

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана»

Калужский филиал

Кафедра химии

Герасимова Н.С., Логинова А.Ю.

КОНДУКТОМЕТРИЯ №60

Методические указания по выполнению лабораторных работ
по курсу «Аналитической химии»

Калуга
2010 г.

УДК 540.03

Мат. Физ.

102

Методические указания издаются в соответствии с учебным планом специальности 280201.

Методические указания рассмотрены и одобрены:

кафедрой химии (ФХИ-КФ) протокол №

зав. кафедрой И.В. Федосеев

методической комиссией КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана

протокол №

председатель метод. комиссии факультета ФНК И.К. Белова

председатель метод. комиссии В.Т. Дегтярев

Рецензент

к.х.н., доцент

КГПУ им. К.Э. Циолковского

Н. И. Савиткин

Авторы

к.т.н. Герасимова Наталья

Сергеевна

к.х.н., доцент Логинова Алла

Юрьевна

Содержатся необходимые теоретические сведения, описания лабораторных работ и контрольные вопросы по разделу «кондуктометрия» курса «Аналитическая химия».

Методические указания предназначены для студентов специальности ЭКД - охрана окружающей среды и рациональное природопользование.

© Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010 г.

© Герасимова Н.С., Логинова А.Ю. 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
СОДЕРЖАНИЕ	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	4
1.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	4
1.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	20
1.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	23
2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	25
2.1. АППАРАТУРА	25
2.2. ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРИБОРА	27
2.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ КОМПЕНСАЦИИ	27
2.4. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ	28
3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	29
3.1. ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ	30
3.2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	32
3.2.1. РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	33
3.2.2. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ	36
3.2.3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	38
3.2.4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ – ВОССТАНОВЛЕНИЯ	39
3.2.5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	39
3.3. ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ	42
4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II) И (III) В ТРАВильНЫХ РАСТВОРАХ	45
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	51

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы электролитов обладают ионной электропроводимостью, то есть являются *проводниками второго рода*. Электропроводность растворов электролитов, то есть способность их проводить электрический ток, зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и некоторых других факторов.

Удельным сопротивлением ρ называется сопротивление столбика вещества длиной 1 метр при площади поперечного сечения 1 м^2 .

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \text{ [Ом} \cdot \text{м]}, \text{ где } R - \text{общее сопротивление проводника.}$$

Количественной характеристикой способности проводников, проводить ток является *удельная электропроводность* (κ).

Под удельной электропроводностью раствора κ понимают электропроводность 1 м^3 раствора, помещённого между параллельными инертными электродами, площади поверхностей которых равны 1 м^2 и удалённых друг от друга на 1 м.

Однако следует отметить, что это правило формально, так как в переносе электричества принимают участие не только ионы, переносимые 1 м^3 раствора, но и все остальные, находящиеся в измерительном сосуде (электрометрической ячейке) за пределами указанного объёма (рис. 1).

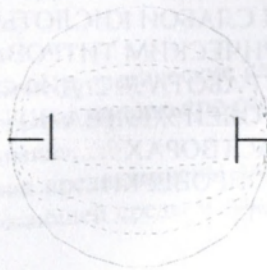


Рис. 1. Трасектория движения ионов в растворе в ячейке сферической формы

Поэтому для расчёта удельной электропроводности пользуются выражением:

$$\kappa = B \cdot \rho, \quad (1.1)$$

где B - постоянная, называемая постоянной электрометрической ячейки.

Постоянная B включает в себя все факторы, относящиеся к данной электрометрической ячейке (размеры электродов, их форму, взаимное расположение, размеры сосуда, его объём, форму и т.д.).

Постоянную B определяют в специальном опыте. Ячейку заполняют стандартным раствором с известным значением κ (обычно используется *раствор хлорида калия*) и измеряют с помощью высокочастотного омметра или реохордного моста переменного тока электрическое сопротивление данной ячейки $R_{\text{ст}}$, затем рассчитывают $B = R_{\text{ст}} \cdot \kappa_{\text{ст}}$, тогда можно записать общее расчётное выражение для удельной электропроводности.

$$\kappa = B \cdot \frac{1}{R} \quad \text{или} \quad \kappa = \frac{B}{R}. \quad (1.2)$$

Удельная электропроводность связана с удельным сопротивлением (ρ) следующей формулой:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (1.3)$$

следовательно, размерность удельной электропроводности $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$ (сименс на метр); но обычно применяют размерность $\text{См} \cdot \text{см}$ (сименс на сантиметр).

Значение κ не зависит от геометрических размеров проводника и является физической характеристикой материала, из которого он изготовлен.

Факторы, влияющие на удельную электропроводность:

1. Влияние давления. В растворах слабых электролитов диссоциация молекул электролита на ионы увеличивается с разведением, то есть с увеличением объёма системы. Поэтому увеличение давления, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, должно уменьшать степень диссоциации электролита, и, следовательно, электропроводность.

Заметное влияние на электропроводность раствора слабого элек-

тролита оказывает только давление порядка сотен и тысяч атмосфер.

Например, повышение давления до 2000 атмосфер уменьшает удельную электропроводность уксусной кислоты на 40 %.

2. Влияние температуры. Обычно повышение температуры на 1° увеличивает удельную электропроводность примерно на 2-2,5 %, так как уменьшается вязкость раствора и гидратация ионов, а для слабых электролитов увеличивается *степень диссоциации* (α). Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры описывается эмпирическим уравнением:

$$\kappa_T = \kappa_{298} [1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2], \quad (1.4)$$

где κ_{298} - удельная электрическая проводимость при 298 K ;

α и β - температурные коэффициенты электрической проводимости;

коэффициенты α и β зависят от природы электролита: для сильных кислот $\alpha = 0,0164$, для сильных оснований $\alpha = 0,0190$, для солей $\alpha = 0,0220$; $\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174)$.

3. Влияние концентрации. Удельная электропроводность довольно сложно зависит от концентрации растворов электролитов и с ростом концентрации проходит через максимум. Для сильных электролитов это обусловлено противоположным влиянием на удельную электропроводность концентрации ионов и эффекта межионного взаимодействия.

По мере увеличения концентрации электролита электропроводность возрастает за счет роста числа катионов и анионов, взаимодействием между которыми при малых концентрациях можно пренебречь. Однако с увеличением концентрации электролита межионное взаимодействие начинает оказывать существенное влияние на скорость движения ионов, что снижает электропроводность в гораздо большей степени, чем увеличение ее за счет роста концентрации ионов. Для слабых электролитов электропроводность, возрастающая при малых концентрациях за счет увеличения числа ионов с ростом концентрации, затем уменьшается вследствие снижения *степени диссоциации* (рис. 2).

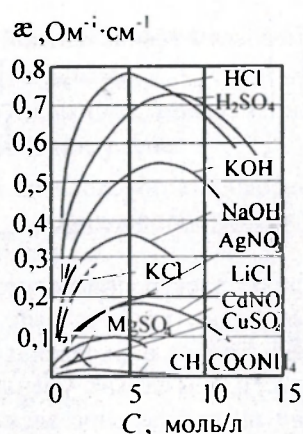


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от концентрации

Для характеристики свойств электролитов в растворах служит специальная величина – эквивалентная (молярная) электрическая проводимость – λ (понятие было введено русским учёным Ленцем в 1881 г.). Это электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 моль-эквивалент (1 моль) электролита, причём электроды находятся друг от друга на расстоянии 1 м.

Между значениями κ и λ существует зависимость:

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1}{C}, \quad (1.5)$$

где C – моль/л, κ – $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Размерность молярной электропроводности $[\text{См} \cdot \text{м}^2]$ или $[(\text{моль} - \text{экв})^{-1}]$.

$$\lambda = \kappa \cdot V, \quad (1.6)$$

$$\text{где} \quad V = \frac{1}{C}. \quad (1.7)$$

V – разведение (разбавление) или объем раствора, выраженный в м^3 (см^3) и содержащий 1 моль (моль – экв) растворенного электро-

лита, следовательно размерность эквивалентной электропроводности $[Ом^{-1} \cdot м^2 \cdot моль - экв^{-1}] = [См \cdot м^2 \cdot моль - экв^{-1}]$ или $[См \cdot см^2 \cdot моль - экв^{-1}]$.

Поскольку, электропроводность обусловлена перемещением ионов в растворе, эквивалентная электропроводность пропорциональна скорости движения ионов.

Эквивалентная (молярная) электропроводность λ учитывает как природу растворённого вещества, так и взаимодействие ионов. Причём взаимодействие ионов создаёт определённые помехи движению ионов в электрическом поле, и, тем самым, уменьшает λ .

Принимая во внимание то, что перенос электричества в растворе осуществляется одновременным действием и катионов и анионов, можно рассчитать долю участия их в этом процессе.

Чтобы исключить влияние силы электрического поля на *скорость движения ионов в растворе* $υ_{\pm}$, принято определять её как путь, пробегаемый ионами за 1 секунду при падении напряжения $1 В$ на $1 м$ пути:

$$υ = m(c \cdot B / m) = m^2 / c \cdot B$$

Эту величину называют абсолютной скоростью движения ионов $υ_{\pm}$ или электрической подвижностью ионов.

Абсолютная скорость зависит от природы ионов, природы растворителя и температуры.

Максимальной скоростью обладают H_3O^+ и OH^- ионы. Так как каждый моль-эквивалент несёт согласно закону Фарадея $96485 Кл$ электричества, то

$$υ_{\pm} \cdot F = m^2 / c \cdot B \cdot Кл/моль-экв.$$

так как $\frac{Кл}{c} = A$, и учитывая, что $\frac{A}{B} = См$, получим:

$$υ_{\pm} \cdot F = m^2 \cdot См/моль-экв. = [См \cdot м^2 (моль-экв.)^{-1}].$$

Следовательно, произведение постоянной Фарадея на абсолютную скорость ионов представляет собой величину, характеризующую эквивалентную (молярную) электропроводность соответствующих ионов, то есть меру их участия в электропроводности раствора:

$$υ_{\pm} \cdot F = \lambda_{\pm} - \text{для катионов, и}$$

$$v_- \cdot F = \lambda_- - \text{ для анионов,} \quad (1.8)$$

где λ_+ и λ_- - подвижности ионов.

Воспользовавшись законом Ома, можно записать, что сила тока I , протекающего через проводник, равна:

$$I = \frac{E}{R},$$

где E - разность потенциалов,

R - сопротивление проводника.

$$\text{Тогда если } \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S},$$

то $I = E \cdot \rho$, и при $\rho = \kappa \cdot l$,

следовательно

$$I = E \cdot \kappa \cdot l, \quad (1.9)$$

где l - расстояние между электродами,

$S = 1 \text{ м}^2$ - сечение проводника.

Так как $\kappa = \lambda \cdot C$, то

$$I = E \cdot \lambda \cdot C \cdot l.$$

Тогда количество электричества, перешедшего через раствор за время t через сечение 1 м^2 равно

$$Q = I \cdot t = E \cdot \lambda \cdot C \cdot l \cdot t; \quad (1.10)$$

$$Q_+ = (ECt)\lambda_+, \quad Q_- = (ECt)\lambda_-.$$

где λ_+ и λ_- - подвижности катионов и анионов.

Принимая во внимание неполную диссоциацию электролита в растворе, для 1-1 валентного (то есть для электролита, распадающегося на 2 иона):

$$C = C_- = \alpha \cdot C,$$

где α - степень диссоциации электролита.

Учитывая это, можно записать:

$$Q_+ = (ECt)\alpha\lambda_+, \quad Q_- = (ECt)\alpha\lambda_-.$$

Общее количество электричества $Q = Q_+ + Q_-$,

$$(ECt)\lambda = (ECt)\lambda_+\alpha + (ECt)\lambda_-\alpha.$$

Преобразуем это уравнение и получим:

$$\lambda = \alpha\lambda_+ + \alpha\lambda_-, \quad (1.11)$$

следовательно

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \text{ - для слабых электролитов,} \quad (1.12)$$

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \text{ - для сильных электролитов.} \quad (1.13)$$

При разбавлении раствора $V \rightarrow \infty$ по мере приближения его концентрации к нулю $C \rightarrow 0$, степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$ (рис.3). В случае сильных электролитов, условие $\alpha \rightarrow 1$ объясняют ослаблением электростатического взаимодействия ионов при разбавлении растворов в результате увеличения расстояния между ними и приближению её значения к предельному, равному сумме λ_+ и λ_- , которая не зависит от концентрации.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \lambda = \lambda_{\infty} = \lambda_{+ \infty} + \lambda_{- \infty}. \quad (1.14)$$

Эта закономерность была выявлена в 1876 г. немецким физиком **Кольраушем** и называется законом независимости движения ионов в разбавленных растворах или **законом Кольрауша**:

Эквивалентная (молярная) электропроводность электролита при бесконечном разведении (разбавлении) раствора λ_{∞} равна сумме предельных эквивалентных (молярных) электропроводностей соответствующих ионов.

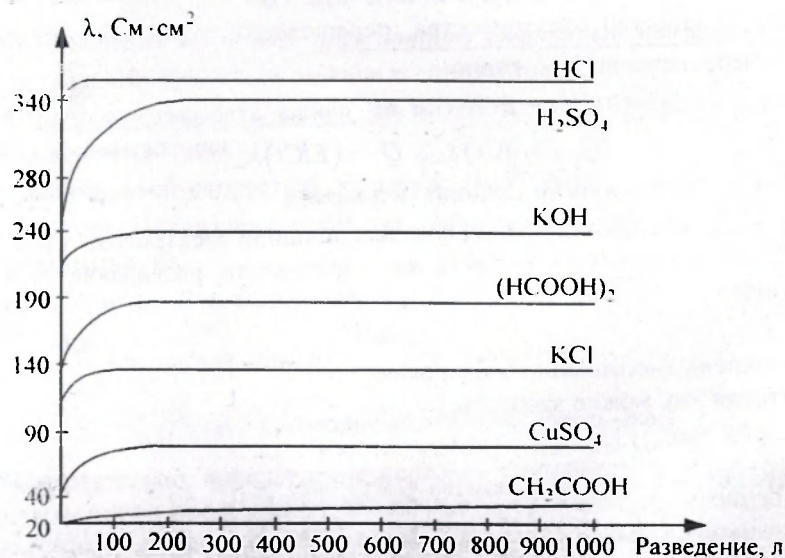


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения

λ_{∞} - является специфической величиной для данного вида ионов и зависит только от природы электролита и температуры.

Закон позволяет рассчитать значение λ_{∞} для большинства электролитов, исходя из табличных значений подвижностей соответствующих ионов.

Для растворов сильных электролитов отношение λ_v к λ_{∞} равно некоторой величине, называемой *коэффициентом электрической проводимости* (f_{λ}).

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}. \quad (1.15)$$

Коэффициент электрической проводимости вносит поправку на межмолекулярное взаимодействие в растворах сильных электролитов при прохождении тока. В растворах слабых электролитов $f_{\lambda} \approx 1$.

Итак, для *слабого электролита*, величина λ при разных разведениях (концентрациях) зависит практически только от числа ионов, образующихся при соответствующих концентрациях, то есть от степени диссоциации α .

Поэтому

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{\alpha_v}{\alpha_{\infty}},$$

а так как $\alpha_{\infty} = 1$, то $\lambda_v = \alpha_v \cdot \lambda_{\infty}$ и $\alpha_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$.

Для бинарного слабого электролита (например CH_3COOH), константа диссоциации определяется уравнением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (1.16)$$

следовательно можно записать:

$$K_d = \frac{\lambda_v^2 C}{\lambda_{\infty}^2 (1 - \lambda_v / \lambda_{\infty})} = \frac{\lambda_v^2 C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_v)}. \quad (1.17)$$

Данное уравнение называется **законом разведения (разбавления) Оствальда**.

Это уравнение позволяет непосредственно связать константу диссоциации с электропроводностью.

Для разбавленных растворов сильных электролитов наблюдается

линейная зависимость λ от $\sqrt{C}$ (рис. 4), эмпирически найденная Кольраушем:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h\sqrt{C}, \quad (1.18)$$

где $h = \text{const}$.

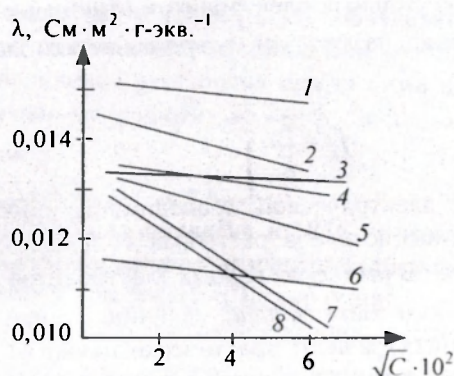


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности некоторых электролитов ряда солей от корня квадратного из концентрации (в г - экв/л). 1 - KCl ; 2 - $LaCl_3$; 3 - $AgNO_3$; 4 - $CaCl_2$; 5 - Na_2SO_4 ; 6 - $LiCl$; 7 - $MgSO_4$; 8 - $ZnSO_4$

Предельная молярная и эквивалентная электропроводности электролитов зависят от концентрации, температуры, природы растворителя, природы ионов. Наиболее обстоятельно изучено влияние температуры на предельную эквивалентную электропроводность одноатомных ионов в водных растворах.

Предельные эквивалентные электропроводности увеличиваются с увеличением температуры (рис. 5). Для моноатомных катионов и анионов зависимости $\lg \lambda_{\infty}$ от $1/T$ имеет линейные участки, характеризующиеся различным наклоном, зависящим от природы ионов. Следовательно, зависимость λ_{∞} от T в определённых диапазонах температур описывается уравнением типа уравнения Аррениуса:

$$\lambda_{\infty} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.19)$$

где A - предэкспоненциальный множитель,
 E - энергия активации электропроводности.

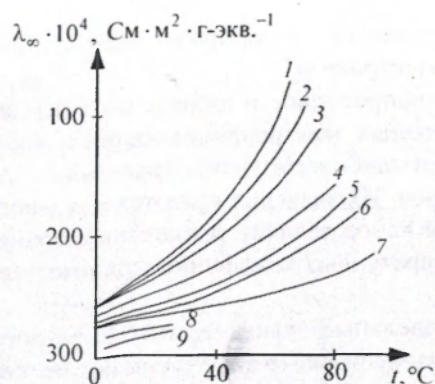


Рис. 5. Зависимость предельной эквивалентной электропроводности ионов от температуры в водных растворах электролитов: 1 – SO_4^{2-} ; 2 – Cl^- ; 3 – K^+ ; 4 – ClO_4^- ; 5 – Ca^{2+} ; 6 – Na^+ ; 7 – Li^+ ; 8 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$; 9 – $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$

Влияние растворителя на предельную ионную электропроводность весьма значительно. Впервые в 1910 г. Л.В. Писаржевский установил, что подвижности ряда ионов связаны с вязкостью растворителя следующим приближённым соотношением:

$$\lambda_i \eta = \text{const.}$$

Позднее Вальден исследовал электропроводность электролитов в большом числе растворителей. Он нашёл, что λ_{∞} зависит от вязкости растворителя в соответствии с соотношением, которое в литературе получило название *правила Вальдена-Писаржевского*:

$$\lambda_{\infty i} \eta = \text{const.} \quad (1.20)$$

Тщательные исследования показали, что правило Вальдена-Писаржевского является весьма приближённым. Оно соблюдается преимущественно для ионов больших размеров со сферической симметрией. Величина произведения $\lambda_{\infty i} \eta$ сильно зависит от температуры. *Этому правилу совершенно не подчиняются ионы водорода и ионы гидроксида.*

Следовательно, экспериментальные исследования обнаружили большое влияние вязкости и диэлектрических свойств растворителя на электропроводность растворов электролитов. В бесконечно разбавленных растворах, в соответствии с законом Кольрауша, электропро-

водность иона не зависит от природы противоиона, с которым ион входит в состав электролита.

Ионные электропроводности определяют из экспериментальных данных эквивалентных электропроводностей и чисел переноса. К настоящему времени наиболее изучены предельные электропроводности одноатомных ионов. Их значения имеются для многих растворителей. Наиболее полный набор величин предельных ионных электропроводностей и их температурных коэффициентов имеется лишь для водных растворов.

На рис. 6 предельные эквивалентные электропроводности одноатомных ионов изображены в виде функции от порядкового номера элемента z в системе Д.И. Менделеева. Подавляющее большинство ионов имеет близкие значения предельных электропроводностей. Исключение составляют ионы водорода и ионы гидроксида, предельные электропроводности которых выше, чем у других ионов. Так, например, предельная электропроводность ионов водорода в 7 раз, а ионов гидроксида – почти в 4 раза выше, чем для иона натрия.

Большие различия величин предельных электропроводностей ионов H^+ и OH^- и других ионов послужили основой для предположения о наличии особого механизма движения этих двух ионов.

Из рис. 6 видно, что предельная электропроводность одноатомных ионов есть периодическая функция от порядкового номера элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Периодичность обнаруживается в том, что наблюдается подобие участков отмеченной зависимости в двух коротких и трёх длинных периодах. Так как у многих элементов не известны одноатомные ионы, то количественно связи предельной электропроводности с атомным номером в настоящее время сформулировать затруднительно.

У одноатомных однозарядных ионов, имеющих электронные оболочки одного и того же благородного газа, независимо от знака заряда иона, предельные ионные электропроводности очень близки по величине. Так, они близки у пар ионов $Na^+ - F^-$, $K^+ - Cl^-$, $Rb^+ Br^-$, $Cs^+ - I^-$. У однозарядных катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- в зависимости предельных ионных электропроводностей от атомных номеров имеется большая аналогия. Обе зависимости имеют максимум у ионов Rb^+ , Br^- с оболочкой Kr . Эти факты указывают на существенную роль электронных оболочек ионов в движении ионов.

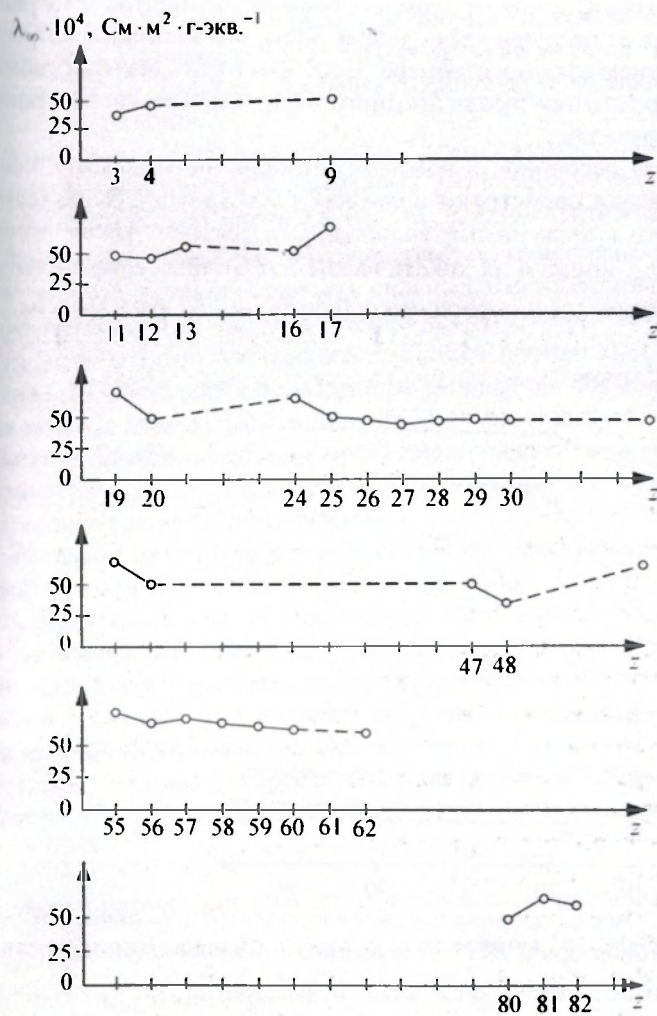


Рис 6. Зависимость предельных ионных электропроводностей одноатомных ионов в водных растворах при 289K от атомных номеров элементов

На рис. 7 сопоставлены зависимости предельных электропроводностей моноатомных катионов от атомных номеров элементов в 13 растворителях. Во всех растворителях, кроме воды, эти величины возрастают с увеличением атомного номера. Этот факт указывает на однотипный характер влияния заряда атомного ядра на подвижность ионов в разных растворителях.

Отличительная особенность водных растворов, по-видимому, связана с уникальными свойствами воды как растворителя, характеризующимися резко выраженными водородными связями. Таким образом, величины λ_{∞} ионов и их кинетические параметры тесно связаны с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

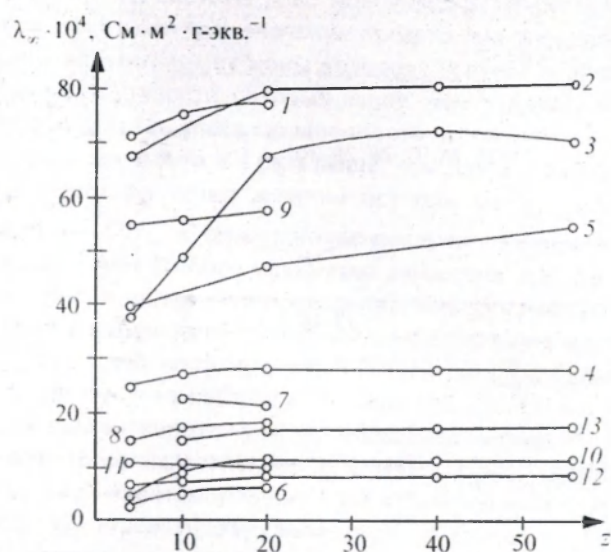


Рис. 7. Зависимость предельных ионных электропроводностей одноатомных катионов при 298 K от атомных номеров в периодической системе элементов Д.И. Менделеева в различных растворителях: 1- ацетонитрил; 2- ацетон; 3- вода; 4- диметилформамид; 5- метанол; 6- метилацетамид; 7- диметилацетамид; 8- этанол; 9- нитрометан; 10- этиленкарбонат ($T = 313 \text{ K}$); 11- диметилсульфоксид; 12- формамид; 13- метилэтилкетон

Для объяснения особенностей влияния экспериментальных условий на предельную электропроводность ионов предложено несколько

теорий, важнейшими из которых являются гидродинамическая, кинетическая и протонная. Первые две теории относятся к большинству ионов, за исключением ионов водорода и гидроксида. Протонная теория относится к ионам водорода, гидроксида и их аналогам в неводных растворителях.

Учитывая полную диссоциацию *сильных электролитов* в растворах различных концентраций, на первый взгляд можно было бы ожидать, что λ_v должна быть равна λ_∞ ($\lambda_v = \lambda_\infty$), однако этого не происходит.

Рассмотрим, чем же обуславливается изменение эквивалентной (молярной) электропроводности сильных электролитов при изменении концентрации. Так как число ионов для объёма раствора, содержащего 1 моль данного электролита, остаётся постоянным, то изменение эквивалентной электропроводности вызывается торможением движения ионов в электрическом поле из-за их электростатического взаимодействия, особенно сильно проявляющегося с увеличением концентрации электролита. При этом необходимо учитывать *релаксационный и электрофоретический эффекты*.

Релаксационный эффект – связан с существованием ионной атмосферы и её влиянием на движение ионов. При перемещении под действием внешнего электрического поля, центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь воссоздаётся в новом положении иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит *время релаксации*. Оно может рассматриваться как величина, обратная константе скорости создания или разрушения ионной атмосферы.

$$\tau_{\text{рел}} = (1/K) \cdot 10^{-10} \text{ [с]}.$$

Время релаксации зависит от ионной силы раствора (J), вязкости (η) и диэлектрической проницаемости среды (ϵ). Например, для раствора NaCl концентрации 1 моль/л, $\tau_{\text{рел}} = 10^{-9}$ с, а для раствора с $C = 0.01$ моль/л, $\tau_{\text{рел}} = 10^{-7}$ с.

Такая асимметрия ионной атмосферы тормозит движение иона (так как при движении иона сзади него в каждый момент времени концентрация ионов противоположного знака выше, чем впереди него) (рис. 8).

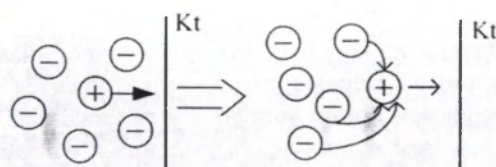


Рис. 8. Релаксационный эффект

Электрофоретический эффект – заключается в том, что в растворах электролитов центральные ионы и ионные атмосферы под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях, что создаёт дополнительное торможение и уменьшение электропроводности будет пропорционально силе трения (рис. 9).

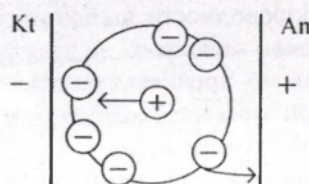


Рис. 9. Электрофоретический эффект

Если изменение эквивалентной (молярной) электропроводности, связанное с электрофоретическим эффектом обозначить $\Delta\lambda_{эф(1)}$ с релаксационным эффектом $\Delta\lambda_{рел(2)}$, тогда общая электропроводность:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (\Delta\lambda_{эф(1)} + \Delta\lambda_{рел(2)}).$$

Дебай и Хюккель получили выражение для $\Delta\lambda_{(1)}$ и $\Delta\lambda_{(2)}$. Их расчёты были уточнены Онзагером, который принял во внимание то, что движение ионов совершается не по прямой линии. Для разбавленного раствора сильного электролита зависимость электропроводности от истинной ионной концентрации имеет вид **уравнение Онзагера**:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})C^{1/2}, \quad (1.21)$$

где A и B - коэффициенты, зависящие от абсолютной скорости движения ионов, числа ионов в молекуле, температуры, заряда ионов, а также от диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя.

$$A = \frac{8,25 \cdot 10^{-4}}{\eta(\epsilon T)^{3/2}} \left[\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-3/2} \right],$$

$$B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[\text{моль}^{-1/2} \right],$$

где η - вязкость растворителя, Па · с;

ϵ - диэлектрическая проницаемость растворителя.

Для водных растворов при 298 К, когда $\epsilon = 78,3$ и $\eta = 8,94$ Па · с, уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для 1-1 валентного электролита имеет вид:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \left(60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \lambda_{\infty} \right) \sqrt{C},$$

где C - концентрация электролита, моль/м³.

Зависимость эквивалентной (молярной) электрической проводимости от температуры можно представить уравнением:

$$\lambda_T = \lambda_{298} \left[1 + \alpha (T - 298) \right], \quad (1.22)$$

где λ_T и λ_{298} - молярные электропроводности при температуре T и 298 К,

α - температурный коэффициент, совпадающий с коэффициентом α для удельной электропроводности.

Убедительным доказательством наличия ионной атмосферы является эффект Вина, обнаруженный в 1927 г. Поскольку скорость движения иона пропорциональна напряжению, а скорость образования ионной атмосферы является конечной, то очевидно, что путём повышения напряжённости поля можно добиться такой большой скорости движения ионов, при которой ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться. Тогда релаксационный и электрофоретический эффекты сильно ослабляются, а электропроводность сильно увеличивается. Вин, увеличив напряжённость поля U/l до 200 000 В/см ($2 \cdot 10^7$ В/м), наблюдал рост электропроводности до предельных значений ($\lambda \approx \lambda_{\infty}$).

Эффект Вина наиболее сильно выражен при больших зарядах ионов (Z_i) и в концентрированных растворах (причём в слабых электролитах сильнее выражен, чем в сильных, следовательно, под влиянием электрического поля большей напряжённости увеличивается α).

В 1928 г. был обнаружен *эффект Дебая и Фалькенгагена*. Учёные изучили влияние частоты переменного тока (при токах высокой частоты, период колебаний значительно меньше времени релаксации) на снижение тормозящего действия ионной атмосферы и увеличение электропроводности. *Частотный эффект*, наблюдаемый при высоких частотах переменного тока (~ 1 МГц и выше), уменьшает эффект релаксации, так как при высоких частотах ион практически остаётся в окружении той же ионной атмосферы.

Например, для растворов 1-1 валентных солей при $C = 10^{-3}$ моль/л, эффект Дебая-Фалькенгагена проявляется при частоте 10^9 Гц, а электрофоретический эффект остаётся, так как ионная атмосфера не уничтожается.

Опыт показывает, что частотный эффект в 3 раза слабее, чем эффект Вина.

1.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрической проводимостью обладают не только водные, но и неводные растворы электролитов. Электрическая проводимость неводных растворов также определяется концентрацией ионов и скоростью их движения; она зависит от вязкости и диэлектрической проницаемости среды. Электропроводность неводных растворов обычно значительно меньше электропроводности водных. Исключение составляют аммиачные растворы, а также растворы цианистой кислоты, где электропроводность гораздо выше, чем в водных. В табл. I приведены значения электропроводности растворов HCl в различных растворителях, а также диэлектрические проницаемости этих растворителей.

Электропроводность раствора HCl в метиловом спирте почти в 4 раза сильнее, чем в воде, что трудно объяснить уменьшением скорости движения ионов. Низкая электропроводность в неводных средах определяется в основном малой степенью диссоциации веществ в этих растворителях. Так, если хлористый водород в водном растворе диссоциирован практически полностью, то в спиртовом растворе степень диссоциации его гораздо меньше единицы.

Таблица I

Максимальная эквивалентная электропроводность растворов HCl
и диэлектрическая проницаемость растворителей

Растворитель	ϵ	$\lambda_{\max}$	Разведение при $\lambda_{\max}$, л/моль
H_2O	81	394	-
CN_3OH	31,2	117,06	97,16
C_2H_5OH	25,8	27,17	100
C_3H_7OH	22,2	9,74	35,47
$(C_2H_5)_2O$	4,37	0,0439	3,53

Первые исследования электропроводности неводных растворов были проведены Р.Э. Ленцем (1878-1882 гг.) и И.А. Каблуковым (1889 г.). Каблуков показал, что имеется параллелизм между электропроводностью раствора и диэлектрической проницаемостью растворителя. Это правило, известное как правило Каблукова-Нернста-Томсона (хотя они независимо один от другого указали не на эту связь, а на зависимость диссоциации от диэлектрической проницаемости растворителя (1893-1894 гг.), что собственно и иллюстрируется в таблице).

Большинство растворителей характеризуется меньшей диэлектрической проницаемостью, чем вода, и только небольшой группе веществ (синильная кислота, формальдегид и др.) свойственна диэлектрическая проницаемость выше 100. Растворы электролитов в этих растворителях обладают высокой электрической проводимостью.

Диэлектрическая проницаемость растворителя не является единственным фактором, определяющим электрическую проводимость раствора электролита. Существенную роль при этом играет *вязкость растворителя*. В растворе электролита происходит сольватация ионов – образование довольно прочных соединений между ионами и молекулами растворителя. Размеры образовавшихся частиц определяются размерами ионов и степенью их сольватации. Если движение сольватированного иона уподобить движению микроскопического шарика в вязкой среде, и тогда его электрическую подвижность ϑ_i можно качественно оценить формулой Стокса:

$$\vartheta_i = \frac{F}{6\pi\eta r_i}, \quad (1.23)$$

где F - сила, действующая на ион;

η - коэффициент вязкости среды;

r_i - эффективный радиус частицы.

Из уравнения (1.23) следует, что при переходе от растворителя с меньшей вязкостью к растворителю с большей вязкостью, происходит снижение электрической подвижности иона и его молярной электрической проводимости. Количественная связь между вязкостью η_∞ растворителя и эквивалентной (молярной) электропроводностью λ_∞ раствора электролита выражается *правилом Писаржевского-Вальдена*: если считать, что радиус иона постоянен в различных растворителях, то для разбавленных растворов:

$$\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{const}.$$

Это правило справедливо только для ионов с большим радиусом, превышающим размеры молекул органического растворителя. Для ионов малых радиусов это правило не соблюдается, так как в разных растворителях ионы по-разному сольватированы.

Влияние диэлектрической проницаемости и вязкости на подвижность ионов описывается формулой:

$$\lambda_\infty \eta_\infty = A e^{-B/\epsilon}, \quad (1.24)$$

где A и B - эмпирические константы.

Электрическая проводимость, включающая эффект вязкости среды, называется *корректированной электрической проводимостью* λ_k :

$$\lambda_k = \lambda(\eta/\eta_\infty). \quad (1.25)$$

где η , η_∞ - вязкость при данном и бесконечном разбавлении.

Растворы электролитов в неводных растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости не обнаруживают отклонений в зависимости эквивалентной (молярной) электрической проводимости от концентрации. Однако для растворителей с малой диэлектрической проницаемостью эта зависимость не соблюдается. При этом на зависимостях $\lambda - C$ (и, соответственно, $\lambda - V$) наблюдаются экстремумы (рис. 10).

Впервые это явление наблюдалось в 1890 г. Н.А. Каблуковым при изучении растворения хлористого водорода в амиловом спирте. Это явление, известное под названием *аномальной электропроводности*, нельзя объяснить ни на основе классической теории электропроводности, ни исходя из *теории Дебая-Хюккеля-Онзагера*.

Объяснение этого явления было дано А.Н. Сахановым, который принял возможность ассоциации электролитов KA в растворителях с

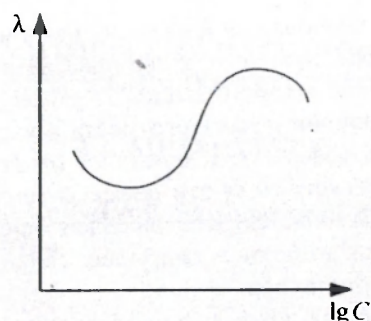


Рис. 10. Кривые, характеризующие аномальную электропроводность

низкой диэлектрической проницаемостью по схеме:



Полученные ассоциаты $(KA)_x$ в зависимости от условий (концентрация, природа растворителя, температура) смогут распадаться на комплексные ионы – переносчики тока в данных условиях:



При разбавлении раствора равновесие (1.26) смещается влево и тогда равновесие (1.27) теряет своё значение. В результате электропроводность уменьшается. Но при ещё большем разбавлении усиливается роль диссоциации целых молекул в соответствии с равновесием:



т.е. снова нарастает число носителей тока, а, следовательно, и увеличивается электропроводность раствора.

1.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кристаллическая решётка солей, оксидов, гидроксидов, находящихся в твёрдом состоянии, состоит из ионов. Последние совершают тепловые колебания около определённых точек решётки, называемых узлами. Однако в строении реальных ионных кристаллов имеются дефекты, заключающиеся в том, что часть ионов расположена не в узлах решётки. Различают два вида дефектов кристаллической решётки.

Один вид дефектов заключается в наличии иона между узлами решётки и на некотором расстоянии от этого иона незанятого места («дырки») в узле решётки, из которого вышел этот ион (*дефект Френкеля*). Другой состоит в наличии незанятого места в узле решётки, из которого ион перешёл на поверхность кристалла (*дефект Шоттки*). При наложении электрического поля эти дефекты могут перемещаться по кристаллу, чем и объясняется электрическая проводимость твёрдых кристаллов некоторых веществ – гидридов, солей (хлориды, иодиды, сульфиды и др.) ряда металлов.

Встречаются вещества, кристаллы которых дефектны главным образом относительно ионов одного вида. Перенос электричества в таких проводниках осуществляется практически только ионами этого вида. Такая проводимость ионных кристаллов называется униполярной. Например, в кристаллах AgI , Ag_2S электричество переносится катионами, в $BaCl_2$, $PbCl_2$ – анионами.

При повышении температуры степень дефектности кристаллов увеличивается и возрастает их электрическая проводимость. При плавлении ионных кристаллов количество неупорядоченных ионов (из-за больших размахов их тепловых колебаний, изменения силы взаимодействия между ионами) возрастает по сравнению с твёрдым состоянием. Поэтому многие ионные расплавы обладают хорошей электрической проводимостью, увеличивающейся при дальнейшем росте температуры:

$$\lg \sigma = A - B/T,$$

где A и B – постоянные величины.

Для расплавленных сред, обладающих ионной проводимостью, справедливы законы Фарадея, учение о числах переноса и электрической проводимости. Электролиз расплавов имеет важное практическое значение в металлургии алюминия, магния, титана и других щелочных и щелочноземельных металлов.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. АППАРАТУРА

Для измерения электрической проводимости применяется кондуктометр «Анион 7020» (рис. 11).



Рис. 11. Анион 7020

Прибор совместно с входящим в его состав датчиком комбинированным выносным ДКВ-1 предназначен для измерения удельной электрической проводимости (УЭП) и температуры растворов.

Клавиатура (рис. 12) содержит 8 клавиш: 7 функциональных и клавишу включения-выключения прибора.

"←↓↑→" - клавиши управления движением маркера экрана;

"↑↓" - клавиши установки цифровых значений;

ОТМЕНА - клавиша выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;

ВВОД - клавиша ввода - вывода данных, подтверждения режимов;

ВКЛ/ВЫКЛ - клавиша включения - выключения прибора;
 ☀ - клавиша включения - выключения подсветки индикатора.



Рис. 12. Клавиатура

Индикатор (рис. 13) в приборе применен жидкокристаллический графический модуль фирмы SEIKO, обеспечивающий расширенные возможности в отображении информации и облегчающий взаимодействие пользователя с прибором.

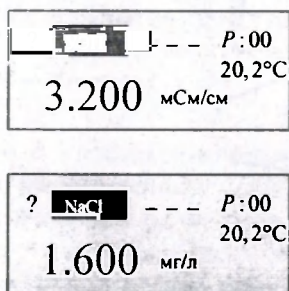


Рис. 13. Индикатор

При включении прибора после демонстрации заставки прибор автоматически перейдет в Экран измерений. Экран измерений является главным и наиболее часто используемым.

В Экране измерений Вы можете наблюдать значения:

- температуры;
- удельной электрической проводимости;
- общей минерализации в пересчете на NaCl;

- удельной электрической проводимости с учетом автоматической температурной компенсации;
- общей минерализации в пересчете на NaCl с учетом автоматической температурной компенсации.

Все изменения в работе прибора производятся с помощью маркера и клавиши ВВОД.

Маркер - это темный прямоугольник, положение которого на экране изменяется клавишами "стрелками". В экране измерений маркер может перемещаться по функциональной строке и устанавливаться на одну из четырех позиций. Нажатие клавиши ВВОД в позиции приводит к смене названия параметра, выводимого на индикатор цифрового результата и размерности

2.2. ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРИБОРА

В основу измерения удельной электрической проводимости (УЭП) раствора положен принцип измерения проводимости раствора в ячейке Кольрауша и автоматического умножения результатов измерений на постоянную K ячейки:

$$\alpha = K \cdot G, \quad (2.1)$$

где - α - удельная электрическая проводимость;

K - константа датчика;

G - проводимость раствора.

2.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ КОМПЕНСАЦИИ

Температуры растворов, в которых проводятся кондуктометрические измерения, чаще всего различны и для сравнения значений между собой необходимо приведение результатов к определенной температуре. В кондуктометрии чаще всего таким значением температуры является значение 25°C и текущие значения пересчитываются к этой температуре по формуле:

$$\alpha_{25} = \frac{\alpha_t}{[1 + \alpha_t (t - 25)]} \quad (2.2)$$

Наш прибор обеспечивает такой пересчет

Для включения режима автоматической температурной компенсации результатов измерения установите маркер в третью позицию и нажмите клавишу ВВОД. В зоне маркера появится надпись АТК, а измеренные значения основного параметра будут выводиться с пересчетом к температуре 25°C (рис. 14).

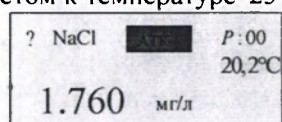


Рис. 14. Использование АТК.

Для отмены режима АТК маркер необходимо установить, на надпись АТК и снова нажать клавишу ВВОД. Надпись АТК исчезнет (останется значок "- - -") и пересчет будет отменен.

Как следует из вышеприведенной формулы, для правильного пересчета результатов измерений в приборе должно быть установлено значение температурного коэффициента электрической проводимости α (%) раствора, в котором производятся измерения. Необходимо помнить, что для разных электролитов значения α различны.

2.4. ПОДГОТОВКА И ПРОВЕДЕНИЕ КОНДУМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед началом измерений подготовьте рабочее место, дистиллированную воду, фильтровальную бумагу и анализируемый раствор. Ополосните датчик и осушите его фильтровальной бумагой.

После включения питания прибору необходимо "прогреться" 3 мин.

Опустите ДКВ в исследуемый раствор и перемешайте раствор датчиком для смачивания поверхностей ячейки электродов и ускорения процесса установления температурного режима. Включите прибор.

Для обеспечения достоверности и точности измерения, указанной в паспорте на прибор, необходимо содержать в чистоте датчик ДКВ-1. При измерениях на поверхностях датчика задерживаются остатки растворов и поэтому обязательно ополаскивайте датчик дистиллированной водой (анализируемым раствором при ее отсутствии) как перед измерениями, так и при переносе из одного раствора в другой. Особенно тщательно выполняйте эту операцию при переносе датчика из

в концентрированных растворах, в растворы с низкой концентрацией. При частой работе с растворами рекомендуется осушать датчик фильтровальной бумагой и периодически очищать поверхность электрода наждачной бумагой №0.

Датчик погружайте в раствор так, чтобы раствор полностью наполнил кондуктометрическую ячейку, а расстояние между корпусом датчика и стенками сосуда было не менее 1 см.

Температуры раствора и ДКВ-1 чаще всего различны и поэтому температура раствора после опускания в него датчика стремится к общему равновесному состоянию. Этот процесс длится 3-5 минут, при этом раствор рекомендуется периодически перемешивать. Для перемешивания можно использовать сам датчик.

3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность проведения автоматического и дистанционного анализа. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1-2 %, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2 %.

Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов обычно оценивается величиной примерно в $(1,2 + 3) \%$. Особое значение вообще для кондуктометрических измерений имеет температура в связи с довольно большим температурным коэффициентом электрической проводимости: изменение температуры на 1° вызывает изменение электрической проводимости на 2-3 %. Термостатирование растворов существенно увеличивает точность метода.

Основным достоинством метода высокочастотного титрования является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать таким образом информацию о составе раствора в любой момент времени. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различного рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т. д.

3.1. ПРЯМАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости проводимости от концентрации. Строят для стандартных растворов электролита градуировочный график зависимости проводимости от концентрации. Затем измеряют проводимость анализируемого раствора и по графику находят 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 не селективен.*

Примеси посторонних электролитов значительно изменяют значение проводимости и искажают результаты анализа.

Недостаток метода состоит также в сложности зависимости удельной проводимости от концентрации: с ростом концентрации проводимость вначале увеличивается, а при высоких концентрациях (3—5 М) уменьшается.

Метод применяется при анализе растворов, концентрация которых изменяется незначительно.

Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водочистки и оценке загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т. д.

Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектрометаллургии и т. д.

Разработана методика кондуктометрического определения малых количеств углерода (10^{-2} – 10^{-3} %) в сталях и металлах. Методика включает сожжение образца в токе кислорода, поглощение CO_2 раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и измерение его электрической проводимости. Содержание углерода находят по градуировочной кривой.

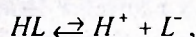
Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.

Однако прямые кондуктометрические измерения весьма чувствительны к влиянию примесей, особенно примесей кислотно-основного

характера в связи с резким различием подвижностей ионов H^+ и OH^- по сравнению с подвижностями других ионов.

Кондуктометрическое определение физико-химических свойств и характеристик веществ. Данные по электрической проводимости разбавленных растворов послужили в свое время экспериментальным фундаментом теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Если слабая кислота HL в разбавленном растворе концентрации C_{HL}^0 диссоциирует по схеме:



то степень ее диссоциации α может быть найдена по электрической проводимости раствора:

$$\alpha = \frac{C_{H^+}}{C_{HL}^0} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

где λ — экспериментальное значение эквивалентной электрической проводимости;

λ_∞ — эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении, рассчитываемая по табличным данным как сумма подвижностей ионов.

Константа диссоциации кислоты рассчитывается по уравнению (1.16), получим:

$$K_{HL} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_{HL}^0 = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)} \cdot C_{HL}^0. \quad (3.1)$$

Если табличные данные о подвижностях ионов отсутствуют, величины K_{HL} и λ_0 можно найти из экспериментальных данных по электрической проводимости растворов исследуемой кислоты при нескольких концентрациях. Для этого придадим уравнению (3.1) вид

$$K_{HL} \cdot \lambda_\infty^2 - K_{HL} \cdot \lambda_\infty \lambda = \lambda^2 C_{HL}^0$$

и обе части поделим на $K_{HL} \cdot \lambda_\infty \lambda$. После небольших упрощений будем иметь

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda^2 C_{HL}^0}{K_{HL} \cdot \lambda_\infty^2}.$$

В координатах $\frac{1}{\lambda} - \lambda^2 C_{\text{нл.}}^0$ это будет прямая с угловым коэффициентом $\frac{1}{\lambda_{\infty}^2} K_{\text{нл.}}$, отсекающая на ординате отрезок, равный $\frac{1}{\lambda_{\infty}}$. Последующее развитие теории растворов электролитов позволило в значительной степени усовершенствовать расчет, учесть коэффициенты активности, и в настоящее время кондуктометрические измерения довольно широко используют для расчета констант равновесия.

Данные по электрической проводимости растворов применяют также для определения растворимости малорастворимых соединений. Концентрацию насыщенного раствора малорастворимого полностью диссоциированного соединения состава 1:1 рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot \kappa_{\text{нас}}}{\lambda_{\infty}},$$

где $\kappa_{\text{нас}}$ - удельная электрическая проводимость насыщенного раствора малорастворимой соли.

Кондуктометрическим методом можно исследовать также кинетику химических реакций, когда участниками или продуктами реакции являются ионы.

3.2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Большое практическое применение получило *кондуктометрическое титрование* – *косвенный метод анализа*, заключающийся в титровании исследуемого раствора с одновременным измерением его электрической проводимости.

Кондуктометрическое титрование — *метод титриметрического анализа, в котором точка эквивалентности устанавливается по изменению проводимости.*

При титровании одного электролита другим, в результате протекающих в растворе химических реакций, изменяется его ионный состав и проводимость. Измеряя проводимость, можно установить точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах κ -V (титранта).

Кондуктометрическое титрование применяется в практике химико-аналитических лабораторий при анализе смеси кислот, солей, основа-

ний в концентрациях $10^{-3} - 1$ моль/л.

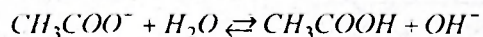
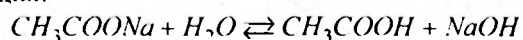
При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности находят, строя график зависимости проводимости от объёма прибавляемого реагента (не менее четырёх точек до излома и после) и титруют как правило в 10-20 раз более концентрированным раствором реагента.

Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

3.2.1. РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При титровании сильной кислоты сильным основанием (или сильного основания сильной кислотой) (рис. 15) проводимость вначале падает, так как ионы H^+ с большей подвижностью замещаются в растворе катионами с меньшей подвижностью, а затем после точки эквивалентности дальнейшее прибавление основания (или кислоты) приводит к повышению проводимости, так как в растворе растёт концентрация OH^- (или H^+) ионов.

С накоплением соли в растворе вследствие гидролиза протекает реакция:



Малоподвижный ион CH_3COO^- (ацетат-ион) замещается более подвижным OH^- . Эти противоположные эффекты отражают кривые 1, 2, 3 с минимумом, положение которого зависит как от концентрации, так и от силы слабой кислоты.

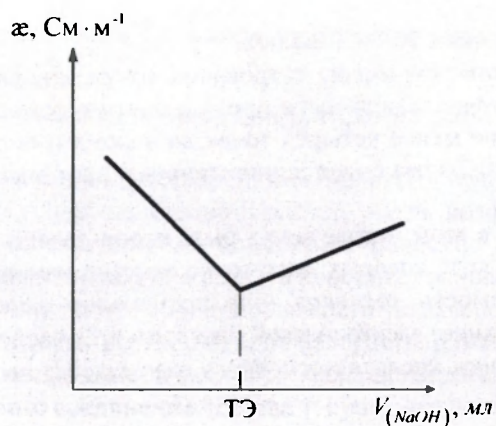
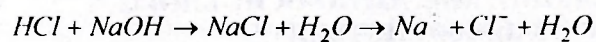


Рис. 15. Коидуктометрическое титрование сильной кислоты сильным основанием:



При титровании слабой кислоты сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) (рис. 16) ход кривой искажается гидролизом соли, образующейся при титровании, что уменьшает диссоциацию слабой кислоты, вследствие чего вначале проводимость уменьшается.

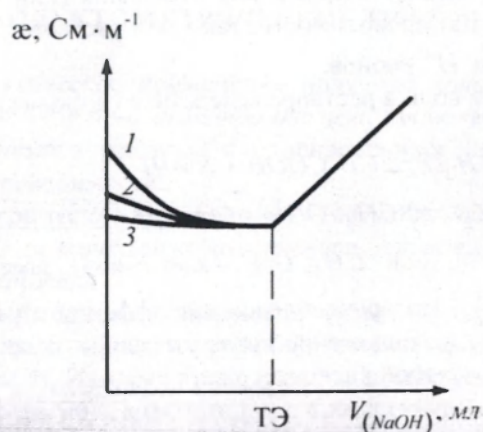


Рис. 16. Коидуктометрическое титрование слабой кислоты сильным основанием: $CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O$

При титровании слабой кислоты слабым основанием (или слабого основания слабой кислотой) (рис. 17) проводимость вначале растёт, а после прибавления избытка реагента остаётся постоянной, так как слабое основание мало влияет на общую проводимость раствора. Если вследствие гидролиза образуются соли, то на кривой нет чёткого излома, в этом случае точку эквивалентности находят как пересечение прямолинейных участков кривой титрования.

Кондуктометрическое титрование применяется при анализе смесей кислот и оснований, так как оно позволяет проводить раздельное определение нескольких веществ в растворе – *дифференциальное кондуктометрическое титрование*. На графике такого титрования (рис. 18) имеется несколько изломов, каждый из которых отвечает точке эквивалентности соответствующего компонента титруемого раствора.

На рис. 18 приведена кривая титрования смеси сильной и слабой кислот. Кривая имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности: первая показывает объем щелочи, пошедшей на титрование сильной кислоты, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованный на титрование обеих кислот. С увеличением константы диссоциации слабой кислоты первый излом будет становиться менее резким, а второй — более четким. и, наоборот, чем слабее кислота, тем резче будет первый излом, и более закругленным второй.

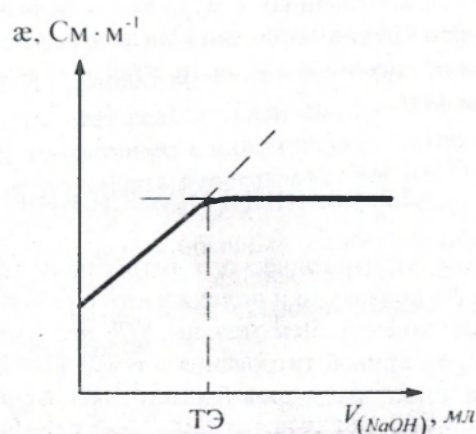


Рис. 17. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты слабым основанием: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

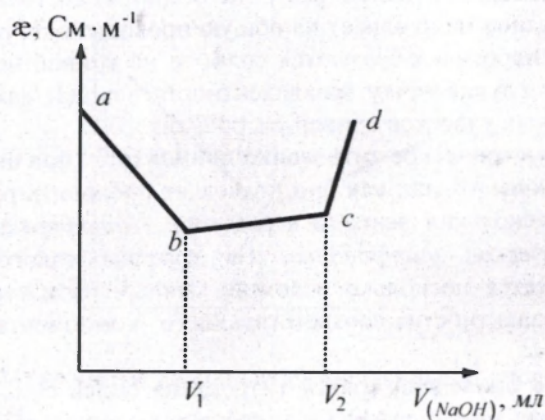
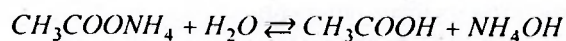


Рис. 18. Дифференциальное кондуктометрическое титрование смеси $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ гидроксидом натрия: участок ab - титрование HCl , bc - CH_3COOH , cd - избыток NaOH

Кондуктометрическое титрование расширяет область применения титрометрического анализа, так как благодаря ему становится возможным титрование окрашенных и мутных растворов, когда переход окраски индикатора трудно наблюдать визуально; при кондуктометрическом титровании можно исследовать многие реакции осаждения и комплексообразования.

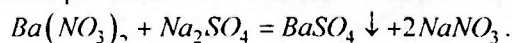
3.2.2. РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ

Вид кривой кондуктометрического титрования по методу осаждения зависит от концентрации и подвижности ионов и растворимости образующегося соединения. Чем меньше $ПР$ продукта реакции, тем резче выражен излом кривой титрования в точке эквивалентности. Результаты анализа $0,1\text{ M}$ растворов бывают вполне удовлетворительными, если у бинарного соединения $ПР < 10^{-5}$. У более растворимых соединений точка эквивалентности устанавливается с трудом, так как кривая титрования плавно закругляется. Излом на кривой титрования становится менее четким также с уменьшением концентрации раство-

ра, и, например, при анализе 10^{-5} М растворов произведение растворимости продукта реакции должно быть уже не больше чем 10^{-9} . Введение в анализируемый водный раствор органического растворителя понижает растворимость, поэтому излом на кривой титрования становится более резким.

Влияние подвижности ионов проявляется в наклоне кривой титрования до точки эквивалентности. Если подвижность осаждаемых ионов больше подвижности ионов осадителя, проводимость раствора до точки эквивалентности будет понижаться, при равенстве подвижностей проводимость меняться не будет, а если подвижность ионов осадителя будет больше подвижности осаждаемых ионов, электрическая проводимость до точки эквивалентности будет возрастать. После точки эквивалентности проводимость во всех случаях будет расти, так как увеличивается концентрация ионов в растворе.

Титрование, например, растворимой соли бария сульфатом происходит по уравнению реакции:



До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора будет несколько падать, так как вместо $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\lambda_{\text{eq}(\text{Ba}^{2+})} = 63,6$) в

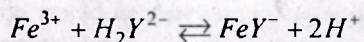
растворе появится эквивалентное количество NaNO_3 ($\lambda_{\text{eq}(\text{Na}^+)} = 50,1$),

т. е. в растворе появятся катионы с меньшей величиной подвижности (Na^+ вместо Ba^{2+}). Первая же капля раствора Na_2SO_4 после точки эквивалентности вызовет резкое увеличение электрической проводимости благодаря возрастанию концентрации электролита в растворе. Электрическая проводимость перетитрованных растворов, естественно, также будет возрастать. Кондуктометрическое титрование по методу осаждения не лишено и обычных ошибок титрования, характерных для метода осаждения — ошибок за счет соосаждения или адсорбции, за счет немгновенной скорости установления равновесия между осадком и раствором и т. д.

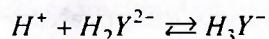
3.2.3. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Для кондуктометрического титрования катионов в качестве титрантов могут быть использованы растворы различных кислот и оксикислот (щавелевой, винной, лимонной и др.), комплексонов и других лигандов. Наибольшее практическое значение имеет кондуктометрическое титрование катионов двузамещенной солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

При титровании, например, Fe^{3+} раствором ЭДТА (Y^{4-}) протекает реакция



в результате которой выделяются ионы H^+ и растет электрическая проводимость раствора. После точки эквивалентности электрическая проводимость раствора падает, так как выделившиеся ионы H^+ связываются анионом H_2Y^{2-}



Кривая такого титрования представлена на рис. 19.

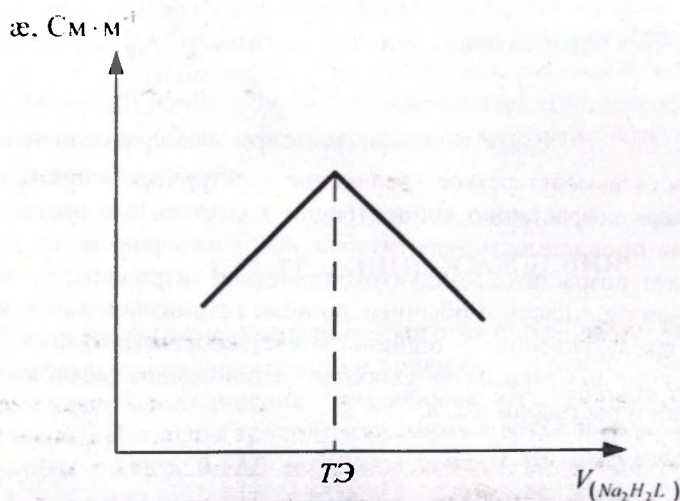


Рис.19. Кривая кондуктометрического титрования Fe^{3+} ЭДТА

Несколько иной вид имеет кривая титрования катиона в буферном растворе (рис. 20). Выделяющиеся ионы H^+ в этом случае взаимодействуют с протонакцепторным компонентом буферной системы и не дают поэтому столь заметного вклада в электрическую проводимость раствора. До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора несколько увеличивается, что связано главным образом с увеличением концентрации ионов Na^+ , вводимых с титрантом, а после точки эквивалентности резко возрастает, так как увеличивается концентрация титранта.

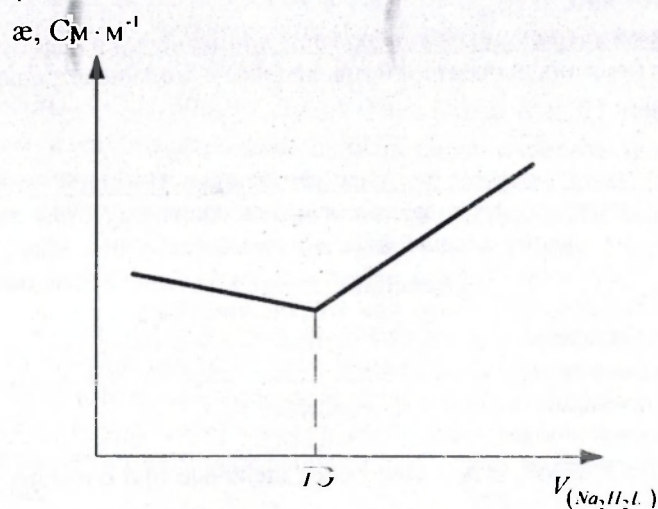


Рис.20. Кривая кондуктометрического титрования Ca^{2+} ЭДТА в буферном растворе ($pH \sim 10$)

3.2.4. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ - ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Окислительно-восстановительные реакции сравнительно редко используются в практике кондуктометрического титрования. Возможности кондуктометрии здесь несколько сужаются в связи с тем, что реакцию титрования нередко приходится проводить в присутствии большого количества электролитов, в сильноокислой среде и т. д. В таких растворах не всегда удается с достаточной точностью определить изменение электрической проводимости, связанное с протекани-

ем реакции титрования. Известные ограничения накладывает и скорость некоторых реакций окисления — восстановления, не всегда достаточно высокая при обычной температуре. Повышение температуры оказывается малоэффективным, так как становится крайне необходимым термостатирование ячейки, а существенное увеличение электрической проводимости раствора затрудняет установление точки эквивалентности.

3.2.5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Кондуктометрическое титрование применяется в практике химико-аналитических лабораторий при анализе смесей кислот, солей в концентрациях 10^{-3} — 1 моль / л.

Кондуктометрическое титрование расширяет область применения титриметрического анализа, так как благодаря ему становится возможным титрование окрашенных и мутных растворов, когда переход окраски индикатора трудно наблюдать визуально; более точно устанавливается конечная точка при титровании слабых кислот и оснований: при кондуктометрическом титровании можно использовать многие реакции - осаднения и комплексообразования; при анализе смесей веществ повышается точность определений.

Сильные минеральные кислоты в водном растворе ($HClO_4$, HCl , HNO_3 и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до 10^{-4} моль / л). Так же титруются сильные основания ($NaOH$, KOH и др.) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Слабые основания могут титроваться сильными и слабыми кислотами. Легко титруются, например, этаноламины растворами уксусной кислоты. Практическое значение имеет кондуктометрическое титрование солей аммония и других слабых оснований растворами щелочей и титрование солей слабых кислот (ацетатов, фенолятов и др.) сильными кисло-

тами. Аминокислоты (глицин, аланин, валин и др.) титруются сильными основаниями.

Кондуктометрически могут быть оттитрованы смеси слабых кислот, смеси слабых оснований, а также смеси кислот или оснований с солями слабых кислот или слабых оснований.

Особенно широкие возможности титрования различных электролитов и их смесей открывает применение органических и водно-органических растворителей: водно-диоксанового, водно-ацетонового, водно-спиртовых, ледяной уксусной кислоты и др. В этих растворах анализируются трех-, четырех- и пятикомпонентные смеси (например, смеси $HCl + CH_3COOH + NH_4Cl + C_6H_5OH$;

$NaOH + NaBO_2 + C_2H_5NH_2 + CH_3COONa + NaNO_2$ и др.).

Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Нитратом серебра титруют хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, оксалат, ванадат, тартрат, салицилат и некоторые другие анионы. Титрованием в среде 90 %-ного спирта определяют Cl^- в природных водах при содержании порядка 10 мкг. Содержание I^- и Cl^- в смеси может быть определено без предварительного разделения. Титрование ацетатом или хлоридом бария применяют для определения сульфата, хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других анионов обычно при добавлении в анализируемый раствор спирта. Сульфаты таким методом определяют в природных водах и аналогичных объектах.

Кондуктометрическое титрование раствором ЭДТА применяется для определения Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других катионов. Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, как, например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и некоторые другие, титруются в нейтральном или слабокислом растворе. Некоторые смеси катионов могут быть проанализированы прямым кондуктометрическим титрованием без предварительного химического разделения. Например, ионы Fe^{3+} могут быть определены в присутствии Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и других катионов. Кондуктометрическим титрованием можно определить общую жесткость воды.

В методе высокочастотного титрования может быть использована практически любая химическая реакция: кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д. в водном и неводном растворах. Кривые

высокочастотного титрования имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования. Концентрационная область титрования слабых кислот и оснований высокочастотным методом остается примерно такой же, как и в обычном кондуктометрическом титровании.

Широкие возможности для развития новых методов анализа открывает использование неводных растворителей. Высокочастотное титрование проводят в ледяной уксусной кислоте, диметилформамиде, смесях диоксан — вода, ацетон — вода и других смешанных растворителях. В ледяной уксусной кислоте методом высокочастотного титрования можно определять $HClO_4$ в присутствии HNO_3 по взаимодействию с раствором пиридина, серную кислоту можно титровать в присутствии 20-кратного количества фосфорной, что представляет практический интерес в производстве фосфатов. В ледяной уксусной кислоте титруют также алкалоиды, антибиотики и другие продукты фармацевтической промышленности.

Образование малорастворимых сульфата бария, галогенидов серебра и других осадков составляет основу определения анионов в природных водах и промышленных стоках методом высокочастотного титрования.

3.3. ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод высокочастотного титрования является видоизменением кондуктометрического метода.

При кондуктометрическом титровании электроды погружают в анализируемый раствор. В случае высокочастотного титрования электроды помещают вне анализируемого раствора непосредственно у стенок ячейки и измеряют электропроводность при частоте переменного тока в несколько мегагерц (МГц).

Работа с металлическими электродами, находящимися вне ячейки, не требует дорогостоящих платиновых электродов. Метод оказывается также удобным в тех случаях, когда нежелательно помещать электроды в анализируемый раствор.

Метод высокочастотного титрования широко применяют для определения кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований.

4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Цель работы: определить концентрацию слабой кислоты или смеси кислот кондуктометрическим титрованием.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование.

Кондуктометр «Анион 7020»;
кондуктометрическая ячейка;
фильтровальная бумага;
химический стакан на 250 мл;
бюретка для титрования;
мерная пипетка на 10 мл;
мерный цилиндр на 20 мл;
10 % растворы серной H_2SO_4 , соляной HCl или уксусной CH_3COOH кислот;
10 % раствор $NaOH$.

Выполнение работы.

Опыт № 1. Определение концентрации соляной или уксусной кислот

Включить кондуктометр «Анион 7020» и прогреть.

Пипеткой отбирают аликвотную часть анализируемого раствора (8-15 мл) соляной (уксусной) кислоты и переносят в химический стакан. Туда же помещают ячейку для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью закрыты раствором. При необходимости в раствор добавляют дистиллированную воду. Подключают ячейку к кондуктометру и при постоянном перемешивании титруют раствором $NaOH$, приливая по 1 мл раствора $NaOH$, 15-20 раз.

До первой точки эквивалентности (см. рис. 16, 17) электропроводность будет падать, а после достижения точки эквивалентности начнет повышаться.

Показания прибора заносят в таблицу 2. По окончании работы ячейку промыть дистиллированной водой.

Таблица 2.

№ п/п	Объем раствора титранта V_{NaOH} , мл	κ , См/см
1.		
2.		
3.		
4.		
...		

По полученным данным строят график зависимости удельной проводимости от объема израсходованного реактива $\kappa = f(V_{NaOH})$. По графику определяют ТЭ (точку эквивалентности).

По данным, полученным в результате титрования можно рассчитать: количество определяемого вещества и его концентрацию в растворе, пользуясь следующим правилом.

Закон эквивалентов: Объемы двух растворов разных веществ, нацело реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальностям этих растворов.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{n2}}{C_{n1}} \quad \text{или} \quad (C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2), \quad (4.1)$$

где C_{n1} – нормальность первого раствора,

C_{n2} – нормальность второго раствора,

V_1 – объем первого раствора,

V_2 – объем второго раствора.

Следовательно, если объемы двух растворов, реагирующих между собой нацело, одинаковы, то нормальности этих растворов также равны.

По полученным результатам, используя закон эквивалентов, определить концентрацию C_H .

Опыт № 2. Определение концентрации соляной и уксусной кислот при совместном присутствии.

Включить кондуктометр «Анион 7020» и прогреть.

Пипеткой отбирают аликвотную часть анализируемого раствора смеси кислот (8-15 мл) соляной и уксусной и переносят в химический стакан. Туда же помещают ячейку для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью закрыты раствором. При необходимости в раствор добавляют дистиллированную воду. Подключают ячейку к кондуктометру и при постоянном перемешивании титруют раствором $NaOH$, приливая по 1 мл раствор $NaOH$ 15-20 раз.

Окончание титрования соляной кислоты соответствует началу заметного возрастания проводимости после ее плавного уменьшения. Конечная точка при титровании уксусной кислоты отвечает излому на кривой титрования, соответствующему переходу возрастающих значений проводимости в постоянные (рис. 18).

Показания прибора заносят в таблицу 3. По окончании работы ячейку промыть дистиллированной водой.

Таблица 3.

№ п/п	Объем раствора титранта V_{NaOH} , мл	κ , См/см
1.		
2.		
3.		
4.		
...		

По полученным данным строят график зависимости удельной проводимости от объема израсходованного реактива $\kappa = f(V_{NaOH})$. По графику определяют $TЭ$ и по уравнению (4.1) рассчитывают концентрацию кислот.

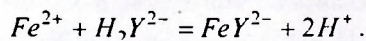
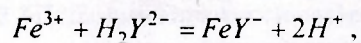
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II) И (III) В ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Цель работы: определить концентрацию травителей на основе солей Fe^{2+} и Fe^{3+} кондуктометрическим титрованием.

Травители на основе солей трехвалентного железа широко используются в технологии микроэлектроники для травления тонких металлических пленок. Однако очень часто такие соли содержат в достаточных количествах в качестве примеси ионы железа (II). Кроме того, в процессе травления в растворе меняется соотношение концентраций Fe^{3+} / Fe^{2+} , что влияет на эффективность процесса.

Койдуктометрическое титрование с использованием в качестве титранта двухнатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б) позволяет одновременно определить присутствие в растворе ионов двух- и трехвалентного железа.

Комплексные соединения железа (II) и (III) сильно отличаются по устойчивости ($pK_{FeY^{2-}} = 14,33$; $pK_{FeY^{-}} = 25,16$; Y^{-} - анион этилендиаминтетрауксусной кислоты). Поэтому возможно последовательное титрование солей: сначала железа (III), а затем железа (II), по реакциям



При титровании Fe^{3+} -ионов электропроводность раствора до точки эквивалентности увеличивается, так как при реакции выделяются подвижные ионы H^{+} . После точки эквивалентности электропроводность понижается. За счет выделения ионов H^{+} в раствор pH становится меньше трех. В этих условиях ионы Fe^{2+} комплекса с комплексом III не образуют. Поэтому для определения ионов железа (II) в анализируемый раствор добавляют ацетатный буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$ и продолжают титровать до определения второй точки эквивалентности. До точки эквивалентности будет наблюдаться ее резкий рост. Общий вид кривых титрования представлен на рис. 21.

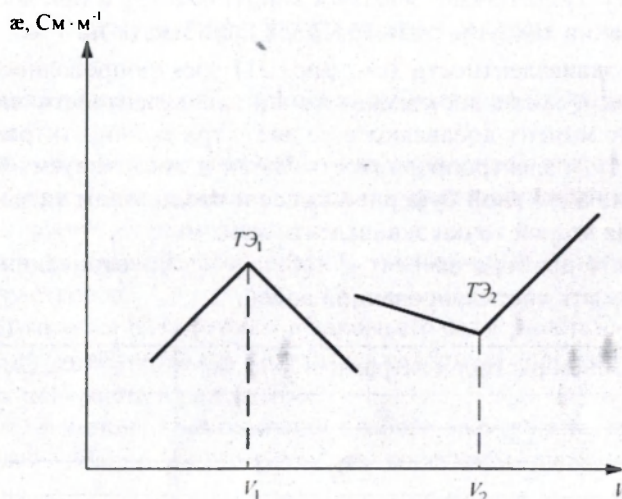


Рис. 21. Кондуктометрические кривые титрования смеси Fe^{3+} и Fe^{2+} при совместном присутствии

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование.

Кондуктометр «Анион 7020»;
 кондуктометрическая ячейка;
 фильтровальная бумага;
 химический стакан на 250 мл;
 бюретка для титрования;
 мерная пипетка на 50 мл,
 мерный цилиндр на 20 мл;
 ЭДТА, 0,1 н. раствор;
 ацетатная буферная смесь, раствор с $pH = 5$.

Аликвотную часть анализируемого раствора (50 мл) переносят в химический стакан. Туда же помещают ячейку для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью закрыты раствором. При необходимости в раствор можно добавить дистиллиро-

ванную воду. Подключают ячейку к кондуктометру и при постоянном перемешивании титруют раствор ЭДТА, прибавляя по 1 мл. До первой точки эквивалентности (см. рис. 21) электропроводность будет повышаться, а после достижения точки эквивалентности начнет падать. В этот момент добавляют еще две – три порции титранта, фиксируя при этом электропроводность. Затем в анализируемый раствор вносят 20 мл ацетатной буферной смеси и продолжают титрование до определения второй точки эквивалентности.

Показания прибора заносят в таблицу 4. По окончании работы ячейку промыть дистиллированной водой.

Таблица 4.

№ п/п	Объем раствора титранта $V_{ЭДТА}$, мл	κ , См/см
1.		
2.		
3.		
4.		
...		

По результатам титрования строят кривую титрования $\kappa = f(V_{Na_2H_2L})$ и определяют точки эквивалентности.

Концентрацию ионов Fe^{3+} определяют по формуле:

$$C_{нFe^{3+}} = \frac{V_1 \cdot C_{н\kappa}}{V_a}, \quad (4.2)$$

где $C_{нFe^{3+}}$ - нормальная концентрация ионов железа (III) в анализируемой пробе;

$C_{н\kappa}$ - нормальная концентрация раствора ЭДТА;

V_a - объем аликвотной части анализируемого раствора, мл;

V_1 - эквивалентный объем ЭДТА в первой точке эквивалентности, мл.

Концентрацию ионов Fe^{2+} определяют по формуле:

$$C_{нFe^{2+}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{н\kappa}}{V_a}, \quad (4.3)$$

где V_2 - объем ЭДТА во второй точке эквивалентности, мл.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как должно меняться сопротивление раствора электролита при разбавлении?
2. Дайте определение понятий: сопротивление, электропроводность, удельное сопротивление, удельная электропроводность, подвижность. Укажите их размерности.
3. Объясните зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов.
4. Что называется разведением и какова его размерность?
5. Как зависят величины α , κ , λ для слабого и сильного электролитов от концентрации и разведения?
6. Почему константа диссоциации слабого электролита зависит от температуры? Напишите зависимость константы диссоциации от температуры.
7. Чем обусловлены электрофоретический и релаксационный эффекты?
8. В чем сущность кондуктометрических методов анализа?
9. От каких факторов: а) температура; б) концентрация иона; в) природа иона; г) присутствие фонового электролита; д) скорость перемешивания раствора зависит подвижность иона в растворе?
10. Какая зависимость положена в основу метода кондуктометрического титрования:
 - а) сила тока — объем титранта;
 - б) эквивалентная электрическая проводимость — концентрация определяемого вещества;
 - в) удельная электрическая проводимость — объем титранта;
 - г) сила тока — электрическое сопротивление раствора;
 - д) подвижность определяемого иона — концентрация определяемого иона?
11. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций:
 - а) кислотно-основного взаимодействия;
 - б) осаждения;
 - в) комплексообразования?
12. В каких растворах:
 - а) $HCl + H_2SO_4$;

- б) $HCl + CH_3COOH$;
в) $H_2SO_4 + CuSO_4$;
г) $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ можно определить содержание обоих компонентов методом кондуктометрического титрования раствором $NaOH$?

13. В каких растворах: а) $NaOH + NH_4OH$;
б) $NaOH + KOH$;
в) $NaOH + NaCl$ можно определить содержание обоих компонентов методом кондуктометрического титрования раствором HCl ? Какой вид имеют кривые титрования смесей?

14. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования: а) высокая точность; б) высокая чувствительность; в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов; г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения; д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М.: Дрофа, 2006. – 318 с.
2. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1994. – 495 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). – М.: Высшая школа, 2001. – Т.1. – 615 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 446 с.
5. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е., Химический анализ. – М.: Химия, – 1979. – 624 с.
6. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 424 с.
7. Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б Основы физико-химических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1983. – 247 с.