**Время для изучения темы до 19.04.2020**

**Вопросы по выполнения задания – наставнику** Андрею Валерьевичу по ссылке <https://vk.com/id182241914>

**Тема для изучения: Кондуктометрия**

Кондуктометрия, совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности жидких электролитов, которая пропорциональна их концентрации.

Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.

Прямая кондуктометрия — метод, позволяющий непосредственно определять концентрации электролита путем измерения электропроводности раствора электролита с известным качественным составом.

Кондуктометрическое титрование — метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, изменяющейся в результате химических реакций в процессе титрования.

Хронокондуктометрическое титрование основано на определении содержания вещества по затраченному на его титрование времени, автоматически фиксируемому на диаграммной ленте регистратора кривой титрования

**Видео по теме** <https://www.youtube.com/watch?v=TxVgGkXhr_4>

**Задание:**

1. Привести примеры кондуктометрического титрования реакций: а) нейтрализации; б) осаждения; в) комплексообразования.

2. Применение метода кондуктометрии в пищевой промышленности.

В зависимости от природы частиц, переносящих электричество, проводники делятся на проводники первого рода — металлы, в которых перенос электричества осуществляется электронами, и проводники второго рода — растворы, в которых перенос электричества осуществляется ионами. В кондуктометрии рассматриваются именно проводники второго рода.

Если сопротивление среды R, то ее электропроводность W равна

W = 1/R

Очевидно, что и единица измерения электропроводности — величина, обратная единице измерения сопротивления; электропроводность измеряется в обратных омах (Омֿ').

На основании известных из физики и физической химии соотношений можно вывести ряд уравнений:

R = ρ L/S

W = 1/R = 1/ρ × S/L = χ × S/L

где ρ — удельное сопротивление; χ — удельная электропроводность; S — площадь сечения проводника; L — длина проводника.

Удельным сопротивлением называется сопротивление столба исследуемого вещества длиной в 1 см и площадью сечения 1 см2. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью. Удельная электропроводность чистого вещества зависит от его  природы, температуры, а электропроводность раствора и от его концентрации.

Зависимость удельной электропроводности от температуры можно выразить степенным рядом, в котором для практических целей физико-химического анализа достаточно ограничиться первыми тремя членами:

χ = χ0 ( 1 + άt + βt² )

где ά и β— коэффициенты, зависящие от природы растворенного вещества и его концентрации.

Так как в большинстве случаев кондуктометрические измерения проводятся при постоянной температуре, в практике физико-химических методов это уравнение используется редко. В случае необходимости значения коэффициентов ρ0, ά и β могут быть найдены в соответствующих справочниках.

Зависимость электропроводности от концентрации может быть выражена графически; ряд кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации показан на рис. IX-1. Как видно из рисунка, многие электролиты имеют максимум электропроводности, при концентрации от 5 до 10 г-экв/л.

Во многих случаях вместо удельной электропроводности приходится пользоваться эквивалентной и молярной электропроводностями.

Эквивалентной % или мольной μ электропроводностью называется удельная электропроводность, отнесенная к числу грамм-эквивалентов η или грамм-молей φ в 1 см².

Между этими значениями электропроводности существует простая зависимость:

λ = μ / η и μ = χ / φ

Так же как и удельная электропроводность, мольная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры, природы вещества и его концентрации. Особенно важная зависимость мольной и эквивалентной электропроводностей от концентрации. Эта зависимость для большинства электролитов может быть приближенно выражена уравнением:

λ = λ∞ – а ³√η

где а — постоянная.

При уменьшении концентрации — бесконечно большом разбавлении— эквивалентная электропроводность стремится к постоянному значению— λ∞ зависящему от природы электролита и температуры. Эта величина называется электропроводностью при бесконечном разбавлении или предельной электропроводностью (иногда ее обозначают λо).

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении может быть представлена как сумма двух слагаемых, зависящих от природы аниона и катиона, которые входят в состав соединения:

λ∞ = U + V

Эти слагаемые называются предельными эквивалентными электропроводностями ионов или их подвижностями. Таким образом, предельная эквивалентная электропроводность равна сумме подвижностей ионов. Значениями подвижностей ионов приходится пользоваться очень часто при расчетах электропроводности разбавленных растворов. Значения подвижностей ионов могут быть найдены в любых справочниках. Для катионов и анионов они колеблются в пределах 35—70 Омֿ1×г-эквֿ1×см2, только для двух ионов они выходят за эти значения: для Н+ U = 315 и для ОНֿ V =174.

Из уравнения видно, что между эквивалентной электропроводностью и концентрацией существует определенная, хотя и сложная зависимость. Такая же зависимость существует для удельной и для молярной электропроводности. Это обстоятельство позволяет использовать кондуктометрический метод в качестве прямого метода физико-химического анализа — по значению электропроводности можно непосредственно определить концентрацию анализируемого раствора.

Например, удельная электропроводность чистой известковой воды в зависимости от содержания СаО изменяется следующим образом:

Содержание СаО, г/л . . 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2

χ×103 Омֿ×смֿ] .. .. 1,62 3,13 4,57 5,96 7,50 8,60

Построив график зависимости концентрации от электропроводности и найдя электропроводность анализируемого раствора СаО, можно по графику найти его концентрацию. Следует, однако, отметить, что малейшие примеси значительно изменяют электропроводность, искажая результаты анализа.

Этот метод имеет ограниченное применение в лабораторной практике, но применяется в автоматическом контроле различных химических производств

**Видео по теме**

<https://www.youtube.com/watch?v=-8gC417xUWM>

<https://www.youtube.com/watch?v=1kbDb11BvfU>

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см2, а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

2. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

3. После обработки навески массой 0,8 г, состоящей из смеси – AgBr, NaF, NaCl и NaI, осадок отделили фильтрованием, а фильтрат собрали в колбу вместимостью 100 мл. 20 мл фильтрата оттитровали сначала 14 мл 0,1 н. раствором ацетата кальция, дающего осадок СаF2, а затем – 0,01 н. раствором AgNO3, дающего осадки с Сl и I–-ионами. В результате титрования получены два значения эквивалентных объемов AgNO3 – V1 = 10 мл и V2 = 14 мл. Определить массовые доли компонентов смеси.

Дополнительные вопросы для самостоятельного изучения

1. Что такое подвижность ионов, как она связана с концентрацией электролита?

2. В чем суть уравнении Л. Онзагера?

3. Описать схему установки для определения электрической проводимости.

4. Что такое постоянная кондуктометрической ячейки?

5. Сущность, особенности, достоинства и недостатки метода прямой кондуктометрии.

6. В чем суть метода кондуктометрического титрования?