатации прибора. Г) При использовании переменного тока ионные атмосферы вокруг ионов не успевают возникнуть. Д) При использовании источника постоянного тока результаты измерения искажаются из-за электрофоретического и релаксационного торможения.

20. Как найти предельную эквивалентную электрическую проводимость слабого электролита, если отсутствуют справочные данные о его константе диссоциации и λ_{∞} ионов, слагающих слабый электролит?

А) Экстраполяцией опытных данных, представленных на графике $\lambda_c = f(\sqrt{C})$ к $c \rightarrow 0$. Б) По закону Кольрауша. В) По закону кубического корня. Г) Комбинацией λ_{∞} сильных электролитов, содержащих необходимые ионы. Д) По закону разведения Оствальда.

21. Как известно, метод измерения электрической проводимости нашел применение в объемном анализе под названием «кондуктометрическое титрование». Он широко используется для анализа мутных и окрашенных растворов, которые невозможно титровать с применением обычных индикаторов. Какова физическая сущность метода?

А) Изменение электропроводности раствора в результате протекания реакций ионного обмена или окислительно - восстановительных реакций между анализируемым и титрующим растворами. Б) Диссоциация веществ на ионы в водном растворе. В) Замена в растворе более подвижных ионов менее подвижными и наоборот. Г) Наличие излома на прямой титрования в точке эквивалентности. Д) Связывание ионов в труднорастворимые или малодиссоциированные соединения.

22. Укажите математическое выражение закона разведения Оствальда.

А) $\lambda_c = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$ Б) $K_{д,с} = \frac{\lambda_c^2 \times C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_c)}$ В) $\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$

Г) $\lambda_c = \frac{\kappa}{C} 1000$ Д) $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}$

23. Укажите математическое выражение закона независимости движения ионов Кольрауша.

А) $\lambda_c = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$ Б) $K_{д,с} = \frac{\lambda_c^2 \times C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_c)}$ В) $\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}$
 Г) $\lambda_c = \frac{\kappa}{C}1000$ Д) $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}$

Банк комбинированных задач.

1. . Для эквивалентной электропроводности амида азотной кислоты, растворенного в воде при 15°C, были получены следующие данные:

C, моль/л	0,03	0,015	0,0075	0,00375	0,001875
λ , См см ² /моль	1,017	1,446	2,052	2,89	4,053

$\lambda_{\infty}(H^+) = 298$; $\lambda_{\infty}(Na^+) = 39,9$; $\lambda_{\infty}(NaN_2O_2) = 93$

Определите константу равновесия для диссоциации амида азотной кислоты в соответствии с уравнением: $H_2N_2O_2 \rightarrow H^+ + HN_2O_2^-$.

2. Электропроводность йодата калия (KIO₃) была измерена при 25°C. Данные приведены ниже в таблице. Определите эквивалентную электропроводность йодата калия при бесконечном разбавлении.

Концентрация KIO ₃ , с, моль/л	λ (KIO ₃), См см ² /моль с поправкой на воду
0,00018265	113,07
0,00035295	112,61
0,00070430	111,91
0,00099845	111,45
0,0017117	110,55
0,0025362	109,78
0,0032859	109,19
0,0039118	108,78

3. Какое заключение может быть сделано о полноте диссоциации перхлората кадмия (Cd(ClO₄)₂) в разбавленном водном растворе при 25°C из приведенных ниже данных по его эквивалентной электропроводности.

Концентрация Cd(ClO ₄) ₂ , с, моль/л	λ Cd(ClO ₄) ₂ , См см ² /моль
0,1	92,64
0,08	94,21
0,06	96,22
0,04	98,93
0,02	103,30
0,01	107,15
0,005	110,45
0,001	115,74

В значения, приведенные в таблице, были внесены поправки на гидролиз. Подсказка: постройте график зависимости $\lambda = f(\sqrt{c})$.

4. При 18 °С молярная проводимость KNO_3 в водном растворе зависит от концентрации следующим образом:

C , ммоль/л	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00×10^{-4} ,
S м ² моль ⁻¹	125.2	124.5	123.7	122.6	120.5

Определить предельную молярную проводимость KNO_3 графическим методом.

5. Определить предельную молярную проводимость HCl по следующим данным о зависимости проводимости растворов HCl от концентрации:

C , ммоль/л	2.8408	8.1181	17.743	31.863×10^{-4}
S м ² моль ⁻¹	425.13	424.67	424.07	423.55