

Министерство образования и науки Донецкой Народной
Республики
ГПОУ «Донецкий техникум химических технологий и
фармации»

Презентация на тему:
«Кондуктометрия»

Выполнила:
студентка группы №9АК-17,
Кусакина М.Д.

Донецк, 2019

КОНДУКТОМЕТРИЯ – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности жидких электролитов, которая пропорциональна их концентрации. Кондуктометрия применяется для определения концентрации растворов солей, кислот, оснований, для контроля состава некоторых промышленных растворов.

Методами кондуктометрии проводят количественный анализ растворов, а также определяют многие физико-химические характеристики растворов, описывающие как равновесные свойства, так и кинетику протекающих в растворах реакций.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Перенос электричества через растворы электролитов обусловлен перемещением катионов и анионов.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуется его сопротивлением и электрической проводимостью.

Электрической проводимостью раствора W называют величину, обратную сопротивлению :

$$W = 1/R$$

Единицей электрической проводимости является сименс (См) с размерностью м⁻²; кг⁻¹; с³; А² или Ом⁻¹.

При наложении внешнего поля ионы, в зависимости от знака их заряда, преимущественно перемещаются в направлении одного из электродов.

Скорость перемещения тем больше, чем больше градиент потенциала, т. е. чем больше падение напряжения на 1 см.

Скорости движения при градиенте потенциала 1 В/см называют абсолютными скоростями (V_+ и V_-). Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего поля пользуются понятием подвижности ионов.

Подвижности ионов - это их абсолютные скорости движения, выраженные в единицах проводимости:

$$U_+ = FV_+$$

$$U_- = FV_- ,$$

где F - число Фарадея (96500 Кл).

Проводимость раствора зависит от концентрации ионов, скорости их движения; она обратно пропорциональна расстоянию L между электродами и прямо пропорциональна площади электродов :

$W = K_1 S/L (CKV_+ + CAV_-)$, где CK , CA - соответственно концентрации катионов и анионов.

Для конкретной пары электродов при неизменном расстоянии между ними, т. е. S и L постоянны, после объединения всех постоянных величин получаем:

$$W = K(CKV_+ + CAV_-)$$

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Иногда сравнивают значение проводимости, полученные различными парами электродов.

В этом случае пользуются удельной проводимостью κ , которая представляет собой электрическую проводимость раствора, заключенного между плоскими электродами, каждый площадью в 1 см^2 , находящимися друг от друга на расстоянии 1 см . Удельная проводимость раствора равна единице, если его общее сопротивление равно 1 Ом .

Существует зависимость между удельной проводимостью κ и электрической проводимостью раствора W :

$$\kappa = W L/S$$

Отношение L/S характеризует сосуд для измерения проводимости и называется постоянной электролитической ячейки, обозначается K .

Постоянная электролитической ячейки зависит от геометрических размеров сосуда и определяется экспериментально изменением электрической проводимости контрольного раствора, для которого значение удельной проводимости известно.

Для этой цели используют 0, 001 М раствор хлорида калия, значения удельной проводимости которого следующие, См/м

При $T = 18^\circ \text{C}$, $\kappa_e = 0, 000127$;

$T = 25^\circ \text{C}$, $\kappa_e = 0, 0001474$.

Удельная электрическая проводимость зависит от концентрации ионов, их зарядов и скорости движения в растворе.

Количество электричества, переносимое ионами через сечение 1 см^2 за время t равно:

$$Q(K) = C_K / 1000 * 96500 Z(+) V(+) t$$

$$Q(A) = C_A / 1000 * Z(-) V(-) t,$$

где C_K, C_A - соответственно концентрации катионов и анионов;

$Z(+), Z(-)$ - заряды ионов;

$V(+), V(-)$ - соответственно скорости движения катионов и анионов при градиенте потенциала E/L ;

$Q(K), Q(A)$ - соответственно количество электричества переносимое катионами и анионами.

Количество прошедшего через раствор электричества Q равно сумме:

$$Q(A) + Q(K)$$

Скорость движения ионов пропорциональна градиенту потенциала:

$$Q = Q_K + Q_A = E/L \cdot 96500/1000 (C_K Z_+ V_-^{(+)}) + C_A Z_- V_-^{(+)})$$

Удельная электрическая проводимость зависит от концентрации электролита:

с увеличением концентрации до определенных пределов - возрастает,

при больших концентрациях (выше 3 - 5 М) - уменьшается.

В случае слабых электролитов уменьшение электропроводности связано с уменьшением степени диссоциации, а в случае сильных электролитов - обусловлено возрастанием взаимного притяжения ионов.

Удельная электрическая проводимость раствора зависит от температуры: проводимость увеличивается приблизительно на 2% при повышении температуры на 1°C.

При точных определениях сосуда для измерения электропроводности помещают в термостат с постоянной температурой.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Эквивалентной электрической проводимостью называют удельную проводимость, отнесенную к числу молей эквивалентов в 1 мл раствора:

$$\lambda = \frac{\alpha}{N} = \frac{\alpha}{\nu_+ z_+ c} = \frac{\alpha}{\nu_- |z_-| c}$$

Эквивалентная электрическая проводимость есть проводимость слоя раствора электролита толщиной 1 см, заключенного между двумя электродами с такой площадью, при которой между ними помещается объем раствора, содержащий один моль эквивалента растворенного вещества, выраженная $C_{\text{Э}} \text{ см}^2 / \text{МОЛЬЭКВ}$

Так как $\eta = C/1000$, где C - общая концентрация растворенного вещества (моль/л), то следовательно:

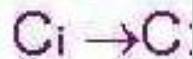
$$\lambda = C_i / C (U_+ + U_-)$$

Эквивалентная проводимость возрастает с уменьшением концентрации вещества и достигает при разбавлении раствора некоторого предельного значения λ_0 .

При разбавлении степень диссоциации слабых электролитов возрастает и стремится к единице, т. е.



при разбавлении сильных электролитов ослабевают взаимное притяжение ионов разного заряда и также



При бесконечном разбавлении концентрации ионов C_i становится равной C - концентрации растворенного вещества и уравнение принимает следующий вид: $\lambda_0 = U_+ + U_-$

Смысл соотношения можно сформулировать так:

эквивалентная проводимость электролита при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Все кондуктометрические методы измерения можно классифицировать **по нескольким признакам**.

По принципу наличия или отсутствия гальванического контакта исследуемого электролита с электродами кондуктометрические методы разделяют на контактные и бесконтактные.

Первые имеют преимущество в становлении и развитии техники измерения электропроводимости электролитов; они обладают высокой точностью и удобны для аппаратного оформления. Основной недостаток этих методов - дополнительная погрешность измерения, возникающая из-за поляризационных явлений на межфазной границе электрод-электролит (поляризационная погрешность).

В зависимости от принципа измерения электропроводимости кондуктометрические методы классифицируются на прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Прямой кондуктометрический метод основан на установлении зависимости электропроводимости раствора от концентрации анализируемого вещества.

Строят калибровочный график зависимости проводимости от концентрации для стандартных растворов электролита. • Затем измеряют проводимость анализируемого раствора и оценивают по графику его концентрацию.

Несмотря на высокую точность и простоту измерений, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения в практике аналитических лабораторий. Это связано с тем, что метод недостаточно селективен.

Согласно уравнению, измеряемая проводимость определяется концентрацией и скоростью движения ионов, присутствующих в растворе. Примеси посторонних электролитов значительно изменяют значение проводимости и искажают результаты анализа.

Недостаток метода состоит также в сложности зависимости удельной проводимости от концентрации: при высоких концентрациях она уменьшается.

Метод применяется для автоматизации контроля производственных непрерывных химических процессов, а также при анализе растворов, концентрация которых изменяются незначительно.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

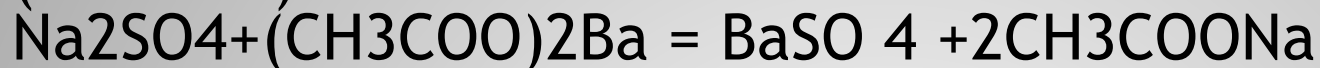
Кондуктометрическое титрование основано на определении содержания анализируемого вещества в растворе по кривой титрования (кондуктограмме).

При сливании двух электролитов, в результате протекающей между ними химической реакции, изменяется ионный состав раствора и его электропроводимость.

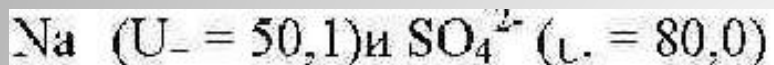
Поэтому измерением электропроводимости можно определить эквивалентную точку в процессе титрования, если имеется заметное различие электропроводностей исходного раствора и продукта реакции или избытка титранта.

Кондуктометрическое титрование широко применяется в практике химико-аналитических лабораторий при анализе смесей кислот, солей и т. п.

Рассмотрим как изменяется электропроводимость в процессе титрования Na_2SO_4 раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$:



Перед титрованием электропроводимость раствора определяется подвижностью ионов:



В процессе титрования концентрация ионов натрия остается постоянной и на измерение электропроводимости раствора не влияет, ионы SO_4^{2-} связываются в малорастворимый осадок BaSO_4 и заменяются менее подвижными CH_3COO^- , что приводит к уменьшению общей электропроводимости раствора. Когда все ионы будут осаждены, прибавление последующих порций реактива вызовет значительное повышение концентрации ионов Ba^{2+} ($\lambda_{+} = 63,6$) в титруемом растворе, что приведет к резкому увеличению электропроводимости раствора.

При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности находят, строят график зависимости электропроводимости раствора от объема израсходованного титранта.

При этом регистрируют не менее четырех значений электропроводимости до точки эквивалентности и четыре - после точки эквивалентности. Через полученные точки проводят прямые линии. Точка пересечения этих линий соответствует точке эквивалентности.

Для уменьшения влияния разбавления раствора на электропроводимость, титрование проводят в 10 - 20 раз более концентрированным раствором реактива.

*Спасибо за
внимание!*