

Общая химия

---

---

# Электролитическая диссоциация

---

---

Методические указания

Томск 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Основные понятия, используемые в теории растворов электролитов .....	4
Ионная теория кислот, оснований и солей.....	8
Современные теории кислот и оснований.....	9
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	13
Работа № 1. Определение концентрации хлорид-ионов методом кондуктометрического титрования.....	14
Работа № 2. Определение кислоты методом кондуктометрического титрования .....	16
Работа № 3. Определение концентрации гидрокарбонат-ионов методом кондуктометрического титрования.....	17

## ВВЕДЕНИЕ

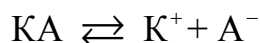
Раствор — это однородная система из двух или более компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Все растворы можно разделить на неэлектролиты (не проводящие электрический ток) и электролиты (растворы, проводящие электрический ток). К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли. При растворении в воде они распадаются на ионы, движение которых обеспечивает электропроводность растворов этих веществ. Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется *электролитической диссоциацией*. Основные положения теории электролитической диссоциации были разработаны шведским химиком С. Аррениусом (1887) и сводятся к следующему.

1. *Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы* — частицы с положительным (катионы) и отрицательным (анионы) зарядом. Ионы могут быть простыми ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , и т. д.), сложными ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. д.) или комплексными:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и т.д.

2. *Под действием электрического поля движение ионов становится направленным*: катионы движутся к катоду, анионы — к аноду.

3. *Диссоциация — обратимый процесс*, поэтому в уравнениях (схемах) диссоциации вместо знака равенства ставится знак обратимости. Краткая схема диссоциации электролита, состоящего из катионов (К) и анионов (А) записывается так:



Теория электролитической диссоциации согласуется с атомно-молекулярным учением, строением атомов и результатами экспериментальных исследований.

Теория Аррениуса не объясняет механизма электролитической диссоциации, так как её автор находился на позициях физической теории и не связывал распад на ионы электролитов с их взаимодействием с растворителем. Причину электролитической диссоциации объяснили российские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский (1890–1891), которые опирались на химическую теорию растворов Д.И. Менделеева (1887).

Легче всего и практически нацело диссоциируют вещества с ионной связью, состоящие из ионов. При их растворении полярные молекулы воды, являющиеся диполями, притягиваются к поверхностным ионам вещества, ориентируясь по отношению к ним противоположно заряженными полюсами. В результате взаимодействие между ионами электролита ослабляется, происходит разрыв химических связей между ионами и ионы

переходят в раствор в гидратированном состоянии. Несколько иной механизм диссоциации у электролитов, молекулы которых образованы ковалентно-полярными связями. В этом случае диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы растворимого вещества. В результате происходит дополнительная поляризация связи, полярная молекула превращается в ионную, которая легко распадается на гидратированные ионы. Распад на ионы ковалентно-полярных веществ называется *ионизацией*, а сами вещества — *потенциальными электролитами*. Ионные соединения, которые в твердом состоянии образуют ионную кристаллическую решетку (типичные соли), по этой терминологии называются *настоящими* (истинными) *электролитами*.

### ***Основные понятия, используемые в теории растворов электролитов***

Для количественной характеристики обратимого процесса электролитической диссоциации используются три показателя: *степень диссоциации*, *константа диссоциации* и *изотонический коэффициент*.

#### **Степень диссоциации**

*Степень диссоциации* ( $\alpha$ ) показывает, какая доля от общего количества электролита распадается на ионы. Ее выражают в долях от единицы или в процентах. Численное значение  $\alpha$  варьируется в широких пределах от нуля (неэлектролиты) до 1 (или 100 %) в случае полной диссоциации электролита. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

Существует классификация электролитов по величине степени электролитической диссоциации, которую ввел Аррениус.

Электролиты, для которых в децимолярном растворе при 25 °С  $\alpha > 0,3$ , называются *сильными*. К ним относятся почти все растворимые соли, все щелочи и ряд кислот: HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>.

Электролиты, для которых в тех же условиях  $\alpha < 0,3$  называются *слабыми*. Это гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH, вода, пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, кислоты H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, HClO, HBrO, HIO, CH<sub>3</sub>COOH и некоторые растворимые соли: HgCl<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Иногда в особую группу выделяют электролиты *средней силы* со степенью диссоциации в тех же условиях от 0,03 до 0,3. Это кислоты HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCOOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HClO<sub>2</sub>.

Эта классификация является условной по следующим причинам:

1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, в органических растворителях типичные ионные соли NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, и т.д. (сильные электролиты в водных растворах) могут быть слабыми электролитами и даже неэлектролитами.

2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % ( $10^{-3}$  М) и т.д. вплоть до 100 %. Слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

3. Сильные электролиты диссоциируют необратимо, поэтому степень их электролитической диссоциации должна быть близка к 100 % независимо от концентрации раствора.

### Константа диссоциации

К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия ( $K$ ) в этом случае называется *константой диссоциации*. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, отнесенному к равновесной молярной концентрации недиссоциированных молекул, например:



Величина константы диссоциации зависит от температуры и природы как электролита, так и растворителя, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем больше величина  $K$ , тем легче электролит диссоциирует на ионы.

Электролиты удобно классифицировать по величине константы диссоциации. Для сильных электролитов константа диссоциации имеет значение  $\geq 10^1$ , для электролитов средней силы — от  $10^3$  до  $10^1$  и для слабых электролитов — менее  $10^3$ .

В некоторых случаях константа диссоциации велика, не имеет смысла и поэтому в справочной литературе не приводится.

Между степенью диссоциации ( $\alpha$ ), константой диссоциации ( $K$ ) и молярной концентрацией раствора ( $c$ ) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888). Эта взаимосвязь которая называется *закон разбавления Оствальда*, для электролита, состоящего из одновалентного катиона и одновалентного аниона, выражается уравнением для слабых электролитов:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Вывод закона растворения Оствальда можно показать на примере слабой циановодородной кислоты HCN, схема и диссоциация которой приведены выше.

Если молярная концентрация электролита равна  $c_M$ , а степень диссоциации  $\alpha$ , то  $[H^+] = [CN^-] = \alpha c$ , а  $[HCN] = (1-\alpha)c$  и, следовательно, в состоянии равновесия:

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

Поскольку для слабых электролитов  $\alpha \ll 1$ , то можно принять  $1 - \alpha \approx 1$ , и тогда:

$$K \approx \alpha^2 c \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

### Изотонический коэффициент

Изотонический коэффициент представляет собой отношение суммы числа ионов и недиссоциированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул. Иными словами, *изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита вследствие протекания процесса электролитической диссоциации.*

Сравним растворы неэлектролитов и электролитов. Для неэлектролитов  $i = 1$ . Представим себе, что электролитом является разбавленная азотистая кислота  $HNO_2$ . В бесконечно разбавленном растворе каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона ( $H^+ + NO_2^-$ ), следовательно, для раствора  $HNO_2$  предельное значение  $i$  равно двум. Для растворов  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2SiO_3$  и т.п. оно равно трем, для растворов  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  и т.п. — четырем и т.д. Но в реальных растворах диссоциирует только часть молекул электролита, поэтому действительное значение изотонического коэффициента меньше предельного и зависит от степени электролитической диссоциации.

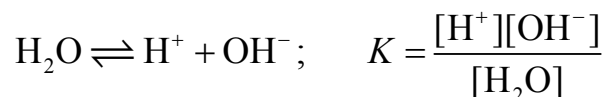
Взаимосвязь изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации выражается следующим соотношением:

$$i = \alpha(n-1) + 1 \text{ или } \alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где  $n$  — число ионов, на которое распадается одна молекула электролита или, что то же самое, предельное значение изотонического коэффициента.

### Водородный показатель

Вода является слабым электролитом. Она диссоциирует по схеме:



При 25 °С константа диссоциации воды составляет  $1,821 \cdot 10^{-16}$ . По расчетам при этой температуре диссоциирует лишь одна из 550 млн. молекул воды. Концентрацию воды можно считать постоянной и объединить ее с константой диссоциации воды в одну постоянную, обозначив ее  $K_w$  или  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Величина  $K_w$  называется *ионным произведением воды*. При 25 °С масса одного литра воды равна 997,07 г, а молярная масса воды равна 18,0153 г/моль, следовательно, концентрация воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  равна  $997,07:18,0153 = 55,35$  моль/л. Значение ионного произведения воды при 25 °С:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,821 \cdot 10^{-16} \cdot 55,35 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Постоянство ионного произведения воды (при данной температуре) означает, что *как бы не менялись молярные концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в водном растворе, их произведение при каждой данной температуре остается неизменным*.

В совершенно чистой воде концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  одинаковы и равны (при 25 °С) по  $10^{-7}$  моль/л. Предположим, что к воде добавлена соляная кислота и ее концентрация в растворе стала равна 0,001 моль/л. При этом, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации воды нарушается и пойдет обратный процесс образования молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из ионов. При этом гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$  не исчезают из раствора совсем, но их концентрация с  $10^{-7}$  моль/л уменьшается до величины, которую можно вычислить из ионного произведения воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Если же к воде добавить щелочь и ее концентрация составит, например, 0,02 моль/л, то концентрация  $\text{H}^+$ -ионов снизится с  $10^{-7}$  моль/л до величины:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворах принято выражать водородным и гидроксильным показателями. Водородный показатель — это безразмерное число, которое характеризует концентрацию катионов

водорода в растворах. Общепринятое обозначение водородного показателя — рН.

Водородный показатель связан с молярной концентрацией катионов водорода соотношением:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ или иначе: } \text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

Замена концентрации катионов водорода водородным показателем очень удобна, так как позволяет пользоваться небольшими безразмерными числами от 0 до 14.

Величина рН характеризует *среду раствора* или, как иногда говорят, реакцию среды раствора, или степень кислотности раствора.

Если  $\text{pH} < 7$ , то концентрация катионов водорода в растворе больше, чем  $10^{-7}$  моль/л, т.е. больше, чем в чистой воде; такой раствор имеет кислую среду (или кислую реакцию среды). Если  $\text{pH} > 7$ , то концентрация катионов водорода в растворе меньше, чем  $10^{-7}$  моль/л, т.е. меньше, чем в чистой воде; такой раствор имеет щелочную среду (или щелочную реакцию среды). При  $\text{pH} = 7$  среда (или реакция среды) нейтральная.

Гидроксильный показатель связан с молярной концентрацией  $\text{OH}^-$ -ионов:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \text{ или } \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Водородный показатель и гидроксильный показатель связаны между собой соотношением:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Для экспериментального определения рН используются индикаторы, гальванические элементы и специальные приборы — рН-метры.

### ***Ионная теория кислот, оснований и солей***

Первое разграничение химических соединений на кислоты и щелочи провел Р. Бойль по их способности изменять цвет некоторых растительных красок (по современной терминологии — индикаторов). Руэл предложил рассматривать щелочи как часть более широкого класса соединений — оснований; он относил к основаниям любое вещество, которое при взаимодействии с кислотой образует соль.

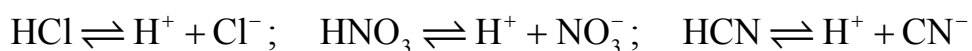
В результате многочисленных исследований, проведенных Дэви, Гей-Люссаком, Либихом и др., химики пришли к выводу, четко сформулированному Либихом, что кислотой следует считать соединение, содержащее водород, который может быть замещен на металл.

Представления о кислотах и основаниях изменились с появлением теории электролитической диссоциации (Аррениус, 1887). Теория электролитической диссоциации позволила Аррениусу по-новому



сформулировать понятия кислоты и основания, которые используются до настоящего времени в виде *ионной теории кислот и оснований*.

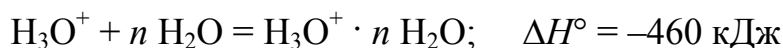
Согласно этой теории кислоты — это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода, например:



Катион водорода представляет собой элементарную частицу протон, размеры которой в  $10^5$  раз меньше размера атомов водорода. Из-за такого ничтожного размера и положительного заряда протон энергично взаимодействует с водой: внедряется в электронную оболочку молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием катионов гидроксония:



Катион гидроксония также взаимодействует с водой с большим экзотермическим эффектом; при этом образуются гидратированные катионы гидроксония:



В образующихся гидратах возможно дальнейшее взаимодействие катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  с молекулами воды с образованием более сложных катионов  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Однако обычно схемы диссоциации кислот записывают с образованием катионов  $\text{H}^+$ , хотя имеются в виду гидратированные катионы гидроксония. Сила кислот определяется константой диссоциации кислоты.

Основания — это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , например:



Сила оснований определяется их растворимостью и полнотой протекания процесса электролитической диссоциации. Имеется точное число (11) сильных оснований, которые хорошо растворяются в воде и диссоциируют практически нацело, так как в твердом состоянии они существуют в виде ионных кристаллов. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{FrOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ra}(\text{OH})_2$ , а также гидроксид талия (I), которые называются *щелочами*.

### ***Современные теории кислот и оснований***

Существуют соединения, которые не содержат  $\text{H}^+$ -ионов, но проявляют свойства кислот ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) и вещества, которые не содержат  $\text{OH}^-$ -

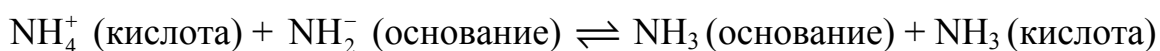
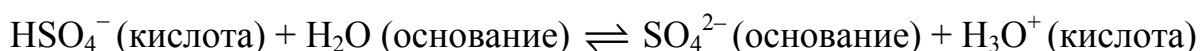
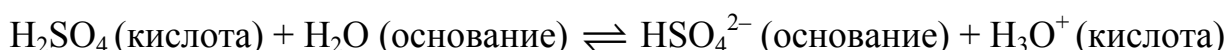
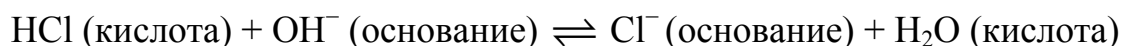
ионов, но проявляют свойства оснований ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , и др.). Свойства таких соединений ионная теория кислот и оснований не объясняет. Неприменима она и к неводным растворам, которые все шире применяются в химии. Поэтому в 20–30-е годы 20-го столетия были разработаны новые теории кислот и оснований: сольвентная, протонная, электронная, и ряд других.

В начале 20-го века в качестве растворителей стали использовать, кроме воды, жидкий аммиак, жидкий диоксид серы, жидкий фтороводород и др. При этом выявилось сходство процессов диссоциации этих растворителей с диссоциацией воды, например:



Для объяснения основно-кислотных взаимодействий в неводных растворителях широко используется протонная теория, предложенная (1923) Дж. Бренстедом (Дания) и Т. Лоури (Англия) и эту теорию связывают обычно с именем Бренстеда, который разработал количественные закономерности теории.

По Бренстеду кислотой является реагент, отдающий протон (донор протона), а основанием — принимающий протон (акцептор протона). Реакция передачи протона от кислоты к основанию называется протолитической. Протолитическая реакция обычно обратима, причем, в обратном процессе также передается протон. Следовательно, продукты реакции тоже являются по отношению к друг другу кислотой и основанием, сопряженными с исходными реагентами, например:



Некоторые вещества, например вода и анионы многоосновных кислот, обладают свойствами и кислот, и оснований. Такие вещества в протонной теории называются *амфолитами*.

Сила кислоты в протонной теории характеризуется *константой кислотности*, которая обозначается  $K_a$  или  $K_k$ , а сила основания — константой основности, которая обозначается  $K_b$  или  $K_o$ . Для водных растворов значения  $K_k$  и  $K_o$  совпадают со значениями констант диссоциации кислот и оснований. В неводных растворах величины  $K_k$  и  $K_o$  зависят от свойств самого растворителя. В протонной теории все растворители условно

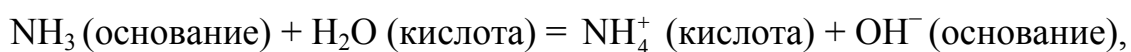
разделяются на две группы: апротонные и протонные. Первые не содержат в своем составе водорода, не обладают основно-кислотными свойствами и не участвуют в реакциях протолитиза. К ним относятся бензол, углеводороды, сероуглерод  $CS_2$ , четыреххлористый углерод  $CCl_4$  и др. Вторые содержат в своем составе водород, обычно являются участниками реакций протолитиза и обладают собственными основно-кислотными свойствами. Собственная диссоциация протонного растворителя называется *автопротолитизом*, а константа равновесия этого процесса — константой автопротолитиза, которая обозначается  $K_S$ .

Важной характеристикой растворителя в протонной теории является его *сродство к протону*, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

По уменьшению сродства к протону растворители располагаются в следующий ряд:  $NH_3$ ,  $N_2H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$ ,  $HF$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ . Растворители с большим сродством к протону ( $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ) называются *протофильными*; они легко присоединяют протоны. Растворители с незначительным сродством к протону ( $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ) называются *протогенными*; они легко отдают свои протоны. Растворители со средними значениями сродства к протону способны как присоединять, так и отдавать протоны. Они называются *амфипротонными* или *амфолитами* ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  и др.).

В теории Бренстеда протофильные растворители называются нивелирующими, а растворители с небольшим сродством к протону называются дифференцирующими. Эти названия объясняются особенностями их свойств.

Например, в жидком аммиаке, который обладает наибольшим сродством к протону и относится к протофильным растворителям, любое вещество, которое может отдавать протон, является кислотой. Так, при растворении воды в жидком аммиаке происходит реакция:



в соответствии с которой, растворенная в жидком аммиаке вода является сильной кислотой.

Кислоты  $HCN$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ , слабые в водном растворе, в жидком аммиаке являются сильными кислотами. Таким образом, в жидком аммиаке кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в растворе воды, остаются сильными и в жидком аммиаке, а слабые становятся сильными. Следовательно, в жидком аммиаке различия в силе кислот сглаживаются, что обусловлено большим сродством растворителя к протону. Благодаря свойствам сглаживать различия в силе кислот по сравнению с водными растворами, жидкий аммиак называется *нивелирующим* растворителем. К нивелирующим относятся также гидразин и некоторые другие растворители.

В растворителях с небольшим сродством к протону, например в безводной уксусной кислоте, диссоциация кислот затруднена. Поэтому все кислоты, даже очень сильные ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и др.) в этом растворителе становятся слабыми. Растворители, в которых различия в силе кислот проявляются в большей степени, чем в воде, называются *дифференцирующими*.

Протонная теория объясняет основно-кислотные свойства значительно большего числа веществ, чем ионная теория; ионная теория кислот и оснований является лишь небольшой частью протонной теории. Однако есть такие основно-кислотные реакции, в которых участвуют вещества, не содержащие водорода, и в которых не происходит переноса протона от кислоты к основанию. Для объяснения таких реакций используется электронная теория кислот и оснований.

### **Электронная теория**

В электронной теории (Дж. Льюис, 1923) основанием является вещество, поставляющее электронные пары для образования химической связи (донор электронных пар). Кислота является акцептором электронной пары.

В электронной теории основно-кислотные взаимодействия заключаются в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму. В продуктах этого взаимодействия электронная пара находится между атомами основания и кислоты. Этим основно-кислотная реакция отличается от окислительно-восстановительной, в которой электрон (или несколько электронов) полностью передаются от восстановителя к окислителю.

Электронная теория Льюиса расширяет круг веществ, обладающих свойствами кислот оснований, и объясняет механизм основно-кислотных реакций строением веществ. Кислоты и основания Льюиса, а также многие аддукты (молекулярное соединение, образующееся путем присоединения молекул друг к другу) находят применение в химии. Однако электронная теория не имеет таких определенных количественных показателей, как протонная теория Бренстеда и Лоури. В частности, она не имеет критерия, определяющего силу кислоты или основания Льюиса.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основной характеристикой растворов является их электропроводность — величина, напрямую зависящая от степени и константы диссоциации солей, кислот и оснований. В связи с этим метод измерения электропроводности является одним из наиболее информативных для определения характеристик растворов и реакции.

Способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называется электрической проводимостью ( $L$ ). Эта величина обратная сопротивлению ( $R$ ). Различают удельную и молярную электрическую проводимость растворов. Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ) — это проводимость объема растворов, заключенных между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = L\varphi \quad (1)$$

где  $R$  — сопротивление раствора,  $\varphi$  — постоянная сосуда,  $l$  — расстояние между электродами,  $S$  — площадь электродов.

Методы исследования, основанные на измерении электропроводности растворов, называются кондуктометрическими. Эти методы просты, практически удобны в использовании и достаточно точные.

Традиционное измерение электрической проводимости основано на измерении сопротивления раствора при прохождении через него переменного тока высокой частоты.

Обязательным условием для измерений являются:

1. Объем раствора во всех измерениях должен быть постоянным.
2. Электроды должны занимать фиксированное положение, расстояние между ними не должно изменяться.
3. Материалы электродов должны быть химически инертными.

Измерив сопротивление исследуемого раствора, его электрическую проводимость рассчитывают по формуле (1).

### Определение постоянной сосуда

Для определения постоянной сосуда измеряется электрическая проводимость раствора, удельная проводимость которого известна. Для этих целей, как правило, используют 0,01 М раствор KCl. Значение электрической проводимости для этого раствора берется из справочника для заданной температуры. Для полученных значений  $\kappa$  и  $R$  рассчитывается постоянная сосуда:

$$\varphi = \frac{l}{S} = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} = \frac{\kappa}{L_{\text{KCl}}}, \text{ см}^{-1}.$$

Сосуд для измерений вместе с электродами промывается дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 20 мл 0,01 М раствора KCl. Электроды подсоединяются к измерительной цепи (порядок подключения к электрохимическому модулю и контролеру приведены в приложении), определяют электрическую проводимость раствора и рассчитывают постоянную сосуда. Постоянную сосуда необходимо знать при определении физико-химических свойств электролитов методом кондуктометрии (например, констант диссоциации слабых электролитов или произведений растворимости малорастворимых соединений). Для проведения работ по кондуктометрическому титрованию знать значение постоянной сосуда нет необходимости, так как нам нет необходимости пересчитывать электропроводность в удельную электропроводность и мы можем строить график зависимости электропроводности раствора от объема добавленного титранта с последующим определением точки эквивалентности.

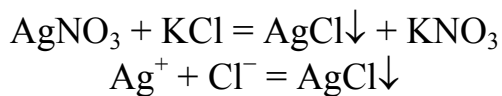
### ***Работа № 1***

#### ***Определение концентрации хлорид-ионов методом кондуктометрического титрования***

##### **Обоснование работы**

В данной работе используется метод кондуктометрического титрования, который основан на измерении электропроводности растворов при добавлении химического реагента (титранта), взаимодействуя с раствором, изменяющего его проводимость.

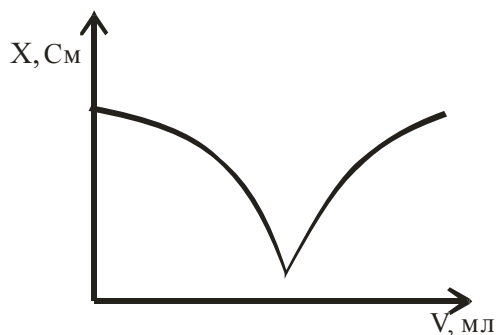
В данном случае используется реакция взаимодействия хлорида калия с нитратом серебра с образованием малорастворимого осадка хлорида серебра:



При добавлении раствора нитрата серебра с известной концентрацией к точному объему раствора хлорида калия будет наблюдаться снижение электропроводности раствора, так как в данном случае образуется слабый электролит (AgCl). При достижении точки эквивалентности (когда весь KCl прореагирует с AgNO<sub>3</sub>) будет наблюдаться скачек проводимости раствора. Зная объем добавленного нитрата серебра можно рассчитать значение концентрации хлорид-ионов по формуле:

$$c_{\text{н}}(\text{Cl}^-) V(\text{Cl}^-) = c_{\text{н}}(\text{Ag}^+) V(\text{Ag}^+), \text{ где } c_{\text{н}} - \text{начальная концентрации.}$$

Типичная кривая кондуктометрического титрования представлена на рисунке 1.



**Рис. 1. Типичная кривая кондуктометрического титрования**

### **Цель работы**

Определить концентрацию хлорид-ионов в растворе хлорида калия.

### **Задачи работы**

1. Приготовить раствор хлорида калия заданной молярной концентрации.
2. Методом кондуктометрического титрования нитратом серебра оценить концентрацию хлорид-ионов.
3. Рассчитать погрешность при приготовлении раствора хлорида калия.

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:  
Центральный контроллер;  
Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.
2. Раствор нитрата серебра с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл
7. Лабораторная посуда
8. Дистиллированная вода.
9. KCl для приготовления исследуемого раствора

### **Методика выполнения**

1. Готовят раствор KCl с заданной молярной концентрацией (0,01–0,05 М).
2. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл раствора хлорида калия и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.
3. К исследуемому раствору добавляют 0,5 мл раствора нитрата серебра и измеряют его электропроводность через 2 мин.
4. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.
5. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.

6. Рассчитывают концентрацию хлорид ионов и определяют истинную концентрацию хлорида калия в растворе.

## **Работа № 2**

### **Определение кислоты методом кондуктометрического титрования**

#### **Обоснование работы**

В данной работе используется метод кондуктометрического титрования, основанный на измерении электропроводности растворов при добавлении химического реагента (титранта), который взаимодействует с раствором и изменяет его проводимость. При определении концентрации сильной кислоты используют реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



Так же как и в работе № 1 будет наблюдаться снижение электропроводности раствора при добавлении раствора щелочи к раствору кислоты, но при достижении точки эквивалентности электропроводность раствора резко возрастет при добавлении очередной порции щелочи. Расчет концентрации кислоты  $c_{\text{H}}(\text{H}^+)$  проводится по формуле:  $c_{\text{H}}(\text{OH}^-) V(\text{OH}^-) = c_{\text{H}}(\text{H}^+) V(\text{H}^+)$ , считая что степень диссоциации кислоты — 100 %.

#### **Цель работы**

Определить концентрацию соляной или азотной кислот методом кондуктометрического титрования.

#### **Задачи работы**

1. Приготовить раствор кислоты заданной молярной концентрации.
2. Методом кондуктометрического титрования стандартным раствором гидроксида калия или натрия определить концентрацию кислоты.
3. Методом титрования с использованием индикатора определить концентрацию кислоты.
4. Сравнить два метода определения концентрации кислоты.
5. Рассчитать погрешность при приготовлении раствора хлорида калия.

#### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:  
Центральный контроллер;



Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.

2. Раствор гидроксида калия или натрия с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл
7. Индикатор — метиловый оранжевый.
8. Лабораторная посуда.
9. Дистиллированная вода.
10. HCl или HNO<sub>3</sub> для приготовления исследуемого раствора.

### **Методика выполнения**

1. Приготавливают раствор соляной или азотной кислоты заданной концентрации.
2. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл раствора кислоты и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.
3. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора щелочи с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.
4. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.
5. Рассчитывают концентрацию кислоты.
6. Методом титрования с использованием индикатора метилового оранжевого.
7. Сравнивают два метода определения концентрации кислоты.

### ***Работа № 3***

#### ***Определение концентрации гидрокарбонат-ионов методом кондуктометрического титрования***

#### **Обоснование работы**

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция магния, железа: нитратов, хлоридов, гидрокарбонатов и др. Различают временную и постоянную жесткость. Временная (карбонатная) жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов:  $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$ . Постоянная — содержанием хлоридов, нитратов, сульфатов. Сумма постоянной и временной жесткости определяют общую жесткость воды. Использование жесткой воды может влиять на жизнедеятельность человека (вызывает заболевания желудочно-кишечного тракта и мочекаменную болезнь). Отложения солей жесткости вредят технике. Например: на внутренних стенках паровых котлов осаждаются твердые

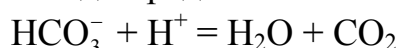
соли, в основном карбонат и сульфат кальция — накипь. Она имеет низкую теплопроводность, поэтому вызывает местный перегрев стенок котла и коррозию материала стенок. Случайное отделение части накипи от раскаленной стенки может вызвать быстрое испарение воды и взрыв котла, поэтому необходим постоянный контроль жесткости используемой воды.

Жесткость воды оценивается числом миллимоль эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1 литре воды.

Таблица. Характеристики жесткости воды.

Величина жесткости, ммоль/л	Характеристика жесткости воды
< 4	мягкая
4–8	умеренно-жесткая
8–12	жесткая
> 12	очень жесткая

При оценке временной жесткости воды используют метод титрования воды кислотой. Метод определения основан на реакции:



Так как в данной реакции образующиеся вещества слабые электролиты, то временную жесткость воды возможно определять методом кондуктометрического титрования.

### Цель работы

Определить временную жесткость воды кондуктометрическим титрованием.

### Задачи работы

1. Определить временную жесткость воды.
2. Оценить жесткость воды по градации «мягкая», «умеренно-жесткая», «жесткая», «очень жесткая»

### Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:  
Центральный контроллер.  
Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.
2. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл.
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл.
7. Отстоявшаяся водопроводная или природная вода.
8. Лабораторная посуда.

## 9. Дистиллированная вода.

### Методика выполнения

1. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл исследуемой воды и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.
2. К раствору добавляют 0,1 мл раствора кислоты и измеряют его электропроводность через 5 мин.
3. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора кислоты с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.
4. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.
5. Рассчитывают концентрацию гидрокарбоната по формуле:  
$$c_{\text{н}}(\text{НСО}_3^-) V(\text{НСО}_3^-) = c_{\text{н}}(\text{Н}^+) V(\text{Н}^+).$$
6. Рассчитывают временную жесткость:  $\mathcal{J} = c_{\text{н}}(\text{НСО}_3^-) \cdot 1000$  [ммоль/л].
7. Проводят оценку воды по ее жесткости.