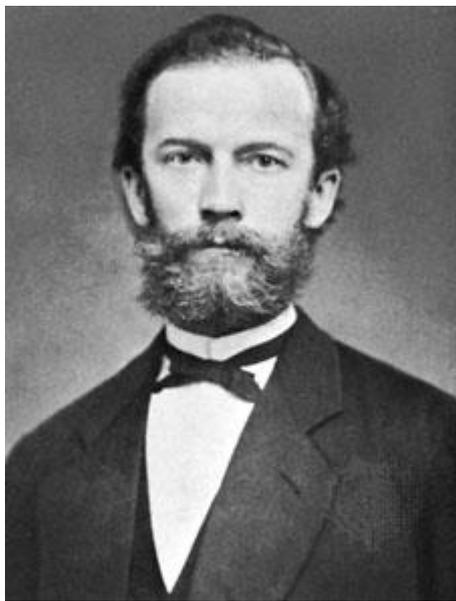




Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование

Кондуктометрический анализ основан на использовании зависимости между электропроводностью растворов электролитов и их концентрацией



Кондуктометрия от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreo - измеряю.

Основатель кондуктометрического анализа - немецкий физик и физико-химик Кольрауш.

Фридрих Вильгельм Георг
Кольрауш (1840-1910)

Количественные параметры кондуктометрии

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\chi \cdot S}$$

l - толщина слоя раствора
электролита между электродами

S - площадь поверхности
электродов

ρ - удельное электрическое
сопротивление

$\chi = 1/\rho$ - удельная
электропроводность

Основные понятия кондуктометрии

Измеряемый аналитический сигнал в кондуктометрии – **электропроводность** (электрическая проводимость) растворов электролитов

Удельная электропроводность (κ – каппа) - это электропроводность 1 м³ раствора, заключённого между электродами площадью 1 м² на расстоянии 1 м друг от друга.

или

Электропроводность электрического проводника площадью сечения 1 м² и длиной 1 м.

Единицы измерения κ – сименс/метр (См/м); мСм/см, мкСм/см

В справочниках - Ом⁻¹ · м⁻¹

Ом⁻¹ - это сименс (См)

Удельная электропроводность зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации раствора, от температуры.

Основные понятия кондуктометрии

Молярная (эквивалентная) электропроводность λ - это удельная электропроводность раствора, содержащего 1 кмоль эквивалентов растворённого вещества

$$\lambda = \kappa / C(f)$$

За молярную массу эквивалента принимается молярная масса одинаковых частиц с единичным зарядовым числом («зарядом»), например, H^+ , Br^- , $1/2 Ca^{2+}$, $1/3 Fe^{3+}$

Единицы измерения $Om^{-1} \cdot m^2 \cdot кмоль^{-1}$, $См \cdot m^2 \cdot кмоль^{-1}$
 $мСм \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$

Основные понятия кондуктометрии

1. Эквивалентная электропроводность при бесконечно большом разбавлении (т.е. когда концентрация становится бесконечно малой) стремится к некоторому постоянному значению, не зависящему от концентрации электролита, но зависящему от температуры и природы электролита. Она называется **предельной электропроводностью** λ° или λ_∞ . В разбавленных растворах электропроводность прямо пропорциональна количеству заряженных частиц.

2. Предельная электропроводность может быть экспериментально определена из зависимости $\lambda = f(C)$.

Основные понятия кондуктометрии

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\chi \cdot S}$$

Значения предельной электропроводности λ° некоторых ионов в воде (T=291 K)

Катион	λ° , См·см ² ·моль ⁻¹	Анион	λ° , См·см ² ·моль ⁻¹
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
NH ₄ ⁺	73,7	1/4[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	111
K ⁺	73,5	1/2SO ₄ ²⁻	80,8
1/2Pb ²⁺	70	J ⁻	76,8
1/3Fe ³⁺	68	Cl ⁻	76,4
Ag ⁺	62,2	NO ₃ ⁻	71,5
1/2Ca ²⁺	59,5	PO ₄ ³⁻	69
1/2Mg ²⁺	53	HCO ₃ ⁻	44,5
Na ⁺	50,1	CH ₃ COO ⁻	40,9

Факторы, влияющие на подвижность ионов

На подвижность ионов существенно влияют:

- природа электролита,
- природа растворителя,
- температура.

Величины эквивалентной электропроводности некоторых ионов

Температура	18 °С	25 °С
Ион	Эквивалентная электропроводность λ° , См · см ² · моль ⁻¹	
Kat⁺	5,3±1,9	6,2±2,3
Ан⁻	5,5±2,7	6,4±3,1
H⁺	31,5	34,97
ОН⁻	17,4	19,8

Прямая кондуктометрия

1. Расчетный метод.

Концентрацию эквивалентов c электролита в растворе рассчитывают, если известны удельная электропроводность χ и молярная электропроводность λ :

$$C(f) = \chi / \lambda$$

2. Метод градуировочного графика

Изучение зависимости $\lambda = f(C)$

Электропроводность – величина аддитивная, т.е. равна сумме вкладов всех электропроводящих компонентов системы.



Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование используется при анализе индивидуальных веществ и смесей.

Точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора.

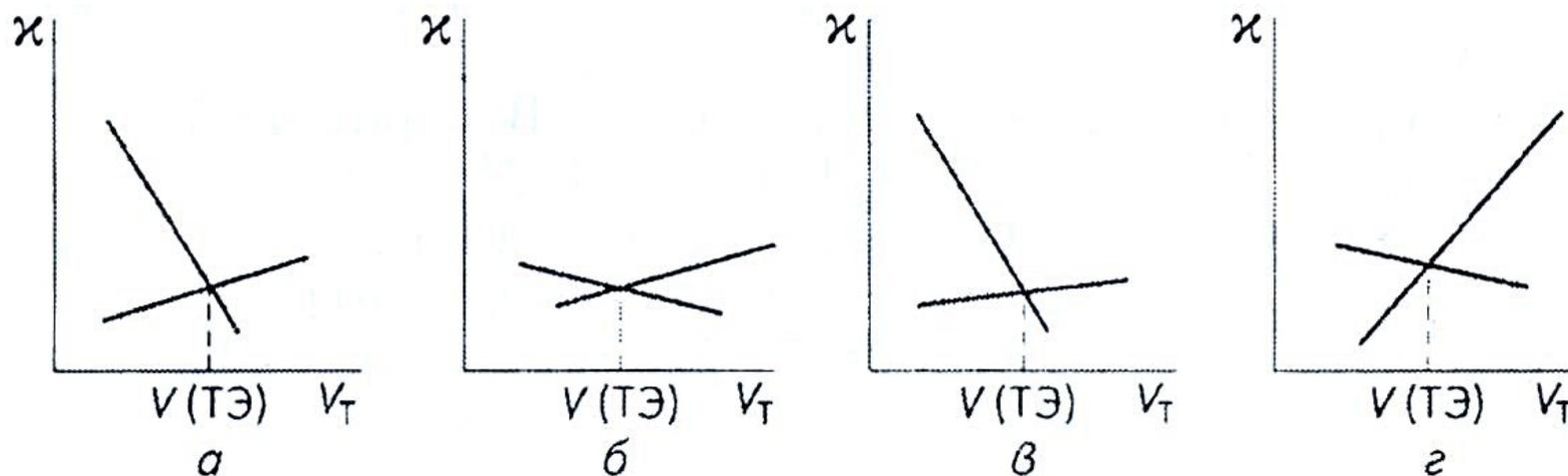
Кривая кондуктометрического титрования - зависимость электропроводности раствора от объёма добавленного титранта.

Излом на кривой соответствует точке эквивалентности.

Типы реакций в кондуктометрическом титровании

- 1)кислотно-основные
- 2)окислительно-восстановительные,
- 3)реакции осаждения,
- 4)реакции комплексообразования.

Кривые кондуктометрического титрования



а - титрование раствора сильной кислоты раствором щелочи;

б - титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой электропроводностью;

в - электропроводность титруемого вещества больше электропроводности титранта;

г - электропроводность титруемого вещества меньше электропроводности ионов титранта

Применение прямой кондуктометрии

Прямая кондуктометрия используется для:

- определения растворимости малорастворимых электролитов,
- контроля качества дистиллированной воды и жидких пищевых продуктов (молока, напитков и др.),
- определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде, в почвенных растворах,
- определения влажности почвы, зерна и других объектов.

Достоинства и недостатки кондуктометрии



Высокая чувствительность – нижняя граница определяемых содержаний 10^{-4} - 10^{-5} моль/л
Простота методик, доступность аппаратуры
Возможность титрования можно мутных, окрашенных, непрозрачных растворов
Ошибка определения составляет от 0,1 до 2 %.
Возможность автоматизации анализа



Метод малоселективен, что ограничивает его применение в анализе.