

## Лабораторная работа

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИИ

*Электрохимия* - это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

*Электролит* - это система, обладающая в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью. Соответственно, различают твердые электролиты, расплавы и растворы электролитов (рис. 1). Электролиты относятся к проводникам второго рода.

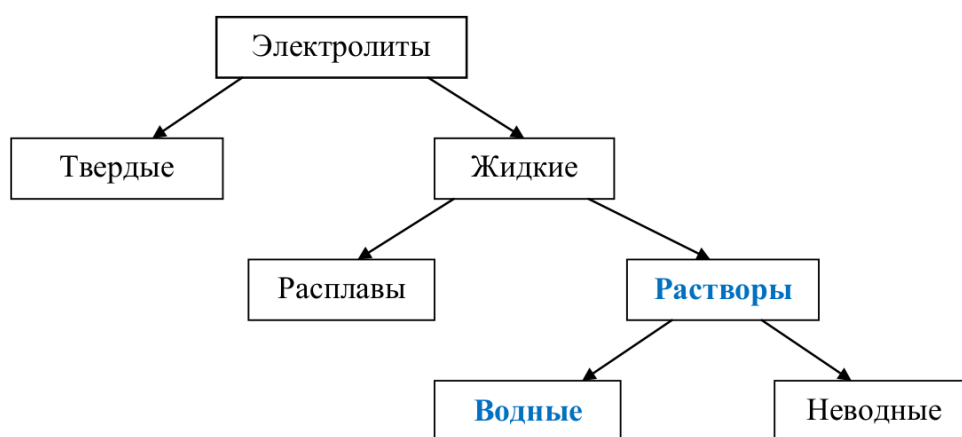


Рис. 1. Классификация электролитов

Если раствор электролита поместить в электрическое поле, то ионы начнут смещаться по направлению силовых линий поля. Направленное перемещение ионов электролита будет представлять собой прохождение электрического тока через электролит. Чем больше заряд иона и чем большее количество ионов пройдет в секунду через сечение раствора, тем больше будет его электрическая проводимость.

**Цель работы** - исследовать электрические свойства раствора уксусной кислоты и определить его константу диссоциации.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Термодинамическая теория растворов электролитов

Согласно термодинамической теории, предложенной А.С. Аррениусом, электролит в растворе обладает способностью при растворении в различных растворителях распадаться на ионы.

*Диссоциация* — это химическая реакция между растворителем и электролитом, которая сопровождается выделением или поглощением тепла и изменением объема:  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ . Диссоциация электролитов характеризуется степенью диссоциации.

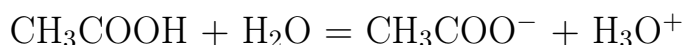
*Степень диссоциации  $\alpha$*  — это отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к первоначальному числу молекул. По величине степени диссоциации  $\alpha$  различают электролиты:

1. Сильные — это электролиты, которые в растворе практически полностью диссоциируют на ионы. Степень диссоциации принимает значения в пределах  $0.8 \leq \alpha \leq 1$ . К сильным электролитам относятся: неорганические кислоты и основания (NaOH, HCl), большинство неорганических и органических солей, соли карбоновых кислот ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и другие.

2. Слабые — это электролиты, которые диссоциируют в растворе частично. Степень диссоциации равна  $0 < \alpha \leq 0.2$ . К слабым электролитам относятся: все органические кислоты и основания, в частности карбоновые кислоты ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), некоторые неорганические соединения ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и другие.

В настоящее время доказано, что сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями электролитов в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным, а в другом — слабым.

Реакция диссоциации электролита может быть представлена уравнением:



или в сокращенном виде:



Константа равновесия реакции диссоциации слабого электролита называется *константой диссоциации*.

Константа диссоциации для бинарного электролита выражается уравнением:

$$K_D = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_n} \quad (1)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  – активности ионов;  $a_+ = a_- = c \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm}$ ;  $c$  – концентрация раствора электролита;  $\gamma_{\pm}$  – средний коэффициент активности электролита;  $a_n$  – активность недиссоциированных молекул;  $a_n = c \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_n$ . Считая коэффициент активности недиссоциированных молекул  $\gamma_n = 1$ , получаем:

$$K_D = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Для разбавленного раствора слабого электролита  $\gamma_n \approx 1$ , поэтому:

$$K_D = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Уравнение (2) называется законом разведения Оствальда, который устанавливает взаимосвязь между константой диссоциации электролита, концентрацией раствора электролита и степенью его диссоциации. Константа диссоциации зависит от температуры, природы вещества и растворителя.

Уравнение (2) можно решить относительно степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{K_D}{2c} \left[ \sqrt{1 + \frac{4c}{K_D}} - 1 \right]$$

Если предположить, что в растворах слабых электролитов степень диссоциации стремится к нулю, а  $(1 - \alpha) \approx 1$ , то выражение (2) преобразуется к виду:

$$K_D = c \cdot \alpha^2 \quad (3)$$

Откуда получаем выражение для степени диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}} \quad (4)$$

Таким образом, если концентрация раствора увеличивается, то степень диссоциации электролита будет снижаться (рис. 2).

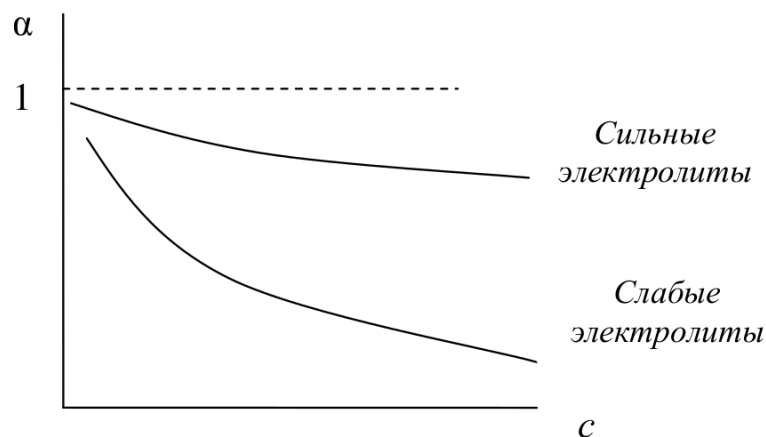


Рис. 2. Зависимость степени диссоциации от концентрации раствора электролита

### Удельная электрическая проводимость растворов электролитов

*Электрическая проводимость* — это способность растворов электролитов проводить электрический ток.

Растворы электролитов характеризуются удельной и молярной электрической проводимостью.

*Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ )* — это электрическая проводимость объема раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по  $1\text{ м}^2$  и расположенными на расстоянии  $1\text{ м}$  друг от друга.

*Удельная электрическая проводимость  $\kappa$*  — величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление,  $\text{Ом}\cdot\text{м}$ . В системе СИ электрическая проводимость имеет размерность «сименс» ( $1\text{ См} = 1\text{ Ом}^{-1}$ ). Следовательно, удельная электрическая проводимость измеряется в единицах  $\text{См}\cdot\text{м}^{-1} = \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ . Общее электрическое сопротивление в сосуде с раствором пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально их площади:

$$R = \rho \cdot \beta \cdot \frac{l}{S} \quad (6)$$

где  $\beta$  — коэффициент, зависящий от «геометрических» особенностей прибора;

$l$  – расстояние между электродами;  $S$  - площадь электродов.

Сопротивление раствора  $R$  электролита будет зависеть не только от его концентрации, площади электродов и расстояния между ними, но также от формы и взаимного расположения электродов, от объема раствора в сосуде. Это обусловлено таким распределением силовых линий в электрическом поле, при котором ток будет проходить не только через поверхность электродов, обращенных друг к другу, но и через некоторую часть их тыловой стороны (рис. 3).

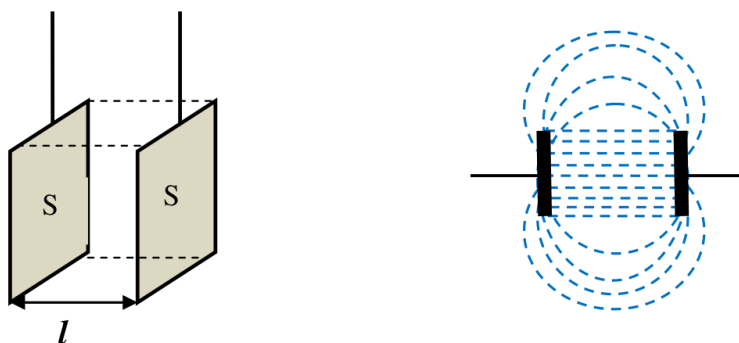


Рис. 3. Распределение силовых линий в электрическом поле между параллельными электродами

Если в процессе измерений величины  $\beta$ ,  $l$  и  $S$  остаются постоянными, то:

$$R = \rho \cdot \varphi \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности  $\varphi = \frac{\beta \cdot l}{S}$  называют *постоянной кондуктометрической ячейки*.

Электрическая проводимость  $\kappa$  раствора – величина обратная его сопротивлению  $R$ :

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho \cdot \varphi} = \frac{\varkappa}{\varphi} \quad (8)$$

Из уравнения (8) получаем выражение, связывающее удельную электрическую проводимость с электрической проводимостью раствора:

$$\varkappa = \kappa \cdot \varphi$$

*Постоянная кондуктометрической ячейки*  $\varphi$  определяется в результате измерения электрического сопротивления раствора с известной удельной элек-

трической проводимостью (обычно используют раствор KCl определенной концентрации) и рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}} = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{\kappa_{\text{KCl}}} \quad (9)$$

где  $\kappa_{\text{KCl}}$  – удельная электрическая проводимость раствора KCl при данной температуре и концентрации раствора, является справочной величиной;  $R_{\text{KCl}}$  – сопротивление раствора KCl;  $\kappa_{\text{KCl}}$  – электрическая проводимость раствора KCl.

*Зависимость  $\kappa$  от температуры:* при повышении температуры на 1 градус электропроводность увеличивается на 2% (из-за того, что в растворах сильных электролитов понижается вязкость раствора и уменьшается гидратация ионов, а у слабых электролитов – увеличивается степень диссоциации). Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры можно описать уравнением:

$$\kappa_T = \kappa_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \quad (10)$$

где  $\kappa_{298}$  – удельная электрическая проводимость при 298 К;  $\alpha$  и  $\beta$  – температурные коэффициенты (справочные величины).

### **Молярная электрическая проводимость растворов электролитов**

*Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость ( $\lambda$ )* – это электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль или 1 моль-экв. растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (11)$$

где  $c$  – молярная концентрация раствора, моль·м<sup>-3</sup>;  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость, См·м<sup>-1</sup>;  $\lambda$  – молярная электрическая проводимость раствора, См·м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Если молярную концентрацию раствора выразить в  $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ , а  $[\kappa] = \frac{\text{См}}{\text{см}}$ , тогда  $[\lambda] = \frac{[\kappa]}{[c]} = \frac{\text{См}}{\text{см}} \cdot \frac{\text{л}}{\text{моль}} = \frac{\text{См} \cdot 1000 \text{ см}^3}{\text{см} \cdot \text{моль}} = 1000 \cdot \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$ .

Поэтому уравнение (11) преобразуется к виду:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} \quad (12)$$

Зависимость молярной электрической проводимости от температуры можно представить уравнением:

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \quad (13)$$

где  $\lambda_{298}$  – молярная электрическая проводимость при температуре 298 К;  $\alpha$  и  $\beta$  – температурные коэффициенты.

Молярная электрическая проводимость с уменьшением концентрации раствора увеличивается. При концентрации раствора, стремящейся к нулю ( $c \rightarrow 0$ ) молярная электрическая проводимость стремится к некоторому предельному (максимальному) значению  $\lambda^\infty$ , которое называется молярной электрической проводимостью при предельном разведении. Величина  $\lambda^\infty$  определяется по закону Кольрауша.

*Закон Кольрауша (закон независимого движения ионов):* молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (14)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  – подвижности ионов при предельном разведении.

*Разведение* — это величина обратная молярной концентрации  $V = \frac{1}{c}$ .

При концентрации, стремящейся к нулю ( $c \rightarrow 0$ ), разведение стремится к бесконечности ( $V \rightarrow \infty$ ).

Подвижности ионов связаны с абсолютной скоростью их движения:

$$\lambda_+^\infty = F \cdot u_+^\infty \quad (15)$$

$$\lambda_-^\infty = F \cdot u_-^\infty \quad (16)$$

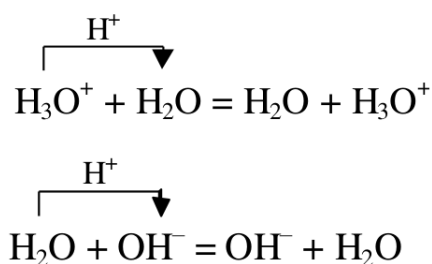
где  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $u_+^\infty$  и  $u_-^\infty$  – абсолютные скорости движения ионов при предельном разведении.

Абсолютной скоростью движения иона называется его скорость при единичном градиенте потенциала в  $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ :

$$u = \frac{v}{E}$$

где  $v$  – линейная скорость движения иона,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $E$  – напряженность электрического поля,  $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ . Размерность абсолютной скорости в системе «СИ»:  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ .

Самыми высокими абсолютными скоростями обладают ионы гидроксония ( $u_{\text{H}_3\text{O}^+} = 36.3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ) и гидроксила ( $u_{\text{OH}^-} = 20.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ). Следовательно, эти же ионы обладают самыми большими подвижностями ( $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349.8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{OH}^-} = 198.3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Это объясняется тем, что перемещение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе происходит по особому, эстафетному механизму, который состоит в непрерывном обмене протонами между ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами  $\text{OH}^-$  по уравнениям:



Такой обмен происходит значительно быстрее, чем простое движение иона гидроксония (гидроксила), что обеспечивает высокую подвижность иона гидроксония (гидроксила). Так как протон в молекуле воды связан сильнее, чем в ионе гидроксония, то его отрыв от молекулы воды несколько более затруднен, а подвижность иона  $\text{OH}^-$  оказывается ниже подвижности иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Следовательно, механизм взаимодействия между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{OH}^-$  и молекулами воды отличается от механизма взаимодействия других ионов с молекулами воды. Эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна  $10^{-11} \text{ с}$ .

На скорость движения ионов влияет электростатическое взаимодействие между ионами, которое в свою очередь зависит от концентрации заряженных частиц в растворе электролита.



Рассмотрим зависимость  $\lambda$  от концентрации.

Для предельно разбавленного раствора:

$$\lambda^\infty = F \cdot (u_+^\infty + u_-^\infty) \quad (17)$$

Для раствора с текущей концентрацией :

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_+ + u_-) \quad (18)$$

Найдем отношение уравнения (18) к уравнению (17):

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \cdot \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} \quad (19)$$

Отношение абсолютных скоростей  $f_\lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$  в уравнении (19) называется *коэффициентом электропроводности*.

Скорости движения ионов  $u_+ < u_+^\infty$ ,  $u_- < u_-^\infty$  снижаются вследствие того, что ионы в растворе взаимодействуют между собой. Причем, чем больше концентрация ионов, тем сильнее взаимодействие и меньше скорость их движения. Коэффициент электропроводности учитывает это взаимодействие и изменяется в пределах  $0 < f_\lambda \leq 1$ .

В предельно разбавленном растворе взаимодействие ионов слишком мало, и его можно не учитывать.

Из уравнения (19) получаем выражение для молярной электрической проводимости раствора:

$$\lambda = \alpha \cdot f_\lambda \cdot \lambda^\infty \quad (20)$$

В растворах слабых электролитов  $f_\lambda = 1$  и уравнение (20) можно преобразовать к виду:  $\lambda = \alpha \cdot \lambda^\infty$ , а в растворах сильных электролитов  $\alpha = 1$ , поэтому  $\lambda = f_\lambda \cdot \lambda^\infty$  (рис. 4).

Способность электролита проводить электрический ток зависит также от свойств растворителя и электролита.

*Влияние природы растворителя на величину  $\lambda$ .* Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше электропроводность раствора.

*Влияние природы электролита на величину  $\lambda$ .* Чем выше заряд ионов, тем больше скорость их движения и тем больше электропроводность. Чем больше

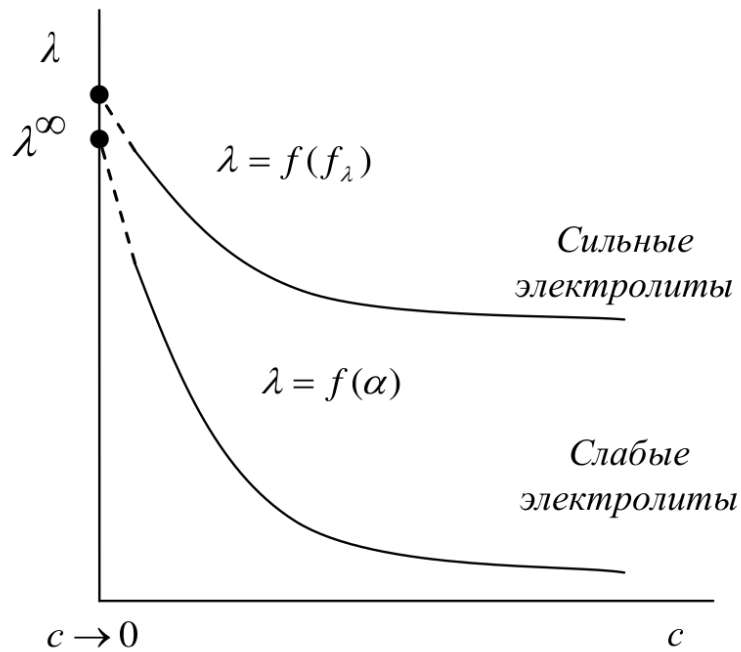


Рис. 4. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора электролита

радиус ионов, тем меньше подвижность ионов и меньше электропроводность раствора электролита.

#### **Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации раствора**

Выразим из уравнения (12) удельную электрическую проводимость раствора:

$$\kappa = \frac{\lambda \cdot c}{1000} \quad (21)$$

Подставим уравнение (20) в (21) и получим выражение:

$$\kappa = \frac{\alpha \cdot f_{\lambda} \cdot c \cdot \lambda^{\infty}}{1000} \quad (22)$$

Уравнение (22) описывает сложный характер зависимости удельной электрической проводимости от концентрации.

В разбавленных растворах коэффициент электрической проводимости  $f_{\lambda} = 1$  и удельная электрическая проводимость увеличивается почти пропорционально концентрации. В концентрированных растворах величина  $f_{\lambda}$  уменьшается. Если  $f_{\lambda}$  уменьшается быстрее, чем растет концентрация, то удельная

электрическая проводимость имеет максимальное значение (рис. 5), а затем резко снижается. В растворах слабых электролитов наблюдается слабое увеличение удельной электрической проводимости с увеличением концентрации раствора.

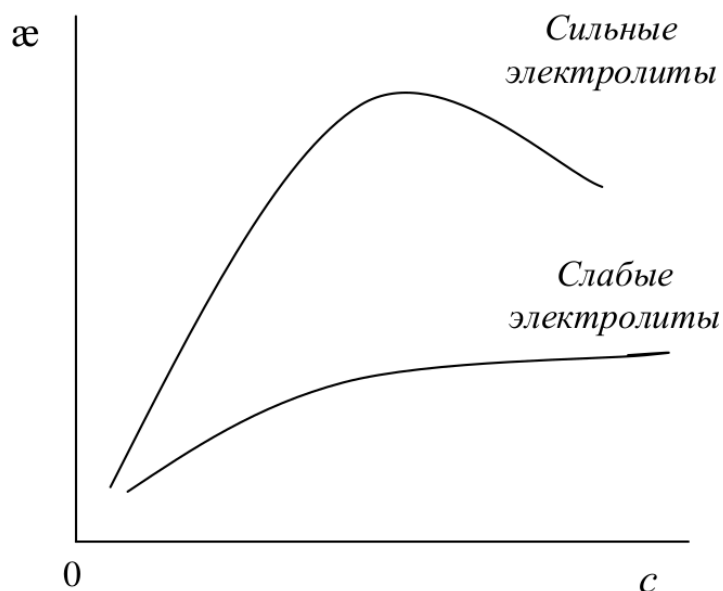


Рис. 5. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации раствора электролита

Изменение электрической проводимости с изменением концентрации раствора объясняется торможением движения ионов в электрическом поле вследствие их электростатического взаимодействия. С увеличением концентрации раствора ионы сближаются и электростатическое взаимодействие между ними возрастает.

При этом возникают эффекты электростатического торможения ионов:

- Электрофоретический эффект: заключается в том, что в водной среде все ионы гидратированны и под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Между движущимися ионами и средой, перемещающейся в противоположном направлении, возникает сила трения, которая снижает скорость движения ионов.
- Релаксационный эффект: обусловлен нарушением симметрии расположения ионной атмосферы вокруг центрального иона при его движении

под действием электрического поля. Движение приводит к разрушению ионной атмосферы и образованию её в новом положении иона. Для этого требуется время релаксации, и потому позади движущегося иона всегда имеется некоторый избыток заряда противоположного знака, который тормозит движение центрального иона.

Оба эффекта учтены в уравнении Дебая – Хюккеля – Онзагера:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - (b_1 + b_2 \cdot \lambda^{\infty})\sqrt{c} \quad (23)$$

где  $b_1\sqrt{c}$  – выражение для электрофоретического эффекта;  $b_2 \cdot \lambda^{\infty}\sqrt{c}$  – выражение для релаксационного эффекта;

$$b_1 = \frac{8.25 \cdot 10^{-4}}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \text{См} \cdot \text{м}^2 \text{ моль}^{3/2}$$

$$b_2 = \frac{8.20 \cdot 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \text{моль}^{-1/2}$$

где  $b_1$  и  $b_2$  – коэффициенты, зависящие от природы растворителя и температуры;  $\eta$  – вязкость растворителя;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Уравнение (23) является теоретическим обоснование эмпирического уравнение Кольрауша для разбавленных растворов, называемого законом квадратного корня:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - h\sqrt{c} \quad (24)$$

где  $h$  – константа для данного электролита и растворителя при данной температуре.

### **Кондуктометрия**

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов. Этот метод широко применяется в производстве и лабораторной практике. На основе электропроводности можно сделать рациональный выбор состава раствора электролита. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в процессах, имеющих дело с растворами электролитов или расплавами, определять содержание солей в различных растворах при испарении воды для контроля её качества.

При помощи кондуктометрии можно определить ряд физико-химических величин электролитов: степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита.

Измерение электрической проводимости чистой воды позволило определить константу диссоциации воды ( $1.86 \cdot 10^{-16}$ ) и ионное произведение воды  $K_W = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  при 298 К.

Кондуктометрический метод анализа является одним из наиболее точных способов определения растворимости труднорастворимых соединений.

Измерение электрической проводимости растворов электролитов производят при помощи моста, схема которого представлена на рис. 6.

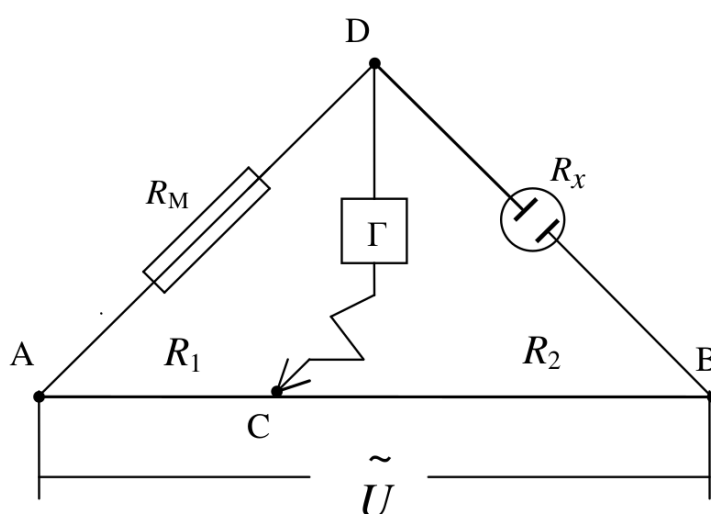


Рис. 6. Электрическая схема установки для измерения электрической проводимости: АВ – реохорд с фиксированными значениями сопротивлений в различных положениях скользящего контакта С;  $R_x$  – сопротивление исследуемого раствора;  $R_M$  – магазин сопротивлений;  $\Gamma$  – нуль-инструмент (гальванометр или осциллограф);  $U$  – генератор тока высокой частоты.

Перемещая контакт С нужно добиться отсутствия тока или его минимума в цепи CD. При этом будет справедливо отношение сопротивлений:

$$\frac{R_M}{R_x} = \frac{R_1}{R_2}$$

Откуда находим сопротивление исследуемого раствора:

$$R_x = R_M \frac{R_2}{R_1}$$

Переменный ток высокой частоты в схеме измерения используется для того, чтобы избежать последствий электролиза на электродах в сосуде с исследуемым раствором, искажающих результаты измерения.

Точность измерения зависит от состояния поверхности электродов. Для повышения точности измерения электроды платинируют, чем значительно увеличивают рабочую поверхность электродов. Кроме того, платинирование электродов предотвращает возможную поляризацию их поверхности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование и реактивы

- 1) Кондуктометр «Анион 4100» и измерительная ячейка;
- 2) Раствор KCl с концентрацией 0.01 М;
- 3) Раствор слабого электролита с концентрацией 0.01 М (уксусная кислота);
- 4) Стакан стеклянный лабораторный (50 мл);
- 5) Два мерных цилиндра (10 мл);
- 6) Дистиллированная вода.

### Методика выполнения работы

Экспериментальная часть данной лабораторной работы состоит из трёх этапов:

- 1) Определение постоянной кондуктометрической ячейки;
- 2) Определение константы и степени диссоциации слабого электролита.

#### 1. Методика выполнения работы

Любым кондуктометрическим исследованиям предшествует определение постоянной кондуктометрической ячейки, которая является индивидуальной характеристикой данного прибора и учитывает размеры электродов, расстояние между ними, их форму, взаимное расположение, степень погружения в раствор.

Для экспериментального определения постоянной ячейки используется раствор электролита (обычно хлорид калия), удельная электрическая проводимость которого известна (см. табл. 1).

Перед началом эксперимента следует убедиться в чистоте стеклянного сосуда и электродов, используемых для измерения электрической проводимости. Промыть их дистиллированной водой. Затем в сосуд с помощью мерного цилиндра поместить 45 мл этого раствора (0.01 М KCl). При этом электроды

должны быть полностью погружены в раствор. Подключить электроды к измерительной цепи и определить электрическую проводимость раствора  $\kappa_{\text{KCl}}$ .

Значение удельной электрической проводимости  $\chi_{\text{KCl}}$  для данного раствора при заданной температуре взять из табл. 1. Для полученных значений  $\chi_{\text{KCl}}$  и  $\kappa_{\text{KCl}}$  рассчитать постоянную кондуктометрической ячейки  $\varphi$  по уравнению (9).

Таблица 1. Удельная электрическая проводимость водных растворов хлористого калия,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Температура, °C	Концентрация KCl, моль-экв/л		
	0.01	0.02	0.1
14	0.001121	0.002193	0.01025
15	0.001147	0.002243	0.01048
16	0.001173	0.002294	0.01072
17	0.001199	0.002345	0.01095
18	0.001225	0.002397	0.01119
19	0.001251	0.002449	0.01143
20	0.001278	0.002501	0.01167
21	0.001305	0.002553	0.01191
22	0.001332	0.002605	0.01215
23	0.001359	0.002659	0.01232
24	0.001386	0.002712	0.01264
25	0.001417	0.002765	0.01288
26	0.001441	0.002819	0.01313

## 2. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита

Сосуд и электроды промыть дистиллированной водой. Налить 45 мл исследуемого раствора в сосуд для измерений и произвести измерение его электропроводности  $\kappa_i$ . Затем раствор слабого электролита следует разбавить в 2 раза. Для этого из сосуда нужно отобрать 22.5 мл раствора и прилить 22.5 мл дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор. Один мерный цилиндр 10 мл должен быть использован для



отбора раствора из сосуда, другой для добавления дистиллированной воды. Измерить электропроводность полученного раствора. Повторить последовательное разбавление 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора и фиксируя результат в табл. 2.

После окончания опыта тщательно промыть сосуд и электроды и приступить к обработке экспериментальных данных.

Удельная электрическая проводимость  $\kappa_i$  для каждой концентрации раствора рассчитывается по уравнению:

$$\kappa_i = \varphi \cdot \kappa_i \quad (25)$$

Молярная электрическая проводимость  $\lambda_i$  исследуемого раствора различной концентрации равна:

$$\lambda_i = \frac{1000 \cdot \kappa_i}{c_i} \quad (26)$$

Степень диссоциации электролита  $\alpha_i$  рассчитывается с помощью уравнения:

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda^\infty} \quad (27)$$

Молярная электрическая проводимость раствора электролита при его предельном разведении  $\lambda^\infty$  находится по формуле (14) с использованием значений подвижностей ионов электролита в предельно разбавленном растворе ( $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$ ) из таблицы 3.

Константа диссоциации слабого электролита  $K_D$  определяется для каждого значения концентрации раствора  $c_i$  по уравнению:

$$K_D = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i} \quad (28)$$

Поставив (27) в (28) получим ещё одну форму закона разведения Оствальда:

$$K_D = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^\infty(\lambda^\infty - \lambda)} \quad (29)$$

Уравнение (29) после преобразований можно свести к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{\lambda \cdot c}{K_D(\lambda^\infty)^2}. \quad (30)$$

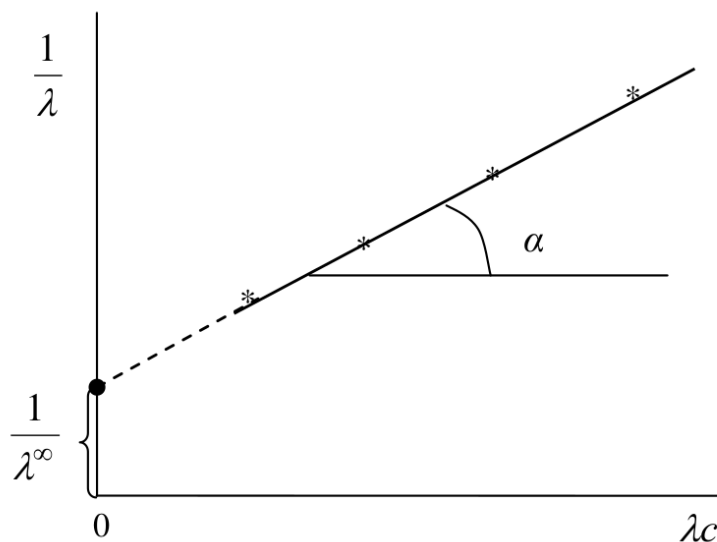


Рис. 7. Зависимость  $1/\lambda$  от  $\lambda c$

Прямая, построенная в координатах  $1/\lambda$  -  $\lambda c$  (рис. 7), дает возможность найти величину  $1/\lambda^\infty$  посредством экстраполяции её на ось ординат.

Определив тангенс угла наклона прямой вычислить значение  $K_D$  по формуле:

$$K_D = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot (\lambda^\infty)^2}. \quad (31)$$

Все результаты расчетов занести в таблицу 2.

Таблица 2. Экспериментальные данные определения константы диссоциации слабого электролита и результаты их обработки

№	$c_i$	$\kappa_i$	$\varkappa_i$	$\lambda_i$	$\alpha_i$	$K_D$
1	$1 \cdot 0.01 \text{ M}$					
2	$1/2 \cdot 0.01 \text{ M}$					
3	$1/4 \cdot 0.01 \text{ M}$					
4	$1/8 \cdot 0.01 \text{ M}$					
5	$1/16 \cdot 0.01 \text{ M}$					
$K_D$ (справочное) =				$K_D$ (среднее) =		
				$K_D$ (из графика) =		

После обработки данных и заполнения табл. 2 построить графики зависимости  $\varkappa_i$ ,  $\lambda_i$  и  $\alpha_i$  от концентрации электролита в растворе.

Для слабого электролита построить график в координатах  $1/\lambda - \lambda c$  (рис. 7) и определить из него  $\lambda^\infty$  и  $K_D$ . Полученные графическим путем значения  $\lambda^\infty$  и  $K_D$  сравнить с их значениями, вычисленными соответственно по уравнениям (14) и (28) и со справочным значением  $K_D$ .

Оценить соответствие полученных результатов теоретическим представлениям, указать возможные причины отклонения величины константы диссоциации от справочного значения.

Таблица 3. Подвижности ионов электролита в предельно разбавленном водном растворе при 25°C [ $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ]

Катионы	$\lambda_+^\infty$	Анионы	$\lambda_-^\infty$
$\text{H}^+$	349.80	$\text{OH}^-$	198.30
$\text{Li}^+$	38.60	$\text{F}^-$	55.40
$\text{Na}^+$	50.10	$\text{Cl}^-$	76.35
$\text{K}^+$	73.50	$\text{Br}^-$	78.14
$\text{Rb}^+$	77.81	$\text{I}^-$	76.80
$\text{Ag}^+$	61.90	$\text{ClO}_4^-$	67.36
$\text{NH}_4^+$	73.55	$\text{BrO}_3^-$	55.74
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59.50	$\text{NO}_3^-$	71.46
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	63.63	$\text{HCOO}^-$	54.60
$1/2 \text{Mg}^{2+}$	53.00	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40.90
$1/2 \text{Cd}^{2+}$	54.00	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	35.80
$1/3 \text{La}^{3+}$	69.70	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	32.60

Дополнительно провести измерения удельной электрической проводимости дистиллированной воды, а также водопроводной воды. Сравнить определенные значения со значениями, полученными для раствора исследуемой кислоты. Сделать вывод о влиянии растворителя на точность метода определения константы диссоциации.

## Вопросы для контроля и самоконтроля

- 1) Опишите принципиальную схему измерения электрической проводимости раствора электролита.
- 2) Почему нужно платинировать электроды для измерения электрической проводимости?
- 3) Почему проводить измерения необходимо при постоянной температуре?
- 4) Для чего вводится величина постоянной кондуктометрической ячейки  $\varphi$ ? Какой смысл имеет эта величина? Как она определяется?
- 5) Почему при измерении используется переменный ток высокой частоты?
- 6) Можно ли пользоваться постоянным током? Можно ли пользоваться переменным током низкой частоты?
- 7) Почему в работе необходимо пользоваться только дистиллированной водой?
- 8) Влияет ли количество жидкости, взятой для определения, на величину электрической проводимости? Что будет происходить, если электроды не полностью погружены в жидкость?
- 9) Какими справочными данными необходимо воспользоваться при обработке экспериментальных данных?

Последнее обновление: 11 февраля 2021 г.