

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВНУТРІШНІХ СПРАВ  
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

**Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки**

**ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ**

навчальної дисципліни «Хімія»  
обов'язкових компонент  
освітньої-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
бакалавр з електроенергетики, електротехніки та електромеханіки за

**Електромеханіка**

**за темою 9 – Електропровідність розчинів.**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Науково-методичною радою  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 26.09.2022 № 9

**СХВАЛЕНО**

Методичною радою  
Кременчуцького льотного коледжу  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 19.09.2022 № 2

**ПОГОДЖЕНО**

Секцією науково-методичної ради  
ХНУВС з технічних дисциплін  
Протокол від 23.09.2022 № 9

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 14.09.2022 № 3

**Розробник:**

1. канд. хім. наук, доцент, спеціаліст вищої категорії, викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, Козловська Т. Ф.

**Рецензенти:**

1. канд. хім. наук, доцент, завідувач кафедри екології та біотехнологій Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, професор Новохатько О. В.

2. канд. техн. наук, доцент, викладач циклової комісії природничих дисциплін Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, викладач-методист, спеціаліст вищої категорії Долударєва Я. С.

### План лекції

1. Електроліти. Розчини електролітів.
2. Електропровідність розчинів електролітів
3. Кондуктометрія. Кондуктометричне титрування.

### Рекомендована література:

#### Основна

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с.
2. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібн. Київ : Вища школа, 2005. 635 с.
3. Басов В. П., Радіонов В. М. Хімія : навч. посібн. 4-те вид. Київ : Каравела, 2004. 302 с.
4. Бочеров А. Д., Жикол О. А., Красовська М. В. Хімія: Довідник з прикладами розв'язання задач. Харків, 2011. 416 с.
5. Григор'єва В. В., Самійленко В.М., Сич А. М., Голуб О. А. Загальна хімія : підручник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Київ : Вища школа, 2009. 471 с.
6. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 1. Київ : Педагогічна преса, 2002. 418 с.
7. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Част. 2. Київ : Педагогічна преса, 2000. 783 с.

#### Додаткова

1. Панасенко О. І. та ін. Неорганічна хімія : підручник. Запоріжжя : Запорізький державний медичний університет, 2016. 462 с.
2. Андрійко О. О. Неорганічна хімія біогенних елементів. Київ : НТТУ «КПІ», 2013. 332 с.
3. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії. Київ : Каравела, 2012. 303 с.
4. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. 3-тє вид. Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. 512 с.
5. Гомонай В. І., Мільович С. С. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студентів вищих навчальних закладів. Вінниця, 2016. 448 с.

#### Інтернет-ресурси

[http://web.kpi.kharkov.ua/fchem/wp-content/uploads/sites/30/2020/11/LECT\\_09\\_10\\_1.pdf](http://web.kpi.kharkov.ua/fchem/wp-content/uploads/sites/30/2020/11/LECT_09_10_1.pdf)

## Текст лекції

### 1. Електроліти. Розчини електролітів.

**Електроліти** – це хімічні сполуки, які в розчині (повністю або частково) дисоціюють на іони.

Головною відмінною рисою будь-якого розчину електроліту є здатність проводити електрику, що і пояснюється існуванням у них іонів як електрично заряджених часток.

Для кількісної оцінки повноти дисоціації була прийнята величина  $\alpha$ , названа ступенем дисоціації – це частка молекул, що продисоціювали, із числа спочатку взятих, або відношення числа молекул  $N_d$ , що утворили іони в результаті дисоціації, до загального числа молекул електроліту  $N$ :

$$\alpha = \frac{N_d}{N}$$

Сильні електроліти дисоціюють у розчині на іони практично повністю при будь-яких концентраціях. Прикладами сильних електролітів у водяних розчинах можуть служити деякі неорганічні луги (NaOH) і кислоти (HCl, HNO<sub>3</sub>), а також більшість неорганічних і органічних солей.

Ступінь дисоціації слабких електролітів незначна ( $\alpha < 0,4$ ). Величини  $\alpha$ , знайдені для того самого розчину різними методами, близькі один до одного. Слабкі електроліти дисоціюють у розчині частково (не до кінця). До слабких електролітів у водяних розчинах відносяться майже всі органічні кислоти й луги й деякі неорганічні сполуки.

У той час, коли людство довідалося про те, що бувають не тільки водяні розчини, було доведено, що сила електроліту (здатність його молекул дисоціювати на іони) залежить не тільки від природи самого електроліту, але й від природи розчинника. В одному розчиннику даний електроліт може бути сильним електролітом, в іншому – слабким.

Всі розчини електролітів виявляють відхилення від законів розведених розчинів, що стосується тиску насиченої пари, температур кристалізації й кипіння. Всі формули, що відносяться до цих явищ, у додатку до розчинів електролітів повинні бути уточнені шляхом введення запропонованого Вант-Гоффом ізотонічного коефіцієнта  $i$ , що враховує збільшення відповідних ефектів у порівнянні з розчинами неелектролітів, тобто, наприклад, для зниження температури замерзання розчину електроліту:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_k m$$

Експериментальні дані показали, що збільшення відхилень від законів розведених розчинів супроводжується підвищенням електричної провідності розчинів, підвищенням здатності до хімічної взаємодії. Все це так зацікавило людей, ще не зовсім байдужних до процесу пізнання всесвіту, (зокрема Сванте Августа Ареніуса), що в другій половині XIX століття з'явилася **теорія електролітичної дисоціації**.

За цією теорією при утворенні розчину електроліту відбувається дисоціація розчиненої речовини на іони, тим більш повна, чим більше розведений розчин. І хоча ця теорія занадто проста для того, щоб претендувати на універсальність (тому, що вона, наприклад, зовсім не розглядає причин дисоціації, не враховує сил взаємодії між іонами й ін.) проте, вона дозволила пояснити ціла низка експериментальних фактів.

## 2. Електропровідність розчинів електролітів.

**По-перше**, якщо ми розглядаємо електроліти як розчини, треба сказати, що характеристикою таких розчинів не може бути концентрація  $C$  (як у випадку з ідеальними розчинами). Справа у тім, що міжчасткова взаємодія у розчинах електролітів досить потужна (окрім механічної взаємодії треба враховувати електричну міжйонну), тобто такі розчини (особливо розчини сильних електролітів) потрібно розглядати не інакше як реальні розчини. Отже, характеристикою електроліту як розчину повинна бути активність  $a$ .

$$a = m_{\pm} \gamma_{\pm},$$

де  $m_{\pm}$  – середня концентрація, виражена моляльністю;  $\gamma_{\pm}$  – середній коефіцієнт активності іонів.

Якщо з моляльністю все досить прозоро (це кількість речовини у 1000 г розчиннику), то для визначення середнього коефіцієнту активності (для гранично розведених **водних** розчинів сильних електролітів) застосовується **граничний закон Де бая-Гюккеля**;

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z^+ z^-| \sqrt{I},$$

де  $z^+, z^-$  - заряди позитивного та негативного іонів,  $I$  - так звана іонна сила розчину.

Якщо з зарядами іонів все досить прозоро (достатньо написати реакцію дисоціації електроліту), то для визначення іонної сили розчину застосовується **закон іонної сили**:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2,$$

де  $m_i$ ,  $z_i$  - відповідно концентрація (молярність) та заряд даного іону.

Отже, розгортаючи історію з кінця до початку – визначивши іонну силу розчину та середній коефіцієнт активності, є можливість визначити активність даного електроліту.

**По-друге.** Як уже було сказано, розчини електролітів проводять електричний струм (на те вони й електроліти). Тоді їх можна вважати провідниками.

На відміну від так званих **провідників I роду**, у яких переносниками електрики є електрони (це, в основному, метали), у розчинах електролітів переносять заряд іони. Тому розчини електролітів є так званими **провідниками другого роду**. Так чи інакше, треба мати характеристики електролітів як провідників.

Характеристикою провідників першого роду є його питомий опір ( $\rho$ ).

$$\rho = \frac{S}{l} R \quad \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{м}} \cdot \text{Ом} \right] = [\text{Ом} \cdot \text{м}]$$

Характеристикою провідників **другого роду** є величина, зворотна питомому опору – питома електрична провідність ( $\kappa$  – каппа):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}] = [\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$$

Для розчину електроліту: **питома електрична провідність  $\kappa$**  – це електрична провідність об'єму розчину, укладеного між двома паралельними електродами, що мають площу по одному квадратному метрі й розташованими на відстані одного метра друг від друга.

Питома електрична провідність залежить від концентрації електроліту, тому для можливості порівняння по електропровідності різних електролітів було уведене поняття **еквівалентної або молярної електричної провідності  $\lambda$** .

Еквівалентна електрична провідність дорівнює електричній провідності об'єму електроліту, що містить 1 моль-еквівалент розчиненої речовини й перебуває між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 метр друг від друга.

Питома  $\kappa$  і молярна  $\lambda$  електричні провідності зв'язані між собою співвідношенням:

$$\lambda = \kappa \cdot V_M = \kappa / C_M,$$

де  $V_M$  – (так зване **розведення**); число кубометрів розчину, що містить

1 моль-еквівалент електроліту;  $C_m$  – концентрація електроліту, виражена в моль/м<sup>3</sup>.

Регулярно зустрічається ситуація, коли концентрація виражена в моль/літр (тобто в моль/дм<sup>3</sup>). Тоді для однаковості  $\kappa$  виражається в См(сименс)·см-1; при цьому розмірність еквівалентної електропровідності

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{c} \quad [\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль экв.}^{-1}]$$

Молярна електрична провідність зі зменшенням концентрації розчину збільшується й при  $c \rightarrow 0$  прагне до деякого граничного максимального значення  $\lambda_\infty$ , що називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні. Визначити  $\lambda_\infty$  можна за допомогою **закону Кольрауша** (закону незалежного руху іонів), що справедливий як для сильних, так і для слабких електролітів:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^- ,$$

де  $\lambda_\infty^+$  й  $\lambda_\infty^-$  - рухливості іонів при граничному розведенні (довідкові дані).

Для **слабких** електролітів виконується наступне співвідношення:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_\infty \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} ,$$

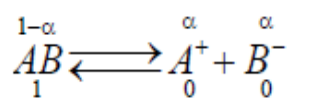
тобто для **розведених розчинів слабких** електролітів молярна електрична провідність змінюється з концентрацією електроліту через зміну ступеня дисоціації  $\alpha$ . По електричній провідності розчинів слабких електролітів можна визначити ступінь їхньої дисоціації.

Для сильних електролітів застосовується рівняння Кольрауша:

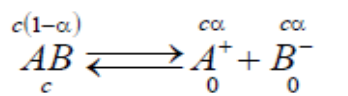
$$\lambda = \lambda_\infty - h\sqrt{c} .$$

Однією з найважливіших характеристик **слабких** електролітів є *константа дисоціації*.

Припустимо, що є слабкий одно-одновалентний електроліт АВ з **одиначною** концентрацією, що дисоціює за схемою



Для **будь-якої** концентрації  $c$  рівноважні кількості речовини будуть описані в такий спосіб:



Тоді за законом діючих мас константа рівноваги реакції такого типу запишеться як

$$K_{\phi} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

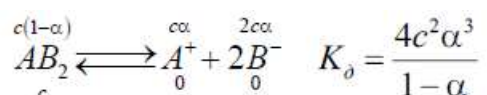
Отже, *константа дисоціації слабких електролітів є ні що інше, як константа рівноваги реакції дисоціації.*

Вираз

$$K_{\phi} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

називається *законом розведення Оствальда.*

Закон розведення у вище наведеному вигляді застосовується тільки до одно-одновалентних електролітів, що дисоціюють за вище наведеною схемою. Для інших електролітів варто описати відповідні рівноважні кількості речовини й розраховувати константи дисоціації за законом дії мас. Наприклад,



Вимірювання електропровідності розчину електроліту дозволяє визначити ступінь дисоціації електроліту або висоту стовпа рідини.

### 3. Кондуктометрія. Кондуктометричне титрування.

Всі методи дослідження й аналізу, засновані на вимірі електропровідності розчину, мають загальну назву – **кондуктометрія**. Вони зручні, зокрема, тим, що оскільки ми маємо справу з електричними явищами, то дослідникові досить десь розташувати низку датчиків і спокійно знімати їхні показання вдалині від шкідливого хімічного виробництва.

**Кондуктометрія** – метод фізико-хімічного аналізу, заснований на вимірюванні електропровідності розчинів. Він має низку переваг перед хімічними методами аналізу, так як дозволяє визначати вміст індивідуальної речовини в розчині простим виміром електропровідності розчину. Для цього потрібно лише мати попередньо накреслену калібрувальну криву залежності електропровідності від концентрації речовини. Далі, в процесі вимірювання електропровідності, досліджуваний розчин практично не змінюється, завдяки чому можна проводити повторні вимірювання і, зберігши його, в будь-який час перевірити отримані результати.

Кондуктометричний метод аналізу – один з найбільш точних способів визначення розчинності важко розчинних сполук. Кондуктометрія



використовується також для визначення констант рівноваги хімічних реакцій в розчинах, констант дисоціації слабких електролітів.

Існує кілька методів кондуктометричного аналізу:

– **Пряма кондуктометрія** – метод, що дозволяє безпосередньо визначати концентрацію електроліту шляхом вимірювання електропровідності розчину з відомим якісним складом.

– **Кондуктометричне титрування** – метод аналізу, заснований на визначенні вмісту речовини по зламу кривої титрування. Криву будують за вимірюваннями питомої електропровідності досліджуваного розчину, яка змінюється в результаті хімічних реакцій в процесі титрування.

– **Хронокондуктометричне титрування** – засноване на визначенні вмісту речовини по витраченому на титрування часу, автоматично фіксується на діаграмній стрічці реєстратора кривої титрування.

Залежно від типу застосовуваної реакції в кондуктометрії розрізняють такі методи аналізу:

- кислотно-основні (нейтралізація);
- осадження;
- комплексоутворення;
- окиснення – відновлення та ін.

Як відомо, всі методи титрування зводяться до знаходження еквівалентної точки, тобто такого стану реакційної суміші, коли реагенти знаходяться в еквівалентній кількості. Найбільш поширений метод визначення еквівалентної точки кислотно-основного титрування – *колориметричний*, коли індикатор змінює свій колір залежно від величини рН розчину.

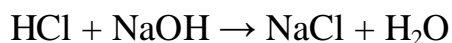
При кондуктометричному титруванні еквівалентну точку визначають по зміні електропровідності розчину в процесі титрування. Це пов'язано з тим, що внаслідок титрування у розчині змінюється кількість іонів та їх природа.

У зв'язку з тим, що рухливість іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  значно перевищує рухомість інших іонів, цей метод найбільш доцільно використовувати для кислотно-основного титрування.

При цьому можливі три випадки.

#### 1. Титрування сильної кислоти сильним лугом (або навпаки).

Як сильні кислоти, так і сильні луги у водних розчинах дисоційовані повністю, що разом із значною рухомістю іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  обумовлює високе значення електропровідності. Реакція нейтралізації у молекулярній, іонній та скороченій формах має вигляд:



При додаванні до розчину сильної кислоти, сильного лугу відбувається зв'язування іонів водню з утворенням мало дисоційованих молекул води, внаслідок чого електропровідність розчину буде падати аж до еквівалентної точки. Подальше додавання сильної основи буде призводити до збільшення електропровідності за рахунок накопичування надлишкових гідроксил-іонів. Через те, що гідроксил-іони мають меншу рухливість, ніж іони водню, нахил прямої титрування до та після еквівалентної точки буде різним.

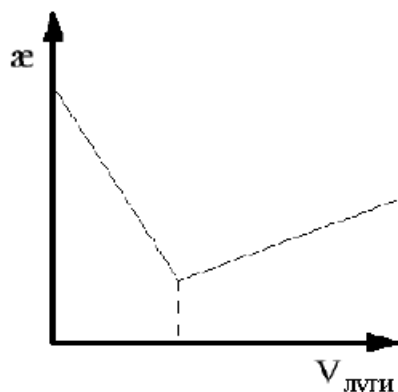
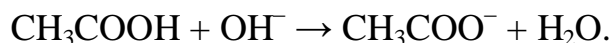
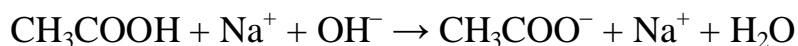
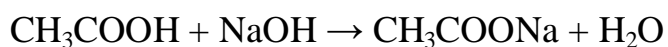


Рисунок 1 – Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти сильним лугом

2. *Титрування слабкої кислоти сильним лугом* (слабкого лугу сильною кислотою).

Слабка кислота (або слабкий луг) характеризується малим ступенем дисоціації, тобто у водному розчині такого електроліту іонів буде мало, що обумовлює низьке значення електропровідності.

Реакція нейтралізації у молекулярній, іонній та скороченій формах має вигляд:



При додаванні сильної основи електропровідність розчину буде збільшуватися (але не дуже сильно), бо внаслідок реакції буде утворюватися добре дисоційована сіль, аніони якої мають незначну рухомість. Після точки еквівалентності електропровідність розчину буде зростати у значно більший мірі за рахунок накопичування надлишкових гідроксид-іонів, які мають значну рухливість.

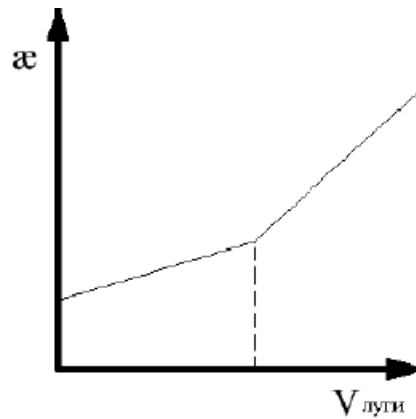
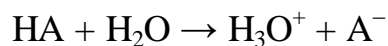


Рисунок 2 – Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильним лугом

### 3. Титрування суміші слабкої та сильної кислот сильною основою.

Якщо у розчині одночасно присутні сильна та слабка кислоти, то остання майже не буде дисоціювати тому, що рівновага процесу



буде зміщена в бік недисоційованої кислоти, бо у розчині буде надлишок іонів водню (гідроксоній-іонів) внаслідок дисоціації сильної кислоти. Як видно з виразу константи дисоціації:

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}},$$

збільшення концентрації іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  призводить до зменшення концентрації аніонів  $\text{A}^-$ , тобто до збільшення концентрації  $\text{HA}$  – недисоційованої кислоти.

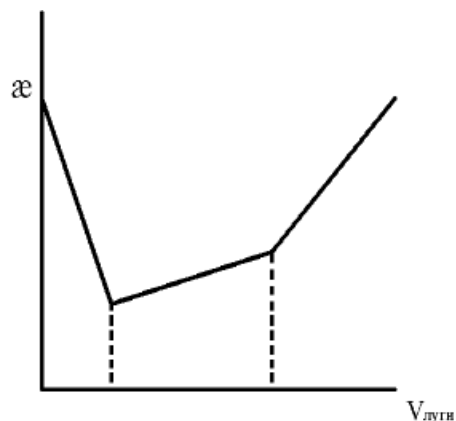


Рисунок 3 – Крива кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот сильним лугом

Отже, електропровідність суміші буде обумовлена тільки концентрацією

сильної кислоти. Після досягнення точки еквівалентності, коли вся сильна кислота прореагує, у розчині залишиться недисоційована слабка кислота і електропровідність розчину буде обумовлена її концентрацією. Як можна бачити з рис. 1–3, на кривій кондуктометричного титрування два перелами, які відповідають двом точкам еквівалентності відповідно концентраціям сильної та слабкої кислот.

Недоліком методу кондуктометричного титрування є неможливість безпосереднього фіксування точки еквівалентності та необхідність додавати надлишок титранту, тобто визначати точку еквівалентності як точку перетинання прямих, які відображають залежність електропровідності від кількості доданого титранту.

#### *Пряма кондуктометрія.*

Методи прямої кондуктометрії ґрунтуються на тому, що у області розведених і помірно концентрованих розчинів електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту.

Метод прямої кондуктометрії широко використовують для визначення індивідуальних електролітів в розчині. Можливе також визначення електроліту в сумішах у тих випадках, коли концентрації домішок не змінюються.

Пряма кондуктометрія дозволяє вирішувати багато практичних задач, у тому числі при здійсненні неперервного контролю виробництва. Кондуктометрію використовують для

- контролю процесу очистки води,
- для контролю якості дистильованої води,
- оцінки забруднення стічних вод,
- при визначенні загального вмісту солей в мінеральній, морській і річковій воді.

Методом кондуктометрії здійснюють контроль операцій промивки осадів і регенерації іонітів.

Використовуючи екстракцію дистильованою водою, визначають чистоту малорозчинних осадів або органічних препаратів. Концентрацію насиченого розчину малорозчинної повністю дисоційованої сполуки складу 1:1 розраховують за формулою:

$$S = 1000\chi_{\text{нас}}/\lambda_{\infty},$$

де  $\chi_{\text{нас}}$  – питома електропровідність насиченого розчину малорозчинної солі.

Пряма кондуктометрія застосовується і для визначення вологості органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних матеріалів, паперу, зерна і т.д.

Застосовують поєднання кондуктометрії з іншими методами. Наприклад, застосування прямої кондуктометрії при хроматографічному розділенні речовин, іонів.

*Кондуктометричне титрування. Реакції осадження.*

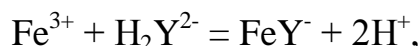
Вид кривої при кондуктометричному титруванні за методом осадження залежить від концентрації і рухливості іонів та розчинності сполуки, що утвориться. Чим меншим є добуток розчинності продукту реакції, тим чіткіший перегин кривої титрування в точці еквівалентності. Результати аналізу 0,1М розчинів бувають досить хорошими, якщо у бінарної сполуки  $DP \leq 10^{-5}$ . У більш розведених розчинах точка еквівалентності встановлюється важко (крива заокруглюється).

Вплив рухливості іонів проявляється у нахилі кривої титрування до точки еквівалентності. Якщо рухливість осаджуваних іонів більша за рухливість іонів осаджувача, то провідність розчину до точки еквівалентності буде знижуватися. При рівності рухливостей іонів провідність змінюватися не буде. Якщо рухливість іонів осаджувача буде більше рухливості осаджуваних іонів, електропровідність до точки еквівалентності буде зростати. Після точки еквівалентності електропровідність у всіх випадках буде зростати, так як збільшується концентрація іонів у розчині.

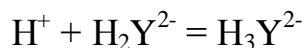
*Кондуктометричне титрування. Реакції комплексоутворення.*

Для кондуктометричного титрування катіонів в якості титрантів можуть використовуватись розчини різних кислот, комплексонів та інших лігандів. Найбільш практичне значення серед них має кондуктометричне титрування катіонів двозаміщеною сіллю етилендіамінотетраоцтової кислоти (ЕДТА).

При титруванні, наприклад,  $Fe^{3+}$  розчином ЕДТА ( $Y^{4-}$ ) відбувається реакція



у результаті якої виділяються іони  $H^+$  і зростає електропровідність розчину. Після точки еквівалентності електропровідність розчину падає, оскільки іони  $H^+$ , що утворилися зв'язуються аніоном  $H_2Y^{2-}$ :



Криву такого титрування представлено на рис. 4, а.

Інакше виглядає крива титрування катіону у буферному розчині (рис. 4, б), оскільки іони  $H^+$ , що утворилися в даному випадку взаємодіють з протонаакцепторним компонентом буферної системи і це не дуже впливає на електропровідність розчину.

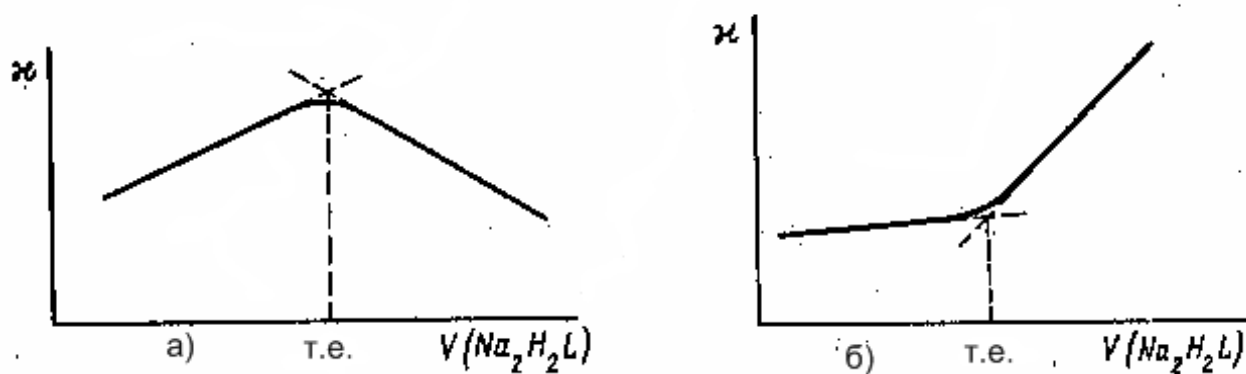


Рисунок 4 – Крива кондуктометричного титрування:  
а) –  $\text{Fe}^{3+}$  - ЕДТА; б) –  $\text{Ca}^{2+}$  - ЕДТА в буферному розчині ( $\text{pH} = 10$ )

#### *Високочастотне титрування.*

**Високочастотне титрування** – різновид кондуктометричного титрування, в якому на електроди кондуктометричної комірки подається синусоїдальна напруга високої частоти: 0,5–400 МГц.

При накладанні полів високої частоти на розчин, який містить молекули та іони сильного електроліту, слабого електроліту або неелектроліту відбувається взаємодія їх з полем, що призводить до зміни складу розчину, а відповідно до зміни електропровідності або діелектричної проникності розчину, або ж до одночасної зміни обох. Це зв'язано з тим, що під впливом поля високої частоти збільшується дисоціація молекул електролітів, а молекули неелектролітів зазнають поляризації. Тому в розчинах, на які діє поле високої частоти, протікають два струми – струм провідності ( $\sigma_{\text{пр}}$ ) і струм зміщення ( $\sigma_{\text{зм}}$ ), а відповідно густина повного струму ( $\sigma_{\text{пов}}$ ) може бути представлена як сума густин струмів провідності і зміщення, тобто:

$$\sigma_{\text{пов.}} = \sigma_{\text{пр.}} + \sigma_{\text{зм.}}$$

Струм провідності зв'язаний із дійсним переносом іонів, які утворюються при дисоціації молекул електроліту. Його густина рівна добутку питомої електропровідності і напруженості електричного поля:

$$\sigma_{\text{пр.}} = \chi \times E,$$

де  $\chi$  – питома електропровідність розчину;  $E$  – напруга електромагнітного поля.

Струм зміщення зв'язаний з поляризацією молекул неелектроліту і його густина пропорційна швидкості зміни вектора електромагнітної індукції:

$$\sigma_{\text{зм.}} = \varepsilon(\delta E / \delta t).$$

У даному рівнянні  $\varepsilon$  – діелектрична проникність речовини, що дорівнює  $\varepsilon = \varepsilon_r \times \varepsilon_0$ ,

де  $\epsilon_r$  – відносна діелектрична проникність речовини, а  $\epsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність вакууму,  $\delta t$  – зміна часу.

Для розчинів електролітів густина струму зміщення мала, а густина струму провідності велика. Тому у таких системах

$$\sigma_{\text{пр.}} > \sigma_{\text{зм.}}$$

У розчинах неелектролітів (діелектриків) навпаки, густина струму зміщення більша за густину провідності, тобто

$$\sigma_{\text{пр.}} < \sigma_{\text{зм.}}$$

Отже, у випадку розчинів електролітів основною електричною характеристикою, при частотах  $10^6$ – $10^7$  Гц, буде електропровідність (вимірюється  $\sigma_{\text{пр.}}$ ), а у випадку розчинів неелектролітів – діелектрична проникність (вимірюється  $\sigma_{\text{зм.}}$ )

Кондуктометричні комірки для високочастотного титрування є двох типів: *ємнісні* (рис. 5, а) та *індуктивні* (рис. 5, б), що є посудинами з діелектрика місткістю не більше 100 см<sup>3</sup>.

Електроди ємнісної комірки у вигляді металічних пластин або кілець розташовують із зовнішнього боку комірки; індуктивну комірку поміщають у середину котушки індуктивності.

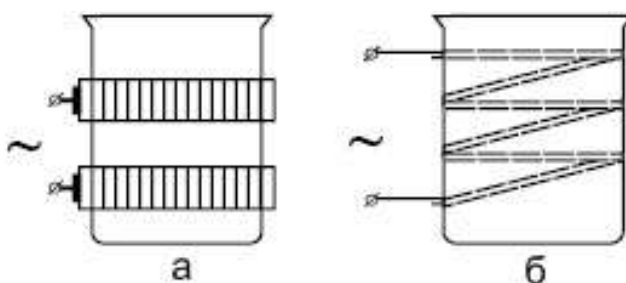


Рисунок 5 – Кондуктометричні комірки для високочастотного титрування: ємнісна (а), індуктивна (б)

Отже, при високочастотному титруванні розчин, що аналізують, не має прямого контакту з електродами і має зв'язок з вимірювальним колом через ємність або індуктивність (безконтактна кондуктометрія). У зв'язку з цим електроди кондуктометричної комірки можуть бути виготовлені з будь-якого металу, а не лише з платини, як у низькочастотному титруванні. Високочастотне електромагнітне поле викликає у розчині кондуктометричної комірки релаксаційні та поляризаційні ефекти, проходження крізь нього струму провідності та зміщення, а також появу динамічної намагніченості.

Повна електропровідність розчину, що титрується ( $\lambda$ ), у цьому разі складається з двох величин: активної електропровідності ( $\lambda_a$ ), що зумовлено перенесенням електрики іонами розчину, який титрується, та реактивної електропровідності ( $\lambda_R$ ), що зумовлено ємністю (C) та індуктивністю (L) комірки:

$$\lambda_R = (\omega C + \frac{l}{L_\omega})\sqrt{-l}.$$

Отже, повна електропровідність розчину буде дорівнювати

$$\lambda = \lambda_a + (\omega C + \frac{l}{L_\omega})\sqrt{-l}.$$

Додавання титранту до розчину, що знаходиться у полі високої частоти, призводить до зміни як активної, так і реактивної складових повної високочастотної електропровідності розчину, що титрується. Це зумовлює більшу чутливість високочастотного титрування порівняно з низькочастотним, потенціометричним й амперметричним (рис. 6).

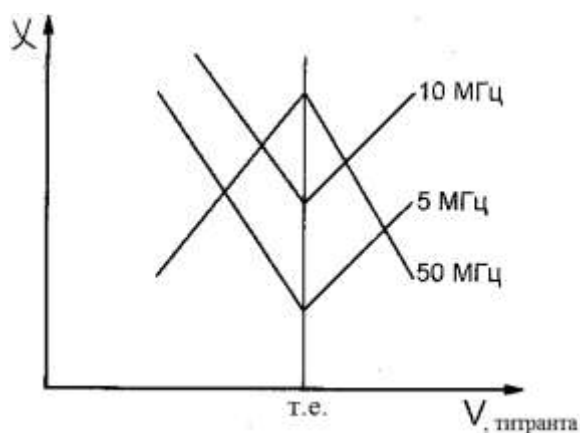


Рисунок 6 – Залежність форми кривої високочастотного титрування від частоти генератору

Ємнісні комірки застосовують при титруванні розчинів з низькою електропровідністю, індуктивні – з високою. Застосовують також комбіновані LC-комірки і багатокільцеві з різною кількістю електродів. За правильно вибраних умов високочастотне титрування (тип і конструкція комірки, об'єм розчину, частота струму) криві високочастотного титрування являють собою прямолінійні відрізки, що перетинаються у точці еквівалентності.

Високочастотне титрування може виконуватися як у водних, так і неводних розчинах, каламутних розчинах, агресивних середовищах (що є перевагами даного методу) з використанням усіх типів реакцій (кисотно-



основних, заміщення, осадження, комплексоутворення, окисно-відновних) і реалізується у широкому діапазоні концентрацій ( $3-1 \times 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>).

Метод знайшов застосування у фармації при аналізі та контролі якості ампульованих лікарських препаратів, при аналізі алкалоїдів, антибіотиків тетрациклінового ряду, сульфаніламідів, амінокислот та ін.

До переваг кондуктометричного методу аналізу можна віднести таке:

- висока експресність;
- простота і доступність вимірювальних пристроїв;
- зручність виконання; достатня точність;
- можливість автоматичного та дистанційного аналізу;
- похибка вимірювань 1...2 % (у спеціальних мовах 0,2 %).

До недоліків високочастотного титрування можна віднести складність у застосуванні апаратури; зміна температури на 1 °С викликає зміну електропровідності на 2...3 % (тому температуру потрібно підтримувати сталою, оскільки термостатичність підвищує точність методу).