



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**С.А. Крылова**  
**З.И. Косгина**  
**И.В. Понурко**

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск  
2014

УДК 543 (075)  
ББК 24.5Я

**Рецензенты:**

Профессор, заведующий кафедрой химии,  
ГБОУ ВПО «Уральский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации  
**В.Д. Тхай**

Кандидат технических наук, доцент кафедры химии,  
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»  
**Л.Г. Коляда**

**Крылова С.А., Костина З.И., Понурко И.В.**

**Практическое руководство по физико-химическим методам анализа** [Электронный ресурс] : учебное пособие / Светлана Александровна Крылова, Зинаида Ивановна Костина, Ирина Витальевна Понурко ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,72 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Пособие включает в себя рабочую тетрадь для выполнения лабораторных работ по физико-химическим методам анализа, методические указания к самостоятельной работе, индивидуальные задания и многовариантные задачи по физико-химическим методам анализа по дисциплинам «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Аналитическая химия. Часть 2», «Аналитическая химия» для направлений подготовки бакалавров 240100.62, 221700.62, 050100.62 очного и заочного обучения.

УДК 543 (075)  
ББК 24.5Я

© Крылова С.А., Костина З.И.,  
Понурко И.В., 2014  
© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский  
государственный технический  
университет им. Г.И. Носова», 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
РАЗДЕЛ I. РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА .....	6
1. Абсорбционная молекулярная спектроскопия (фотометрический метод анализа) .....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 . Определение меди в виде аммиакатов дифференциально- фотометрическим методом .....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Определение содержания железа в растворах .....	13
2. Рефрактометрия.....	17
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Определение состава жидкостей.....	20
3. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование.....	23
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Определение содержания бария в растворе методом высокочастотного титрования .....	26
4. Потенциометрия и потенциометрическое титрование.....	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Определение содержания хрома в растворе соли.....	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Кислотно-основное титрование методом потенциометрии .....	38
РАЗДЕЛ II. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	46
1. Варианты Задач .....	46
1.1. Задача 1 (потенциометрия) .....	46
1.2. Задача 2 (потенциометрия) .....	47
1.3 Задача 3 (рефрактометрия).....	48
1.4. Задача 4 (фотометрия) .....	49
1.5. Задача 5 (кондуктометрия, высокочастотное титрование) .....	50
2. Примеры решения задач.....	52
2.1. Потенциометрия.....	52
2.2. Рефрактометрия.....	55
2.3. Фотометрия.....	55
2.4. Кондуктометрия .....	56
2.5. Контрольные вопросы .....	57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	59

## **ОБЩИЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

1. Перед выполнением работы внимательно ознакомиться с инструкцией и порядком работы на приборе.
2. Во время работы в лаборатории требуется соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам техники безопасности.
3. Взяв для проведения опыта раствор из склянки, надо сразу же закрыть ее пробкой и поставить на место.
4. Нельзя брать реактивы общего пользования своим шпателем или своей пипеткой.
5. При разбавлении концентрированных кислот водой нельзя приливать воду к кислоте; надо приливать тонкой струей кислоту к воде при помешивании.
6. Когда требуется определить запах раствора, легким движением руки направляют струю воздуха от сосуда к себе.
7. Реактивы, воду, газ и электричество расходовать экономно.
8. Все работы с веществами, образующими дымы, туманы, вредные или неприятно пахнущие пары и газы (аммиак, концентрированные кислоты, органические растворители и т.п.), следует проводить в вытяжном шкафу (иначе кратко «под тягой»).
9. Отработанные кислоты, сернистые соединения, соединения ртути, серебра, растворы галогенов и т.п. сливают в специально предназначенные для этого склянки, снабженные соответствующими этикетками.
10. Строго соблюдать правила общей и противопожарной безопасности при работе в химической лаборатории, с которыми студент знакомится перед началом работы и расписывается в журнале по технике безопасности.
11. При ожоге пламенем, кислотами, щелочами, отравлении реактивами или газами следует немедленно обратиться к преподавателю или дежурному лаборанту для оказания первой помощи. В более тяжелых случаях к пострадавшему должен быть немедленно вызван врач.
12. По окончании работы студент обязан привести в порядок рабочее место, отключить приборы, проверить водопроводные краны.

## ВВЕДЕНИЕ

Рабочие программы дисциплин «Аналитическая химия и ФХМА» и «Аналитическая химия и ФХМА часть 2» включают лабораторные занятия и самостоятельную работу. Учебное пособие состоит из разделов I, II, в первом из которых – рабочая тетрадь по выполнению лабораторных работ по ФХМА, во втором - многовариантные задачи по физико-химическим методам анализа: фотометрия, рефрактометрия, потенциометрия, кондуктометрия. Самостоятельная работа студентов включает в себя выполнение домашних заданий. Перед выполнением домашнего задания студент должен изучить теоретический материал, используя конспект лекций, основную и дополнительную литературу по данной теме, теоретический материал раздела I настоящего пособия. Также рекомендуется ознакомиться с теоретическими введениями к лабораторным работам по соответствующим темам, изложенными в рабочей тетради. В случае затруднений, возникающих при самостоятельном решении задач, следует воспользоваться примерами решения задач (п. 2, раздел II).

# РАЗДЕЛ I. РАБОЧАЯ ТЕТРАДЬ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

## 1. Абсорбционная молекулярная спектроскопия (фотометрический метод анализа)

### 1.1. Общие сведения

Аналитическая **абсорбционная молекулярная спектроскопия** в УФ и видимой области (фотометрический метод анализа) основана на способности вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона, т.е. с длиной волны 100-750 нм.

Для проведения фотометрического анализа, определяемый элемент переводят в окрашенное соединение, поглощающее свет. Через раствор с этим соединением пропускают световой поток интенсивностью  $J_0$  (рис.1.1), который при прохождении через поглощающий раствор, разлагается на составляющие

$$I_0 = I_{от} + I_p + I_{аб} + I, \quad (1.1)$$

где  $I_{от}$  – интенсивность светового потока, отраженного от стенок сосуда и поверхности раствора;

$I_p$  – интенсивность светового потока, рассеиваемого частицами вещества;

$I_{аб}$  – интенсивность светового потока, поглощенного (абсорбированного) окрашенным веществом;

$I$  – интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества.

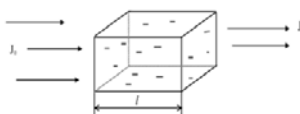


Рис.1.1. Прохождение светового потока через окрашенный раствор

Отношение  $I/I_0$  показывает долю светового потока прошедшего через окрашенный раствор. Это отношение называют **светопропусканием** и обозначают  $T$ .

Обратную величину  $1/T = I_0/I$  называют **светопоглощением**, а логарифм  $\lg (1/T) = \lg (I_0/I)$  – **оптической плотностью**  $A$ .

Количественно поглощение системой излучения описывается законами Бугера-Ламберта-Бера и аддитивности.

**Закон Бугера-Ламберта –Бера** (Б-Л-Б) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c, \quad (1.2)$$

где  $l$  - толщина поглощающего слоя, см;

$c$  - концентрация вещества в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;

$\epsilon$  - молярный коэффициент светопоглощения л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Из уравнения следует, что молярный коэффициент светопоглощения равен оптической плотности раствора  $\varepsilon = A$  при  $c=1$  моль/л и  $l=1$  см. Он является основной характеристикой поглощения излучения системой при данной длине волны.

В соответствии с законом Б-Л-Б (см. формулу (1.2)) зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой, выходящей из начала координат. Опыт показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда (рис. 1.2).

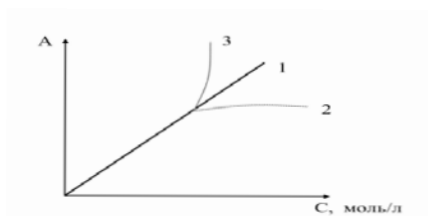


Рис. 1.2. Зависимость оптической плотности от концентрации: 1- при подчинении системы основному закону светопоглощения; 2- при отрицательном отклонении; 3- при положительном отклонении

Основные причины отклонения от закона:

- 1) изменение степени диссоциации при разбавлении (Закон Б-Л-Б успешно описывает абсорбционные свойства только разбавленных растворов  $< 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>);
- 2) изменение степени гидратации ионов (взаимодействие поглощающего вещества с растворителем);
- 3) присутствие посторонних электролитов;
- 4) инструментальные причины – некогерентность излучения (отрицательное отклонение).

Важным дополнением к закону Б-Л-Б является **закон аддитивности светопоглощения**: если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов

$$A=A_1+A_2+A_3. \quad (1.3)$$

### 1.2. Спектры поглощения

Поглощение света имеет избирательный характер. Величина оптической плотности раствора имеет различное значение при разных длинах волн.

Для фотометрического анализа большое значение имеет длина волны светового потока, соответствующая максимальному светопоглощению. Для определения этой длины волны измеряют оптическую плотность  $A$  раствора при разных  $\lambda$  и строят график  $A=f(\lambda)$  – *спектр поглощения* (рис. 1.3).

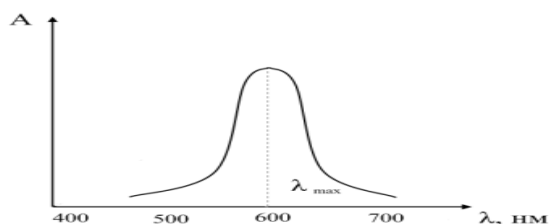


Рис. 1.3. Спектр поглощения раствора тиоцианата кобальта

Работа в области максимума поглощения обеспечит наибольшую чувствительность и точность определения.

Для выделения узкополосных световых потоков используют светофильтры или монохроматоры.

### 1.3. Способы определения концентрации вещества в окрашенных растворах

#### 1.3.1. Метод градуировочного графика

Готовят серию опытов окрашенных растворов с различной концентрацией определяемого вещества (элемента, иона и т.д.).

Замеряют оптические плотности растворов и строят градуировочные графики в координатах оптическая плотность ( $A$ ) – концентрация ( $C$ ). Замеряют оптические плотности исследуемых растворов и по графику определяют  $C$  (рис. 1.4).

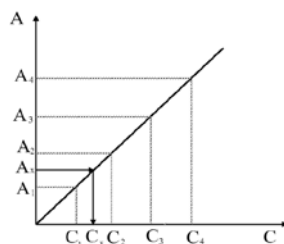


Рис. 1.4. Градуировочный график для определения концентрации раствора

#### 1.3.2. Дифференциальный метод

В этом методе раствором сравнения является не растворитель или «холостой» раствор, а раствор определяемого вещества с известной концентрацией (один из серии стандартных растворов). Градуировочный график уже не будет выходить из начала координат, а будет иметь несколько иной вид (рис. 1.5).

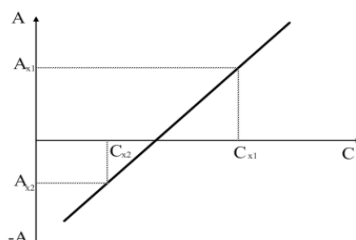


Рис. 1.5. Градуировочный график для определения концентрации раствора дифференциальным методом

Дифференциальные методы применяют для определения больших количеств веществ, для устранения мешающего влияния посторонних примесей и исключения поглощения реактивов, а также в тех случаях, когда из-за высокой концентрации нарушается закон Б-Л-Б или когда значение оптической плотности выходит за пределы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора нежелательно. Точность определения при использовании дифференциального метода повышается.

#### 1.3.3. Метод добавок

В этом методе сначала измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией  $c_x$  -  $A_x$ . Затем, в тех же условиях - оптическую плотность того же раствора с добавкой некоторого известного количества определяемого вещества  $c_{ст}$  -  $A_{x+ст}$ .

Неизвестную концентрацию  $c_x$  находят по формуле

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x} . \quad (1.4)$$

Если по условию конкретной задачи требуется определить массы веществ, то формула выглядит следующим образом

$$m_x = m_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x} \quad (1.5)$$

#### 1.3.4. Метод молярного коэффициента светопоглощения

Если для исследуемого вещества точно известен молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon$  при оптимальной длине волны  $\lambda_{\max}$ , и не наблюдается отклонения от закона Б-Л-Б, то, измерив оптическую плотность, концентрацию вещества в растворе можно найти по формуле

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} \quad (1.6)$$

#### 1.3.5. Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов

Для определения концентрации вещества готовят раствор исследуемого вещества и 2-3 стандартных раствора, затем измеряют оптические плотности этих растворов в одинаковых условиях. Во избежание больших погрешностей, концентрации исследуемого и стандартного растворов должны быть близкими.

При одинаковых значениях  $\varepsilon$  и  $l$  получим

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{c_x}{c_{cm}} \quad (1.7),$$

откуда

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{cm}} \quad (1.8)$$

Метод сравнения используется для единичных анализов и требует обязательного соблюдения закона Б-Л-Б.

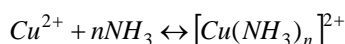
### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 .

#### Определение меди в виде аммиакатов дифференциально-фотометрическим методом

Цель работы: научиться фотометрировать исследуемые растворы для определения в них содержания компонентов.

### 1.1. Условия определения меди в виде аммиакатов

Ионы меди с аммиаком образуют комплексные соединения с интенсивной синей окраской, в зависимости от концентрации аммиака эти соединения имеют различный состав



Т.к. устойчивость комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов. Но поскольку только при одинаковом составе комплексных частиц получается одинаковая интенсивность окраски, то необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов. Это возможно при концентрации  $NH_3$  - 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Молярный коэффициент светопоглощения тетрааммиаката меди (II) при  $\lambda = 640$  нм равен  $1 \cdot 10^2$ . Такое низкое его значение позволяет определять достаточно высокие концентрации ионов меди.

Для растворов с высокой концентрацией меди и, следовательно, интенсивно окрашенных, используют метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит определенное, точно известное количество ионов меди.

Определению мешают ионы никеля, кобальта, трудно растворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Их влияние устраняют маскирующими комплексообразователями.

Относительная погрешность определения меди составляет  $\pm 0,2\%$ .

#### Оборудование:

- спектрофотометр (фотоколориметр);
- колбы мерные объемом 50 см<sup>3</sup>;
- фильтровальная бумага.

#### Реактивы:

- Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 см<sup>3</sup>: навеску 3,961 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  растворяют в 25 см<sup>3</sup> 2М раствора  $H_2SO_4$ , доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой;
- Аммиак 5%-й раствор.

### 1.2. Приготовление стандартных растворов

Приготовьте шесть стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора соли меди с помощью бюретки.

В каждую колбу из бюретки добавьте 10 см<sup>3</sup> 5%-го раствора аммиака и доведите объем каждого раствора до метки (50 см<sup>3</sup>) дистиллированной водой, перемешайте.

Выдержите растворы 10-15 мин.

Аналогично подготовьте к фотометрированию исследуемый раствор.

### 1.3. Выбор длины волны (светофильтра)

Для раствора, имеющего самую интенсивную окраску, измерьте оптическую плотность при разной длине волны, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Результаты измерений внесите в табл.1.

Таблица 1 - Зависимость оптической плотности раствора аммиаката меди (II) от длины волны падающего светового потока

Длина волны $\lambda$ , нм	400	440	490	540	580	590	600	620	640	670
Оптическая плотность A										

Постройте график зависимости оптической плотности  $A$  от длины волны падающего светового потока  $\lambda$ , нм (рис. 1) . Для дальнейшей работы выберите длину волны (светофильтр), соответствующую максимальному значению оптической плотности.

Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения для длины волны данного светофильтра, используя закон Б-Л-Б (см. формулу (1.2)).

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C =$$

Предварительно рассчитайте молярную концентрацию раствора по формуле

$$C = \frac{m}{M \cdot V_p} =$$

Молярный коэффициент светопоглощения

$$\varepsilon =$$

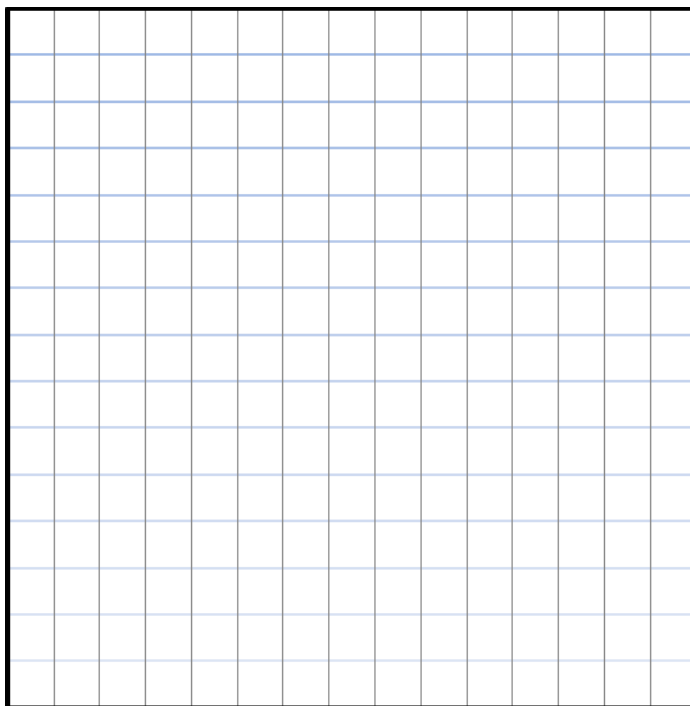


Рис. 1. График зависимости оптической плотности от длины волны падающего светового потока

#### 1.4. Построение градуировочного графика

Оптическую плотность приготовленных стандартных растворов измерьте с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, содержащего 5 мг меди в 50 см<sup>3</sup> . Для растворов с концентрацией, меньшей, чем у раствора сравнения, используйте обратный порядок измерения: данные растворы условно примите за растворы сравнения и по ним установите отсчет 100 ручкой «установка 100». По отношению к этим растворам измерьте оптическую плотность раствора сравнения, полученные значения возьмите со знаком «-».

Измерьте также оптическую плотность исследуемого раствора (контрольная задача). Результаты измерений занесите в табл.2.

Таблица 2 - Зависимость оптической плотности раствора от содержания меди в растворе

№ колбы	1	2	3	4	5	6	к.з.
Содержание меди, мг	2,5	5,0	7,5	10	12,5	15	х
Оптическая плотность А							

По полученным результатам постройте калибровочный график в координатах  $A - m(\text{Cu})$ , мг/50 см<sup>3</sup> (рис. 2).

Калибровочный график должен представлять собой прямую с наклоном 45 градусов, т.е. график годен для определения меди от 0 до 15 мг.

*1.5. Определение содержания меди в исследуемом растворе*

По калибровочному графику определите содержание меди в исследуемом растворе

$m(\text{Cu})_{\text{оп}} =$             мг.                                     $m(\text{Cu})_{\text{действ.}} =$             мг.

Определите относительную погрешность определения

$$\%_{\text{ош}} = \frac{m(\text{Cu})_{\text{оп}} - m(\text{Cu})_{\text{действ.}}}{m(\text{Cu})_{\text{действ.}}} \cdot 100 \quad \%$$

$\%_{\text{ош}} =$

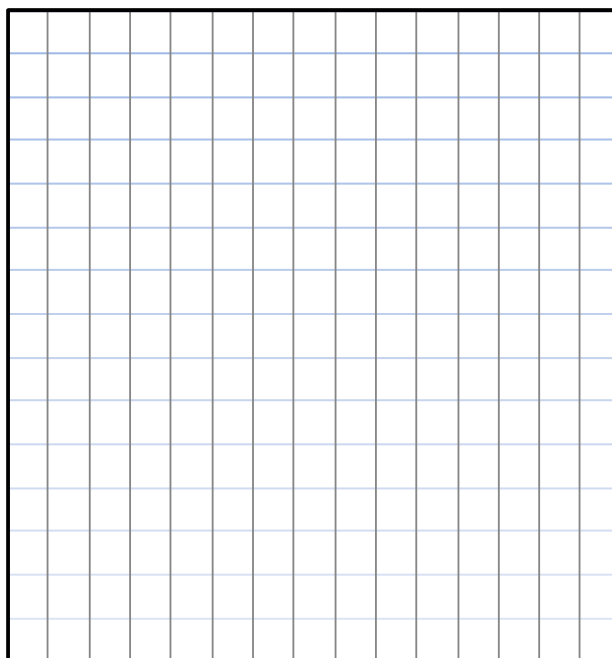


Рис. 2. Калибровочный график

*Вывод:*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Определение содержания железа в растворах

Цель работы: определение малых количеств железа в растворах, в том числе технической и питьевой воде.

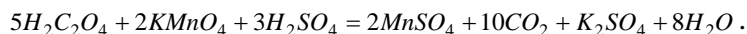
### 2.1. Введение

Для определения малых количеств железа, например, в сточных водах, часто используют фотометрическое его определение методом градуировочного графика в виде тиоцианатов.

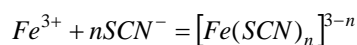
Реакцию с тиоцианатом калия (или аммония) применяют только для определения железа (III), железо (II) не вступает в реакцию с тиоцианатом. Поэтому предварительно железо (II) окисляют перманганатом калия до железа (III) по реакции



Для более полного окисления растворы кипятят 3-5 мин. Избыток перманганата устраняют щавелевой кислотой



Железо (III) в кислой среде, в зависимости от концентрации тиоцианат-иона, образует комплексные соединения различного состава  $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ , где  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$



При концентрации тиоцианат-ионов  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> в растворе образуется комплекс  $[Fe(SCN)]^{2+}$ , при увеличении концентрации до  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> образуется  $[Fe(SCN)_2]^+$ . Чем выше концентрация тиоцианат-ионов, тем больше значение  $n$ .

При одинаковом составе комплексных частиц получается одинаковая интенсивность окраски. Поэтому рекомендуется всегда добавлять большой избыток тиоцианата с целью получения воспроизводимых результатов.

Железо (III) образует тиоцианатные комплексы в кислой среде. Подкисление можно производить серной или хлороводородной кислотами. При сильном увеличении кислотности и соответственно концентрации сульфат- или хлорид-ионов возникает опасность образования комплексов  $[Fe(SO_4)_3]^{3-}$  или  $H[FeCl_4]$ . Поэтому важно поддерживать оптимальную кислотность 0,05М- 0,2М по HCl.

Определению мешают ионы меди, висмута, кобальта, молибдена, вольфрама, титана, ниобия, цинка и ртути. Их мешающее влияние необходимо каким-либо способом устранять.

Высокое содержание органических веществ устраняют выпариванием раствора с азотной и серной кислотами.

### 2.2. Экспериментальная часть

*Приборы и лабораторная посуда.* Спектрофотометр, бюретки, конические колбы на 100 см<sup>3</sup>, мерные колбы на 50 см<sup>3</sup>, кюветы.

*Реактивы.* Серная кислота (1:2), раствор перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль-экв/дм<sup>3</sup> (3,2 г KMnO<sub>4</sub> растворяют в дистиллированной

воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>), раствор щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль-экв/дм<sup>3</sup> (6,3 г H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>), хлороводородная кислота (1:1), тиоцианат калия или аммония 20%-й раствор, железоаммонийные квасцы NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (соль Мора).

*Основной раствор.* Растворяют в дистиллированной воде 0,8634 г NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, высушенного в эксикаторе при комнатной температуре, прибавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>, 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,1 мг железа.

*Рабочий раствор.* Разбавляют 50 см<sup>3</sup> основного раствора до 1 дм<sup>3</sup> водой (или 5 см<sup>3</sup> основного раствора до 100 см<sup>3</sup>): 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,005 мг железа. Рабочий раствор готовят непосредственно перед анализом, так как он не подлежит длительному хранению.

### 2.2.1. Приготовление растворов для построения калибровочного графика

1. В конические колбы емкостью 100 см<sup>3</sup> отмерить из бюретки 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 16 см<sup>3</sup> рабочего раствора соли железа (III), разбавить раствор примерно до 25 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

2. В каждую колбу добавить 2,5 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты (1:2) и 2,5 см<sup>3</sup> 0,1 Н раствора перманганата калия. Смесь кипятить 3-5 мин.

*Параллельно аналогичным образом (начиная с п.2) готовят исследуемые растворы.*

3. Горячий раствор обесцветить 0,1 Н раствором щавелевой кислоты, прибавляя ее из бюретки по каплям.

4. Прибавить по каплям из бюретки раствор перманганата калия до слабого розового окрашивания раствора.

5. Добавить 2,5 см<sup>3</sup> разбавленной хлороводородной кислоты (1:1).

6. Прибавить мерной пипеткой 5 см<sup>3</sup> 20% раствора тиоцианата и количественно перенести раствор из конической колбы в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> и довести до метки дистиллированной водой. **Растворы тщательно перемешать!**

### 2.2.2. Выбор светофильтра

Для раствора, имеющего самую интенсивную окраску, измерьте оптическую плотность при разной длине волны, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Результаты измерений вносят в табл.1.

Таблица 1 - Зависимость оптической плотности раствора тиоцианата железа (III) от длины волны падающего светового потока

Длина волны $\lambda$ , нм	400	440	490	540	580	590	600	620	640	670
Оптическая плотность A										

Строят график зависимости оптической плотности A от длины волны падающего светового потока  $\lambda$ , нм (рис. 1). Для дальнейшей работы выбирают длину волны (светофильтр), соответствующую максимальному значению оптической плотности.

Рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения для длины волны данного светофильтра, используя закон Б-Л-Б (см. формулу 1.2).

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C =$$

Предварительно рассчитайте молярную концентрацию раствора по формуле

$$C = \frac{m}{M \cdot V_p} =$$

Молярный коэффициент светопоглощения

$\varepsilon =$

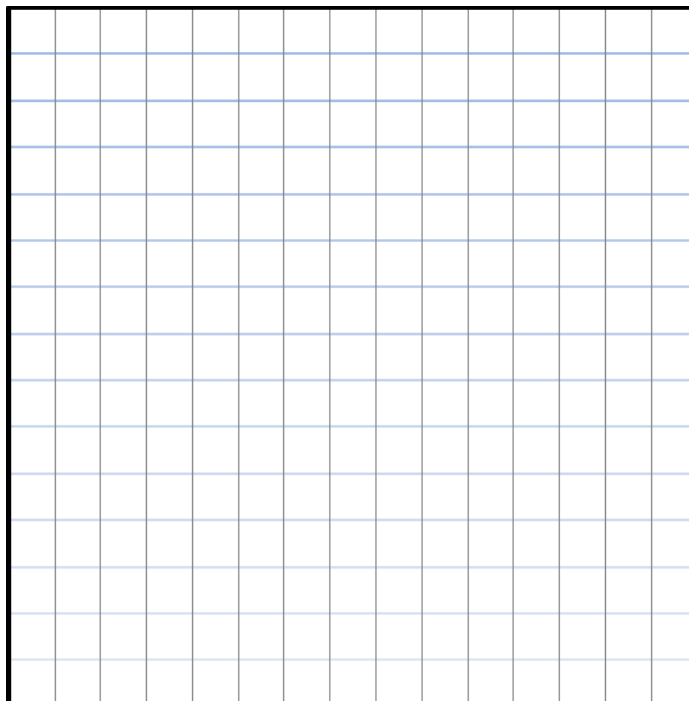


Рис. 1. График зависимости оптической плотности от длины волны падающего светового потока

### 2.2.3. Построение калибровочного графика

Оптическую плотность приготовленных стандартных растворов измеряют с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, не содержащего железа (III). Измеряют также оптическую плотность исследуемого раствора (контрольная задача).

Результаты измерений вносят в табл.2.

Таблица 2 - Зависимость оптической плотности растворов тиоцианата железа (III) от содержания железа в растворе

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	к.з.
Содержание железа, мг									х
Оптическая плотность А									

По полученным результатам строят калибровочный график в координатах  $A - m(Fe)$ , мг/50 см<sup>3</sup> (рис. 2).

Калибровочный график должен представлять собой прямую с наклоном примерно 45°.

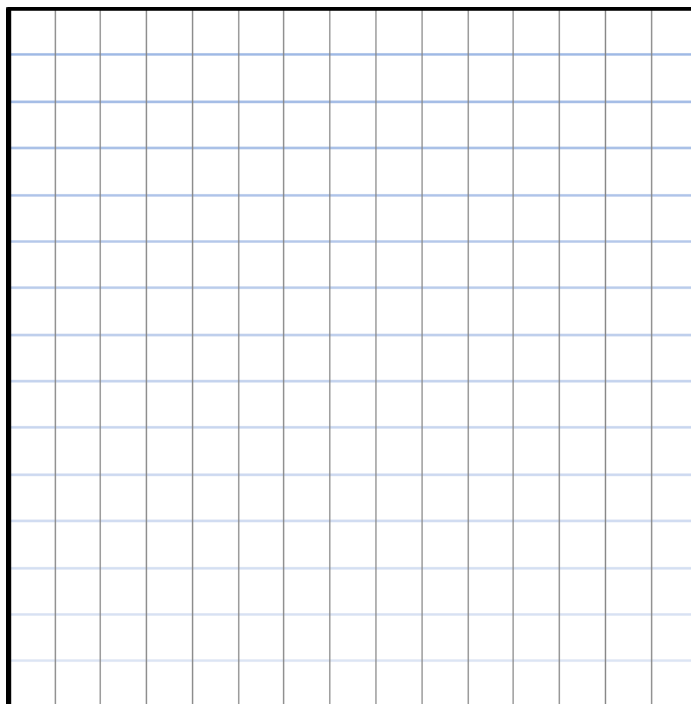


Рис. 2. Калибровочный график

#### 2.2.4. Определение содержания железа в исследуемом растворе (контрольная задача)

По калибровочному графику определяют содержание железа в исследуемом растворе и сравнивают его с действительным значением (выдает преподаватель)

$m(\text{Fe})_{\text{оп}} =$             мг.                             $m(\text{Fe})_{\text{действ.}} =$             мг.

Относительную погрешность измерений рассчитывают по формуле

$$\%_{\text{ош}} = \frac{m(\text{Fe})_{\text{оп}} - m(\text{Fe})_{\text{действ.}}}{m(\text{Fe})_{\text{действ.}}} \cdot 100 \quad \%$$

$\%_{\text{ош}} =$

Вывод:

#### 2.2.5. Определение содержания железа в исследуемой воде

В колбу на 200 см<sup>3</sup> наливают 30 см<sup>3</sup> исследуемой воды и добавляют те же количества реактивов и в той же последовательности, как и при приготовлении растворов для построения калибровочного графика, **не вводя** только рабочий раствор соли железа. Измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику определяют содержание железа в исследуемой воде.

Если оптическая плотность исследуемого раствора воды ниже, чем оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 1 см<sup>3</sup> рабочего раствора (см. рис. 2 – Калибровочный график), то анализ исследуемого раствора повторяют следующим образом: в колбу на 200 см<sup>3</sup> отбирают не менее 100 см<sup>3</sup>, предварительно упаривают до 30 см<sup>3</sup>. Дальнейший анализ проводят по методике, указанной выше.

#### 2.3. Контрольные вопросы

1. Общая характеристика и классификация спектроскопических методов анализа.
2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия: ее сущность. Фотометрический анализ.

3. Основной закон светопоглощения. Оптическая плотность, пропускание, молярный коэффициент светопоглощения. Его физический смысл. Аддитивность светопоглощения.
4. Графическая зависимость оптической плотности от концентрации. Отклонения от основного закона светопоглощения.
5. Электронные спектры поглощения. Выбор рабочей (оптимальной) длины волны.
6. Растворы сравнения. Относительная оптическая плотность.
7. Способы определения концентрации вещества в окрашенных растворах:
  - метод градуировочного графика;
  - дифференциальный метод;
  - метод добавок;
  - метод молярного коэффициента светопоглощения;
  - метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов.
8. Ошибки измерения оптической плотности.
9. Приборы для фотометрии и спектрофотометрии. Основные узлы приборов для абсорбционных измерений. Выбор оптимальных условий фотометрического определения. Способы определения концентрации.

## 2. Рефрактометрия

### 2.1. Общие сведения

Исследование преломления света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред (рефрактометрия) является, по-видимому, старейшим из оптических методов, известным еще по работам И. Ньютона, Л.Эйлера, М. В. Ломоносова и др.

В 80-е годы 19 века рефрактометры начали использовать в практике работы заводских лабораторий и значение рефрактометрических методов стало быстро возрастать. Рефрактометрический метод сохранил свое значение и в настоящее время как метод анализа сложных смесей, исследования свойств веществ и взаимодействия в химических системах.

Метод основан на зависимости показателя преломления света от состава системы .

Если на границу раздела двух сред падает со скоростью  $V_1$  параллельный пучок света, образуя угол  $\alpha$  с перпендикуляром к поверхности раздела (рис.2.1), то перейдя в другую среду, свет, меняя скорость до  $V_2$ , изменит свое направление, образуя с тем же перпендикуляром угол  $\beta$ . Согласно закону преломления можно записать

$$\sin \alpha / \sin \beta = n, \quad (2.1)$$

где  $n$ - показатель преломления (коэффициент преломления).

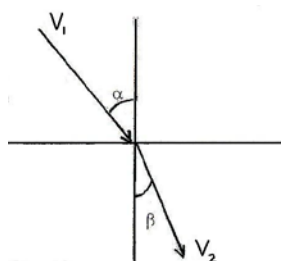


Рис.2.1. Преломление света

Таким образом, показателем преломления называют отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления.

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в другую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. При увеличении угла падения изменяется соотношение между долями световой энергии, проходящей в другую среду и отраженной от нее. При некотором угле падения, луч света полностью отражается от поверхности раздела и называется углом **полного внутреннего отражения**. Зная угол полного внутреннего отражения, можно определить показатель преломления

$$n = 1/\sin \alpha' , \quad (2.2)$$

где  $\alpha'$ - угол полного внутреннего отражения.

Показатель преломления зависит от длины волны падающего света, природы вещества, температуры, состава раствора, а для газов и от давления.

Зависимость показателя преломления от состава вещества выражается величиной молекулярной рефракции( $R$ ) , которая вычисляется по формуле Г. Лорентца-Л. Лоренца

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} , \quad (2.3)$$

где  $n$ -показатель преломления;

$M$ -молекулярная масса вещества;

$d$ -плотность вещества.

Молекулярная рефракция смеси ( $A+B$ ) (раствора) находится с учетом ее (его) состава

$$R_{A+B} = R_A \cdot N_A + R_B \cdot N_B \quad (2.4)$$

где  $R_A, R_B$  - молекулярные рефракции компонентов  $A$  и  $B$  смеси соответственно;

$N_A, N_B$  - мольные доли  $A$  и  $B$  соответственно;

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} ; \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} , \quad (2.5)$$

где  $n_A, n_B$ -число молей компонентов  $A$  и  $B$ .

Зависимость показателя преломления от состава бинарных смесей определяется уравнением:

$$n = a + bC , \quad (2.6)$$

где  $a$  и  $b$  –эмпирические коэффициенты;

$C$ -концентрация одного из компонентов смеси.

Зная показатели преломления для стандартных систем известного состава, строят калибровочный график в координатах ( $n-C$ , рис. 2.2).

Измерив затем показатель преломления ( $n_x$ )исследуемой бинарной смеси, графически находят ее состав( $c_x$ ).

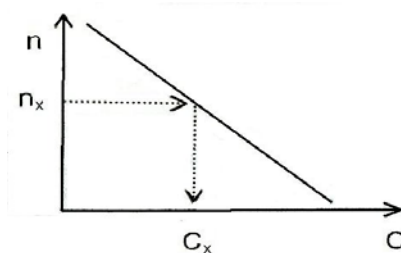


Рис. 2.2 Калибровочный график

### 2.2. Применение рефрактометрического анализа

Этот метод применяют:

- в спиртовой промышленности для определения содержания этанола в водных растворах;
- в пищевой промышленности для определения сахаров в плодах и овощах; жирности молока и молочных продуктов;
- в промышленности нефтехимического синтеза для анализа водно-этиленгликолевых смесей;
- для идентификации химических соединений.

По значениям молекулярных рефракций определяют типы и природу связей в органических молекулах и изучают строение органических и сложных комплексных молекул и др.

### 2.3. Достоинства рефрактометрического метода

- быстрота измерения;
- малый расход вещества;
- высокая точность.

Процесс рефрактометрического анализа сравнительно прост. Специальной подготовки вещества не требуется, за исключением отдельных случаев, например, когда растворы необходимо предварительно осветлить; при анализе некоторых растворов требуется удаление тех или других компонентов, мешающих рефрактометрическому определению.

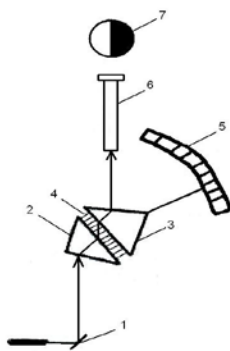
### 2.4. Недостатки анализа

Рефрактометрический анализ не дает удовлетворительных результатов при исследовании газов и растворов неорганических веществ. Для этой цели успешно применяют интерферометрический метод.

### 2.5. Приборы

В качестве основных приборов для определения показателя преломления используют рефрактометры. Для точных исследований применяют рефрактометры Пульфриха и Аббе.

Наиболее распространенными в аналитических лабораториях являются рефрактометры Аббе, принципиальная схема которых представлена на рис. 2.3.



1-поворотное зеркало; 2-осветительная призма; 3-измерительная призма; 4-слой анализируемой жидкости; 5-измерительная шкала; 6-окуляр; 7-поле зрения в окуляре.

Рис. 2.3 Схема прохождения луча в рефрактометре Аббе

Рефрактометр Аббе позволяет применять освещение не монохроматическим, а белым светом, откалиброванным под желтую линию натрия. При этом в окуляре 5 получается окрашенная граница поля. Схема прохождения луча света в рефрактометре Аббе при различных углах поворота призмы показана на рис. 2.3.

Для определения показателя преломления на рефрактометре Аббе 2—3 капли исследуемого вещества помещают между половинками призмы и плотно сжимают их. Поворотом зеркала или источника света, ярко освещают призму белым светом. Все поле в окуляре должно быть освещено равномерно. Неравномерное освещение поля, темные пятна на нем указывают на недостаточное количество взятой для анализа жидкости. В таком случае следует раскрыть призмы, добавить несколько капель исследуемой жидкости и снова плотно сжать их. Пропуская воду необходимой температуры в обкладку призмы, добиваются постоянства температуры призмы и исследуемого вещества. После этого поворотом призмы добиваются появления темного поля в окуляре. Появление темного поля соответствует такому положению призмы, при котором с лучом света происходит полное внутреннее отражение от поверхности раздела между призмой и исследуемым веществом. Если граница в окуляре нерезкая или окрашенная, то добиваются компенсатором резкой границы темного поля.

Точность измерения на рефрактометрах Аббе достигает  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $3 \cdot 10^{-4}$  единиц показателя преломления.

Показатель преломления исследуемого вещества в рефрактометре Аббе обычно отсчитывают непосредственно по шкале или определяют при помощи специальных таблиц.

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. Определение состава жидкостей**

Цель работы: определение содержания водорастворимых жидкостей методом рефрактометрии.

*Используемое оборудование и материалы:*

- рефрактометр Аббе,
- мерные пипетки объемом  $2 \text{ см}^3$ ,
- мерные пробирки объемом  $5 \text{ см}^3$ ,
- пипетки с наконечниками из эластичного материала,
- штативы,
- этанол,
- глицерин,

- дистиллированная вода,
- фильтровальная бумага.

### *3.1. Порядок работы на рефрактометре Аббе*

#### *3.1.1. Установка на нуль*

1. Повернуть зажим, раскрыть камеру с призмами.
2. Нанести 3-5 капель дистиллированной воды на стекло осветительной призмы, закрыть камеру.
3. Направить свет от электрической лампочки с помощью зеркала в окошко осветительной призмы.
4. Рукояткой компенсатора установить линию раздела светлой и темной частей поля на резкость, при этом уничтожается радужная полоса.
5. Рукоятку вращать до тех пор, пока линия раздела светлой и темной частей поля совместятся с центром крестовины, видимым в окуляре.

При правильной установке нуля визирная линия, наблюдаемая в окуляре, должна проходить деление 1,3330 шкалы показателя преломления.

#### *3.1.2. Измерение показателя преломления*

1. Осторожно протереть фильтровальной бумагой обе половинки камеры досуха и нанести 3-5 капель исследуемого раствора. Зажать винтом обе половинки камеры.
2. Рукояткой установить четкую границу раздела.
3. Рукояткой совместить границу светотени с центром крестовины.
4. Записать положение визирной линии по шкале  $n$  наблюдаемой в окуляр.
5. Операцию «3» повторить 5-7 раз.
6. Жидкость с призм осторожно удалить фильтровальной бумагой.

ПРИМЕЧАНИЕ: При более точных измерениях показателя преломления для поддержания постоянной температуры через полую камеру с призмами пропускается вода из термостата.

### *3.2. Порядок выполнения работы*

Для практического освоения метода рефрактометрии рекомендуется определить состав одной из смесей:

- этанол - вода;
- глицерин - вода.

3.2.1. Приготовить серию стандартных смесей в соответствии с таблицей, для чего в чистые сухие пробирки внести указанные объемы жидкостей при помощи мерных пипеток, тщательно перемешать содержимое пробирок и определить коэффициент преломления каждой смеси в соответствии с порядком работы на рефрактометре (см. п. 3.1).

Таблица 3 - Экспериментальные данные

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем орг. жидкости, см <sup>3</sup>	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0

Окончание таблицы 3

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем орг. жидкости, см3 (100%)											
Объем воды, см3	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
Состав смеси,* об.%											
n (среднее)											

\* При расчете содержания этанола в смеси учесть, что для приготовления растворов использовали этанол с концентрацией 96 об. % (азеотропная смесь).

3.2.2. Построить калибровочный график в координатах: n - содержание органической жидкости, об. % (рисунок).

3.2.3. Сделать вывод о соблюдении закона Бугера -Ламберта - Бера и допустимые пределы данного метода при определении состава смеси выбранной органической жидкости.

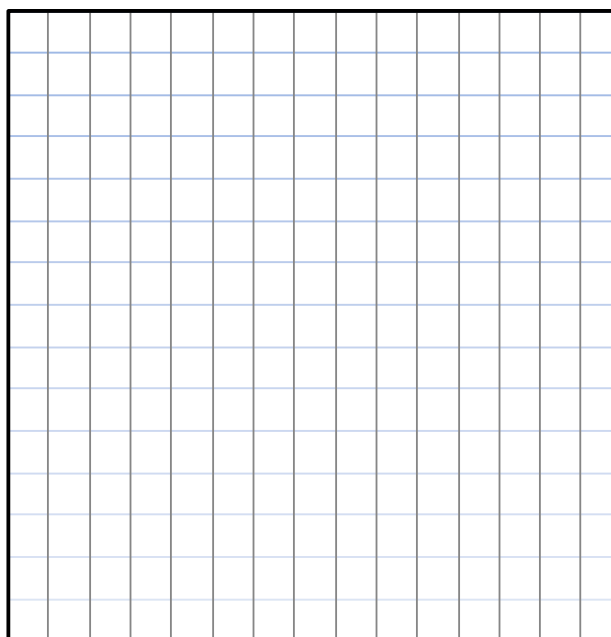


Рис. Калибровочный график

3.2.4. Измерить показатель преломления смеси-задачи (ИР)

$n_x =$

3.2.5. По калибровочному графику определить состав ИР

об.% =

3.2.6. Определить относительную погрешность определения

$$\%_{\text{ош}} = \frac{n_{\text{оп}} - n_{\text{действ.}}}{n_{\text{действ.}}} \cdot 100 \quad \%$$

$$n_{\text{действ.}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\%_{\text{ом}} =$$

3.2.7. Рассчитать молекулярную рефракцию смеси

R =

Вывод:

### 3.3. Контрольные вопросы

1. На чем основан рефрактометрический метод анализа?
2. Что называется показателем преломления?
3. От каких факторов зависит показатель преломления для жидкостей и газов?
4. Что называется углом полного внутреннего отражения?
5. Как изменяется угол полного внутреннего отражения с изменением показателя преломления?
6. Может ли показатель преломления быть меньше единицы?
7. Как определяется молекулярная рефракция соединений и смесей?
8. Какова оптическая схема рефрактометра?
9. Как определяется состав бинарной смеси?

## 3. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование

Кондуктометрическим называется метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Практическое значение в настоящее время имеет только кондуктометрическое титрование, т.е. индикация эквивалентной точки титрования по изменению электропроводности титруемого раствора. Для того, чтобы избежать электролиза в ходе измерений, на электроды подается напряжение высокой частоты. Если частота составляет несколько килогерц (кГц), такой метод называется низкочастотной кондуктометрией или просто кондуктометрией. Если частота достигает 1-5 и более (до 30) мегагерц (МГц), такой метод называется высокочастотной кондуктометрией (ВЧ).

### 3.1. Низкочастотное кондуктометрическое титрование

Электропроводность  $w$  – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

В поле электрического тока движущиеся ионы в растворе испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя (**релаксационный эффект**) и окружающих противоионов (**электрофоретический эффект**). Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока.

Электропроводность это величина, обратная сопротивлению R

$$w = \frac{1}{R}; \quad R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (3.1)$$

где  $\rho$  - удельное сопротивление (Ом/см);

$l$  – длина проводника ( расстояние между электродами, см);

$S$  – площадь поверхности электрода, см<sup>2</sup>.

При  $l = 1 \text{ см}$  и  $S = 1 \text{ см}^2$  имеем  $R = \rho$ , следовательно, **удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см<sup>3</sup> раствора.**

Различают удельную и эквивалентную электропроводность.

**Удельная электропроводность** – величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

Удельная электропроводность ( $\text{См/см} = \text{Ом}^{-1}/\text{см}$ ) - это проводимость объема раствора, расположенного между параллельными электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , расстояние между которыми  $1 \text{ см}$ . См (Сименс) – это обозначение единицы измерения электропроводности.

Удельная электропроводность электролитов определяется количеством и зарядом ионов, переносящих электричество, а также скоростью их движения в электрическом поле

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F (z_+ u_+ + z_- u_-), \quad (3.3)$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации электролита,

$c$  – концентрация электролита, моль/см<sup>3</sup>;

$F$  - число Фарадея;

$u_+, u_-$  - абсолютная скорость движения катионов и анионов, м/с;

$z_+, z_-$  - заряд катионов и анионов при напряженности электрического поля  $1 \text{ В/см}$ .

Произведение абсолютной скорости движения ионов  $u_+, u_-$  на число Фарадея  $F$  называется подвижностью иона  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$

$$\lambda_+ = F \cdot u_+, \quad \lambda_- = F \cdot u_- \quad (3.4)$$

По мере увеличения концентрации растворенного вещества увеличивается количество ионов – переносчиков заряда, то есть увеличивается  $\chi$ . Однако, после достижения определенного максимума,  $\chi$  начинает уменьшаться, так как для сильных электролитов усиливается релаксационный и электрофоретический эффекты. Это связано с образованием незаряженных ионных пар и ионных ассоциатов, неспособных проводить ток.), а для слабых электролитов – уменьшается степень диссоциации.

Так как удельная электропроводность не относится к определенному количеству вещества, то в электрохимии введено понятие эквивалентной (молярной) электропроводности.

**Эквивалентная электропроводность**  $\lambda$  - это электропроводность раствора, содержащего 1 эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см:  $\lambda \left( \frac{\text{см} \cdot \text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{эке}} \right)$ .

Под эквивалентом подразумевается частица с единичным зарядом:  $K^+, OH^-, 1/2Ca^{2+}, 1/3Fe^{3+}$ .

Удельная и эквивалентная электропроводность связаны между собой

$$\lambda = \frac{1000}{C} \cdot \chi. \quad (3.5)$$

Эквивалентная электропроводность (подвижность) повышается с уменьшением концентрации раствора. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила, и скорость движения ионов уменьшается за счет межйонных взаимодействий. При нулевой концентрации (бесконечное разбавление) подвижности ионов становятся постоянными и максимальными и эквивалентная электропроводность равна сумме подвижностей ионов растворенного вещества, отнесенных к единичному заряду

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (3.6)$$

Численные значения подвижностей ионов  $\lambda_{\infty+}$  и  $\lambda_{\infty-}$  в настоящее время найдены практически для всех ионов и для  $T=298$  К приводятся в справочниках.

Подвижности ионов позволяют предвидеть изменение электропроводности растворов в ходе кондуктометрического титрования. При титровании одного раствора электролита другим, ионный состав раствора в результате протекающих химических реакций изменяется. При различии в подвижности ионов это приводит к изменению электропроводности раствора. По изменению электропроводности можно определить эквивалентную точку титрования.

Если реакция происходит с образованием слабого электролита или нерастворимого соединения, то на кривой титрования будет наблюдаться минимум, соответствующий точке эквивалентности (рис. 3.1).

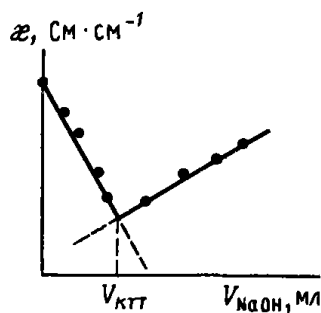


Рис.3.1. Кривая кондуктометрического титрования

### 3.2. Высокочастотное титрование

В методе высокочастотного титрования (ВЧ-титрование) исследуемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты.

Под действием переменного электрического поля обычных частот ионы в растворе колеблются около некоторого состояния равновесия.

При повышении частоты внешнего электрического поля электропроводность растворов электролитов возрастает, т.к. снимается тормозящий релаксационный эффект. Это происходит потому что при увеличении частоты переменного тока амплитуда колебания ионов уменьшается и наконец, наступает момент, когда ионы будут оставаться практически неподвижными.

Вместе с этим поле высокой частоты деформирует молекулу, поляризуя ее (деформационная поляризация) и заставляет ее определенным образом перемещаться (ориентационная поляризация). В результате таких эффектов возникают кратковременные токи, изменяющие электропроводность, диэлектрические свойства и магнитную проницаемость растворов.

Измеренная в таких условиях электропроводность ячейки является суммой активной и реактивной составляющих

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + \sqrt{-1} \cdot \lambda_{\text{реакт}} \quad (3.7)$$

**Активная проводимость**  $\lambda_{\text{акт}}$  - истинная проводимость раствора (является результатом перемещения ионов, вызываемым градиентом потенциала в системе.) Активная составляющая, в конечном итоге, зависит от сопротивления ячейки R.

**Реактивная проводимость**  $\lambda_{\text{реакт}}$  - мнимая электропроводность, зависящая от частоты и типа ячейки (определяется поляризацией атомов молекулы и упорядочением расположения дипольных молекул под влиянием внешнего электрического поля).

Основным узлом установки для ВЧ-титрования является генератор высокочастотных колебаний. Рабочие электроды не погружаются в титруемый раствор, а находятся за пределами сосуда, что является одним из достоинств этого метода, например, при работе с весьма агрессивными растворами, в условиях образования осадков, которые могут адсорбироваться на электродах и ухудшить их работу.

Схема ВЧ-титрования изображена на рис. 3.2.

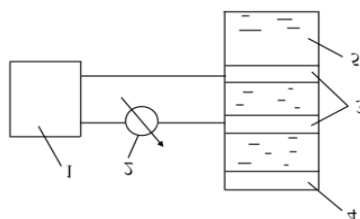


Рис.3.2. Схема ВЧ-титрования: 1- ВЧ -генератор; 2 - гальванометр; 3 - электроды; 4 - стеклянный стакан; 5 - анализируемый раствор

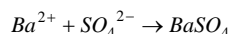
Напряжение от ВЧ-генератора 1 подается на электроды 3, расположенные снаружи стакана 4, в котором находится исследуемый раствор 5. Сила тока в цепи измеряется прибором 2 и зависит от состава раствора (от его электропроводности).

Форма кривых ВЧ-титрования, отражающая зависимость высокочастотной электропроводности от объема титранта, зависит от исходной концентрации электролита, природы растворителя, частоты тока, подвижности ионов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### Определение содержания бария в растворе методом высокочастотного титрования

Цель работы: Определить при помощи реакции осаждения



содержание бария или серы (в виде сульфат-анионов) в растворе.

**Оборудование:**

- установка ВЧ-титрования.

**Реактивы:**

- раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  неизвестной концентрации;

- 0,1 Н раствор  $\text{BaCl}_2$ .

#### 4.1. Стандартизация рабочего раствора сульфата натрия

- Включить прибор. Прогреть его не менее 1 ч.
- Заполнить бюретку раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  неизвестной концентрации.
- В стакан для титрования внести аликвоту 0,1 Н раствора  $\text{BaCl}_2$  ( $10\text{cm}^3$ ).
- Проверить гнездо для стакана и убедиться, что гнездо и внешние стенки стакана сухие и чистые.
  - Поместить стакан в гнездо, долить воду чуть выше электрода (металлическое кольцо), включить мешалку.
  - Установить стрелку прибора на определенное значение силы тока (50мА).
  - Добавлять раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по  $1\text{cm}^3$ , регистрируя показания прибора после остановки стрелки.
  - Записать полученные данные в табл.1 и построить кривую титрования в координатах  $I - V(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  (рис.1).

Таблица 1 - Результаты высокочастотного титрования

$V(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{cm}^3$	0	1	2	3	4	5	6	7
$I, \text{mA}$								
$V(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{cm}^3$	8	9	10	11	12	13	14	15
$I, \text{mA}$								

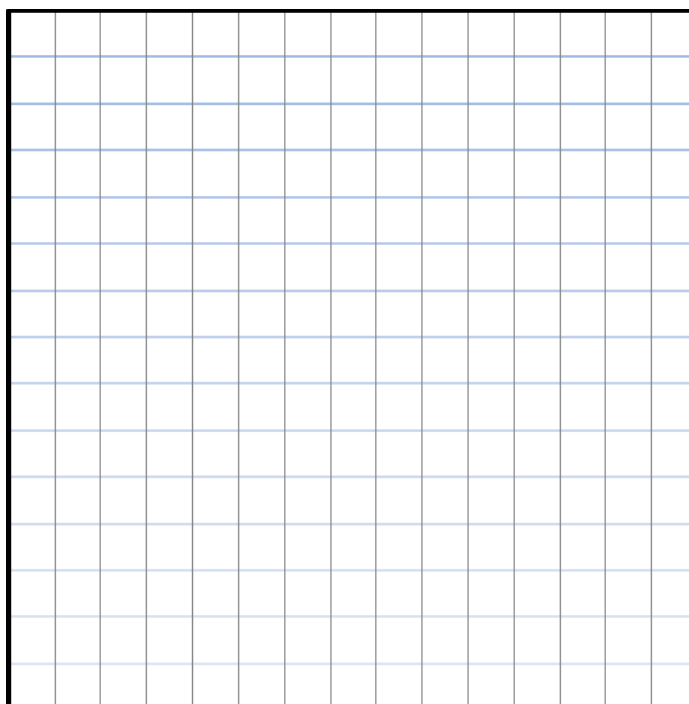


Рис. 1. Кривая титрования для стандартизации рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1Н раствором  $\text{BaCl}_2$  ( $V_{\text{ал}}=10\text{cm}^3$ )

По графику на рис. 1 определить эквивалентный объем раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$V_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \dots\dots\dots \text{cm}^3$$

Рассчитать концентрацию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по формуле

$$n_{\text{эк}}(\text{BaCl}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

или

$$V_{\text{ал}}(\text{BaCl}_2) \cdot c_{\text{эк}}(\text{BaCl}_2) = V_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

Отсюда

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{V_{\text{ал}}(\text{BaCl}_2) \cdot c_{\text{эк}}(\text{BaCl}_2)}{V_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)}, \text{ моль-эк/дм}^3$$

$$c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot 0.1}{\dots\dots\dots} =$$

Рассчитать титр

$$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ba}} = \frac{c_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{Ba}) \cdot f_{\text{эк}}}{1000}, \text{ г/см}^3$$

$$T_{\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ba}} =$$

*4.2. Контрольная задача. Определение содержания бария в исследуемом растворе*

Провести ВЧ – титрование исследуемого раствора (ИР) стандартизованным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  внести результаты титрования в табл.2.

Построить график для нахождения  $V_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  (рис. 2).

Таблица 2 - Результаты титрования

$V(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{ см}^3$	0	1	2	3	4	5	6	7
I, мА								
$V(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{ см}^3$	8	9	10	11	12	13	14	15
I, мА								

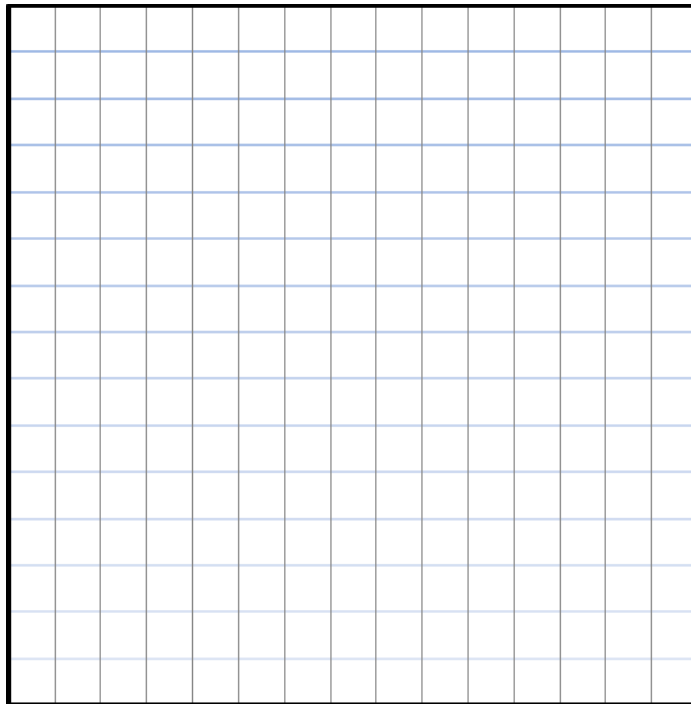


Рис. 2. Кривая титрования для определения содержания бария в ИР стандартизованным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$V_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \quad \text{см}^3.$$

Рассчитать массу бария по формуле

$$m(\text{Ba}) = T_{\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ba}} \cdot V_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{SO}_4), \text{ г.}$$

$$m(\text{Ba}) =$$

Рассчитать погрешность определения массы бария, сравнивая полученные результаты со значением, выданным преподавателем.

$$\%_{\text{ош}} = \frac{|m(\text{Ba})_{\text{он}} - m(\text{Ba})_{\text{ист}}|}{m(\text{Ba})_{\text{ист}}} \cdot 100 =$$

**Вывод:**

#### 4.3. Контрольные вопросы

1. Дайте определения следующим понятиям: электролит, неэлектролит, степень диссоциации, константа диссоциации, коэффициент активности.
2. Электропроводность растворов: общая, удельная и эквивалентная.
3. Числа переноса, подвижность ионов, скорость движения ионов. Как рассчитать удельную электропроводность, зная эти величины?
4. Электропроводность растворов. Как зависит электропроводность растворов электролитов от частоты внешнего электрического поля? Релаксационный и электрофоретический эффекты.
5. Что такое удельная электропроводность? Какая зависимость существует между электропроводностью и удельной электропроводностью?

6. Как эквивалентная электропроводность связана с удельной электропроводностью?
7. Как, зная сопротивление, можно рассчитать эквивалентную и удельную электропроводность?
8. Как рассчитать эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении?
9. Как зависит удельная электропроводность от концентрации и силы электролита? Изобразите графическую зависимость между этими величинами.
10. Какое свойство растворов лежит в основе кондуктометрического метода анализа? Прямая кондуктометрия: области применения, достоинства и недостатки.
11. Кондуктометрическое титрование, его сущность. Установка для кондуктометрического титрования.
12. Каким образом определяется точка эквивалентности в методе кондуктометрического титрования и каким образом рассчитывается концентрация исследуемого раствора?
13. Как выглядит кривая кондуктометрического титрования сильного основания сильной кислотой? Поясните на примере конкретной реакции.
14. Как выглядит кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием? Поясните на примере конкретной реакции.
15. Как выглядит кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты нитратом серебра?
16. Как выглядит кривая кондуктометрического титрования сульфата натрия хлоридом бария?
17. Физические основы ВЧ-титрования. Активная и реактивная составляющие электропроводности растворов в ВЧ-ячейке.
18. Установка для высокочастотного титрования. Достоинства и недостатки метода.
19. Формы кривых ВЧ-титрования.
20. В чем заключается различие и сходство кондуктометрического и ВЧ-титрования?

## 4. Потенциометрия и потенциометрическое титрование

### 4.1. Общие сведения

**Потенциометрия** – метод определения концентраций веществ, основанный на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов (ГЭ).

ЭДС гальванического элемента определяется как разность потенциалов катода и анода

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (4.1)$$

В потенциометрии гальванический элемент собирается из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Индикаторный электрод должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

В качестве индикаторных электродов могут использоваться редокс-электроды, электроды 1-го, 2-го рода и ионоселективные электроды.

Потенциал электрода сравнения должен быть устойчив, воспроизводим и независим от состава раствора, в который он погружен, он не должен изменяться при протекании через ячейку небольших токов. В качестве электродов сравнения обычно используют хлорид-серебряный и каломельный электроды.

В основе потенциометрического анализа лежит уравнение Нернста, выражающего количественную зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации (активности) компонентов анализируемого раствора

$$\varphi_{O\Phi/V\Phi} = \varphi_{O\Phi/V\Phi}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C(O\Phi)}{C(V\Phi)} \quad (4.2)$$

где  $\varphi$  - потенциал электрода, В;

$\varphi^0$  - стандартный потенциал электрода, В;

$C(O\Phi)$  – концентрация (активность) окисленной формы компонента раствора;

$C(V\Phi)$  – концентрация (активность) восстановленной формы компонента раствора;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;

$T$  – температура, К;

$F$  – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

$n$  – число электронов участвующих в превращении ОВ-пары .

В зависимости от природы электродной реакции на индикаторном электроде в потенциометрии существуют два направления: ионометрия и редоксиметрия. В обоих случаях потенциометрические методы анализа подразделяются на два вида:

- прямая потенциометрия, или ионометрия;
- потенциометрическое титрование.

**Прямая потенциометрия** основана на измерении потенциала индикаторного электрода, погруженного в анализируемый раствор. Этот метод широко применяют для определения концентрации водородных ионов в растворе (рН), используя в качестве индикаторного электрода -стеклянный электрод.

Ионометрия – это метод прямой потенциометрии, позволяющий определять активность иона в растворе при помощи ионоселективных электродов (ИСЭ).

**Потенциометрическое титрование** – косвенная потенциометрия – основано на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности в результате реакции титранта с определяемым веществом.

При потенциометрических измерениях ток в ячейке стараются свести к минимуму, чтобы измеренный потенциал можно было приравнять к равновесному.

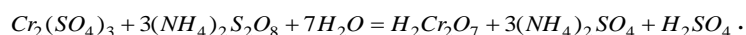
## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Определение содержания хрома в растворе соли

Цель работы: экспериментальное определение содержания хрома в растворах солей методом потенциометрического титрования.

### 5.1. Общие сведения

Потенциометрическое определение хрома, марганца и ванадия при анализе сплавов, руд и других технически важных материалов основано на титровании стандартным раствором соли Мора после переведения определяемого элемента в высшую степень окисления.

Окисление  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  проводится персульфатом аммония в присутствии катализатора (ионов серебра) в кислой среде по уравнению



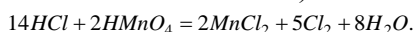
Для контроля полноты окисления в раствор вводят соль двухвалентного марганца, который окисляется после того, как закончится окисление хрома, что обусловлено следующими величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

$$E^0(S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}) = 2,05B;$$

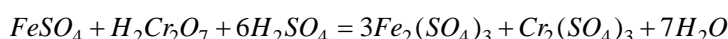
$$E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,52B;$$

$$E^0(Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}) = 1,36B;$$

Образовавшаяся устойчивая окраска перманганат-ионов свидетельствует о полноте окисления. Для разрушения образовавшейся марганцовой кислоты вводится хлористый натрий (дихромат-ионы при этом не восстанавливаются)



Двуххромовую кислоту оттитровывают потенциометрически раствором сульфата железа (II) (соль Мора) по реакции



Для смещения равновесия реакции «вправо» ионы трехвалентного железа связывают в комплекс фосфорной кислотой:  $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ .

*Оборудование:*

- установка для потенциометрического титрования;
- платиновый индикаторный электрод;
- хлорсеребряный электрод сравнения;
- стаканчики объемом 50, 100 см<sup>3</sup>;
- мерная пипетка;
- фильтровальная бумага.

*Реактивы:*

- анализируемый раствор соли хрома;
- дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ , стандартный раствор (0,06 Н);
- рабочий раствор сульфата железа (II) (соль Мора);
- серная кислота, 2М раствор;
- смесь Рейнгаарда (70 г  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  растворить в 400 см<sup>3</sup> воды, содержащей 130 см<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (конц.), охладить, добавить 140 см<sup>3</sup>  $H_3PO_4$  ( $\rho=1,7$  г/см<sup>3</sup>), разбавить водой до 1 дм<sup>3</sup>);
- персульфат аммония кристаллический;
- ортофосфорная кислота, разбавленная 1:6;
- хлорид натрия, 5%-ный раствор;
- нитрат серебра, 0,1 Н раствор.

*5.2. Порядок выполнения работы и обработка результатов*

*5.2.1. Стандартизация рабочего раствора сульфата железа (II) (соль Мора)*

Перед определением содержания хрома в растворе контрольной задачи необходимо установить концентрацию титранта – *раствора сульфата железа (II)  $FeSO_4$  в виде двойной соли* (соль Мора) -  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  и рассчитать его титр по хрому. Концентрация рабочего раствора соли Мора устанавливается по результатам титрования стандартного раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  рабочим раствором соли Мора.

1). В стакан для титрования, используя мерную пипетку, прилейте 10 см<sup>3</sup> ( $V_{ан}(K_2Cr_2O_7)$ ) стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  (концентрацию этого раствора узнайте у преподавателя), добавьте 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и дистиллированной воды до уровня, позволяющего опустить в раствор электроды иономера.

2). Поместите в стакан магнит магнитной мешалки, погрузите электроды и включите мотор мешалки.

3). Через 1-2 мин после установления стабильных показаний на табло иономера оттитруйте раствор  $K_2Cr_2O_7$  раствором соли Мора. Вначале проведите **ориентировочное титрование**, добавляя из бюретки раствор соли Мора по  $1,0 \text{ см}^3$  и записывая значения потенциала  $E$  в табл. 1а.

Титрование проводите до получения двух-трех мало изменяющихся показаний прибора после добавления очередной порции титранта.

Таблица 1а - Результаты **ориентировочного** титрования для стандартизации рабочего раствора  $FeSO_4$  (соли Мора)

$V_{FeSO_4}, \text{ см}^3$	0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$E, \text{ В}$															
$\Delta E, \text{ В}$															
$\Delta V, \text{ см}^3$															
$\Delta E / \Delta V$	-														

4). По результатам ориентировочного титрования постройте интегральную кривую титрования в координатах « $E(B) - V(\text{см}^3)$ » (рис. 1) и определите объем титранта, приблизительно соответствующий конечной точке титрования (КТТ)  $V^{прибл}_{эк}(FeSO_4)$ .

5). Проведите **уточненное титрование** в области скачка титрования. Для этого тщательно промойте электроды и заново повторите п.п. 1 и 2. Затем к титруемому раствору добавьте из бюретки раствор соли Мора в объеме на  $1 \text{ см}^3$  меньше, чем  $V^{прибл}_{эк}(FeSO_4)$ . После достижения постоянного значения  $E$  продолжают титрование, добавляя титрант по  $0,2-0,5 \text{ см}^3$  до завершения скачка титрования. Результаты уточненного титрования внесите в табл. 1 б.

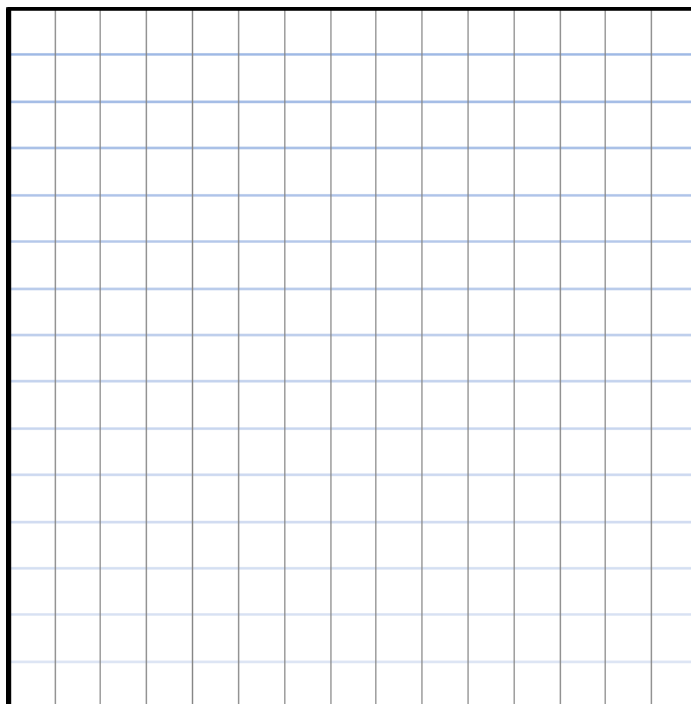


Рис. 1. Интегральная кривая титрования для стандартизации раствора  $FeSO_4$  (соли Мора)

$$V_{эк}^{прибл}(FeSO_4) \approx$$

Таблица 1б - Результаты **уточненного** титрования для стандартизации рабочего раствора  $FeSO_4$  (соли Мора)

$V_{FeSO_4},$ $cm^3$												
E, В												
$\Delta E, В$												
$\Delta V, cm^3$												
$\Delta E / \Delta V$	-											

б). По данным таблиц 1а и 1б постройте дифференциальную кривую титрования в координатах « $\Delta E / \Delta V - V$ » (рис. 2).

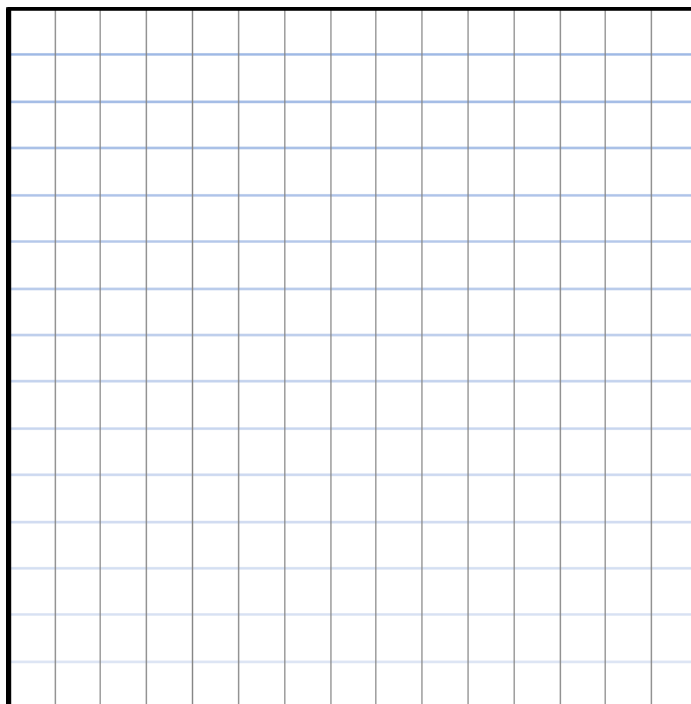


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования для стандартизации рабочего раствора  $FeSO_4$  (соли Мора)

$$\begin{aligned} \Delta E(1) &= E(1) - E(0), \\ \Delta E(2) &= E(2) - E(1), \\ \Delta E(3) &= E(3) - E(2) \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

7). По дифференциальной кривой титрования определите точку эквивалентности и эквивалентный объем раствора  $FeSO_4$  (соли Мора)  $V_{эк}(FeSO_4) =$

8). Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора  $FeSO_4$  (соли Мора) по закону эквивалентов для растворов

$$V(K_2Cr_2O_7) \cdot C_{эк}(K_2Cr_2O_7) = V_{эк}(FeSO_4) \cdot C_{эк}(FeSO_4);$$

$$C_{эк}(FeSO_4) = \frac{V_{ал}(K_2Cr_2O_7) \cdot C_{эк}(K_2Cr_2O_7)}{V_{эк}(FeSO_4)}, \text{ моль} \cdot \text{экв} / \text{дм}^3;$$

где  $C_{эк}(K_2Cr_2O_7)$  – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  моль-экв/дм<sup>3</sup>;

$V(K_2Cr_2O_7)$  – объем раствора  $K_2Cr_2O_7$ , взятый для титрования;

$V_{эк}(FeSO_4)$  - объем раствора  $FeSO_4$  (соли Мора), найденный по кривой титрования;

$$C_{эк}(FeSO_4) =$$

9) Рассчитайте титр раствора  $FeSO_4$  (соли Мора) по хрому по формуле

$$T_{FeSO_4/Cr} = \frac{C_{эк}(FeSO_4) \cdot M_{эк}(Cr)}{1000}, \text{ г} / \text{см}^3;$$

где  $M_{эк}(Cr) = A(Cr)/3$ ;

$A(\text{Cr})$  – атомная масса хрома, г/моль.

$$T_{\text{FeSO}_4/\text{Cr}} =$$

### 5.2.2. Определение содержания хрома в исследуемом растворе (контрольная задача)

1) К аликвоте исследуемого раствора (ИР) прилейте 20 см<sup>3</sup> 2М раствора серной кислоты, 1 см<sup>3</sup> нитрата серебра, 1 каплю смеси Рейнгардта (содержит ион марганца для индикации полноты окисления хрома (3) в хром (6)), затем 1 шпатель сухого персульфата аммония и 5 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты.

2) Полученный раствор нагрейте до появления малиновой окраски, затем прокипятите для разрушения избытка персульфата (отсутствия пузырьков кислорода на поверхности раствора).

3) Прибавьте 5 см<sup>3</sup> 5%-го раствора хлорида натрия и продолжите нагревание 2-3 мин до исчезновения розовой окраски.

4) Охладите раствор до комнатной температуры и разбавьте дистиллированной водой до необходимого уровня.

5) Проведите **ориентировочное титрование**, добавляя из бюретки раствор соли Мора по 1,0 см<sup>3</sup> и записывая значения потенциала  $E$  в табл. 3а.

Таблица 3а - Результаты **ориентировочного** титрования исследуемого раствора

V $\text{FeSO}_4$ , см <sup>3</sup>	0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
E, В															
$\Delta E$ , В															
$\Delta V$ , см <sup>3</sup>															
$\Delta E / \Delta V$	-														

6) По результатам ориентировочного титрования постройте интегральную кривую титрования в координатах « $E(B) - V(\text{см}^3)$ » (рис. 3) и определите объем титранта, приблизительно соответствующий конечной точке титрования (КТТ).

$$V^{\text{прибл}}_{\text{эк}}(\text{FeSO}_4) \approx$$

7) Проведите **уточненное титрование** в области скачка титрования. Для этого тщательно промойте электроды и заново повторите п.п. 1-4. Затем к титруемому раствору добавьте из бюретки раствор  $\text{FeSO}_4$  в объеме на 1 см<sup>3</sup> меньше, чем  $V^{\text{прибл}}_{\text{эк}}(\text{FeSO}_4)$ . После достижения постоянного значения  $E$  продолжают титрование, добавляя титрант по 0,2-0,5 см<sup>3</sup> до завершения скачка титрования. Результаты уточненного титрования внесите в табл. 3 б.

8)

Таблица 3б - Результаты **уточненного** титрования исследуемого раствора

V $\text{FeSO}_4$ , см <sup>3</sup>														
E, В														
$\Delta E$ , В														

Окончание таблицы 3б

$\Delta V,$ см <sup>3</sup>											
$\Delta E /$ $\Delta V$	-										

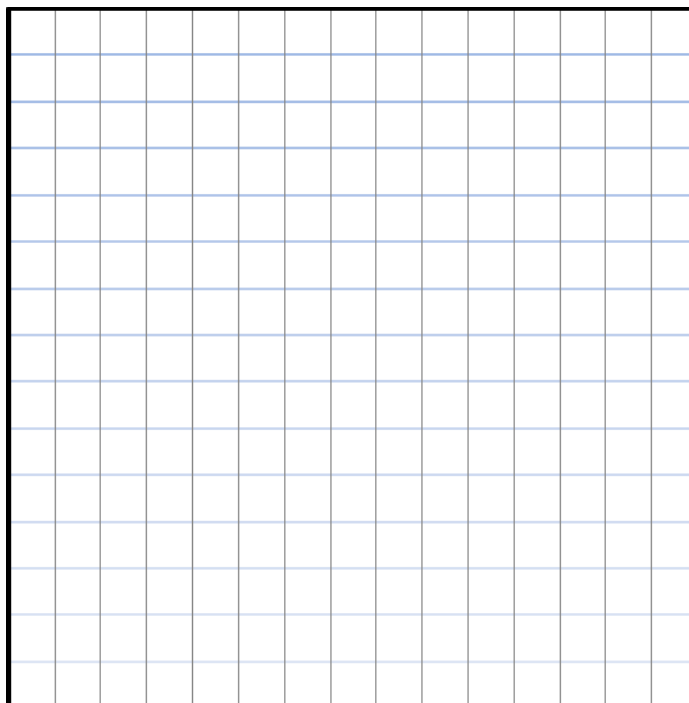


Рис.3. Интегральная кривая титрования исследуемого раствора стандартизованным раствором  $FeSO_4$  (соли Мора) ( $T_{FeSO_4/Cr} = \underline{\hspace{2cm}}$ )

9) По данным табл. 3а и 3б постройте дифференциальную кривую титрования в координатах « $\Delta E / \Delta V - V$ » (рис. 4).

10) По графику на рис. 4 найдите объем  $V_{эк}(FeSO_4)$ , израсходованный на титрование исследуемого раствора.

$$V_{эк}(FeSO_4) =$$

11) Рассчитайте содержание хрома в исследуемом растворе

$$m(Cr) = T(FeSO_4) / Cr \cdot V_{эк}(FeSO_4),$$

$$m(Cr) = \quad .$$

12) Рассчитайте относительную погрешность определения, %,

13)

$$\%_{ош} = \frac{|m - m_g|}{m_g} \cdot 100, \%$$

где  $m$  – масса хрома, найденная в опыте, г;

$m_g$  - масса хрома, которая содержалась в анализируемом растворе, г (выдается преподавателем).

$m_g =$  \_\_\_\_\_

$\%_{\text{ош}} =$

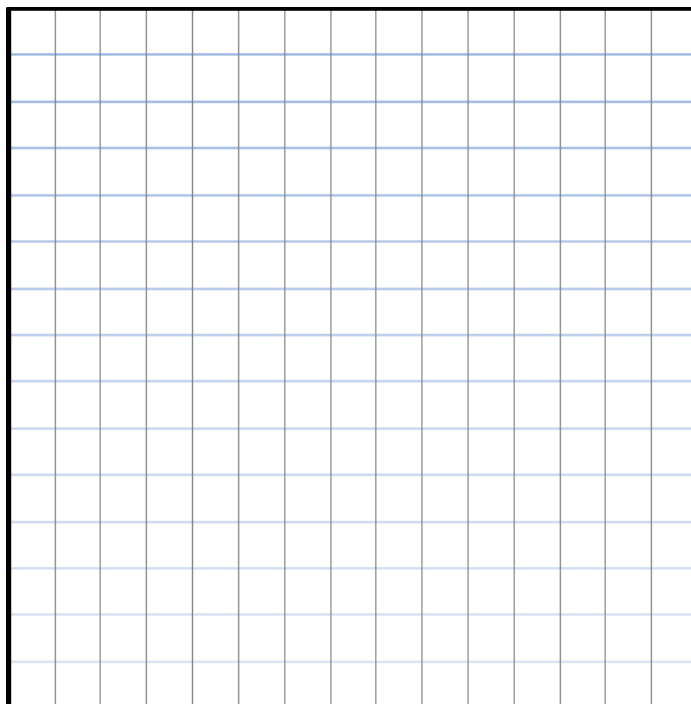


Рис. 4. Дифференциальная кривая титрования исследуемого раствора стандартизованным раствором  $FeSO_4$  (соли Мора) ( $T_{FeSO_4/Cr} =$  \_\_\_\_\_)

Вывод:

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Кислотно-основное титрование методом потенциометрии

Цель работы: экспериментальное определение содержания щелочей, карбонатов и гидрокарбонатов в растворах методом потенциометрического титрования.

*Оборудование:*

- установка для потенциометрического титрования;
- рН-метр,
- стеклянный индикаторный электрод;
- хлорсеребряный электрод сравнения;
- магнитная мешалка,
- стеклянные стаканчики, объемом  $50 \text{ см}^3$ ,
- мерная пипетка,
- фильтровальная бумага.

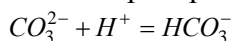
*Реактивы:*

- стандартный 0,1 Н раствор КОН ;

- рабочий раствор HCl;
- исследуемый раствор,
- буферные растворы для калибровки рН-метра.

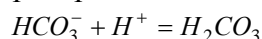
### 6.1. Общие сведения

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности, равными  $K_1 = 2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-8}$ . Поскольку отношение  $K_1 : K_2 = 10^4$ , то на кривой титрования карбонат-ионов кислотой наблюдается два отчетливых скачка титрования: первая точка эквивалентности - карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы



Значение рН соответствующее этой точке можно найти из уравнения  $pH = 1/2 \cdot [pK(H_2CO_3) + pK(HCO_3^-)] = 1/2 \cdot (6,4 + 10,3) = 8,35$ .

Вторая точка эквивалентности: гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту



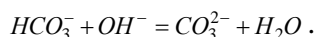
Значение рН соответствующее этой точке можно найти из уравнения

$$pH = 1/2 \cdot [pK(H_2CO_3) - \lg C(H_2CO_3)].$$

Для  $10^{-2}$  М растворов  $pH = 1/2 \cdot (6,4 + 2) = 4,2$ .

Данным методом можно определить содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов или карбонат-ионов и щелочи при совместном присутствии.

Наличие всех трех компонентов одновременно невозможно из-за реакции кислотно-основного взаимодействия



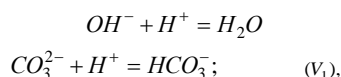
В зависимости от компонентов щелочности в растворе возможны следующие варианты титрования:

1. На кривой титрования один скачок:

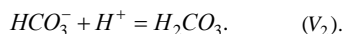
- начальное значение  $pH > 8,3$  – компонент щелочности  $OH^-$ ;
- начальное значение  $pH < 8,3$  – компонент щелочности  $HCO_3^-$ .

2. На кривой титрования два скачка:

первый скачок соответствует реакциям:



второй скачок – реакции



Соотношение между объемами  $V_1$  и  $V_2$  зависит от компонентов щелочности:

а) при  $V_1 = V_2$  в растворе присутствуют карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$ , титруемые ступенчато. Для расчета их содержания используют объем  $V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$ .

б) при  $V_1 > V_2$  в растворе присутствуют гидроксид- и карбонат-ионы. Для расчета содержания карбонатов используют объем  $2V_2$ , а для расчета содержания гидроксид-ионов (щелочи), используют объем  $(V_1 - V_2)$ .

в) при  $V_1 < V_2$  в растворе присутствуют гидрокарбонат- и карбонат-ионы.

Для расчета содержания карбонатов используют объем  $2V_1$ , а гидрокарбонатов - разность объемов  $V_2 - V_1$ .

Метод позволяет дифференцированно титровать смеси кислот или оснований, либо многоосновных кислот(оснований) с погрешностью до 0,1%, если отношение  $K_1 : K_2 \geq 10^4$ , при этом константа диссоциации слабой кислоты (основания) должна быть не ниже  $n \cdot 10^{-8}$ .

6.2. Стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты (титранта)

1. В стаканчик емкостью 50 см<sup>3</sup> отмерьте пипеткой аликвоту (10 см<sup>3</sup>) стандартного раствора гидроксида калия.

2. Опустите в стакан магнит мешалки и добавьте воду до половины стакана. Поместив стаканчик на столик с магнитной мешалкой, погрузите электроды в стаканчик, предварительно осушив их фильтровальной бумагой, и включите магнитную мешалку.

3. Вначале проведите **ориентировочное** титрование, добавляя из бюретки раствор хлороводородной кислоты по 1 см<sup>3</sup> и записывая значения рН в табл. 1а.

Таблица 1а - Результаты **ориентировочного** титрования для стандартизации рабочего раствора HCl

$V(HCl),$ см <sup>3</sup>	0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
рН															
$\Delta pH$	-														
$\Delta V, \text{ см}^3$	-														
$\frac{ \Delta pH }{\Delta V}$	-														

4. По результатам ориентировочного титрования постройте интегральную кривую титрования в координатах «рН – V(HCl)» (рис. 1) и определите объем титранта, приблизительно соответствующий конечной точке титрования (КТТ)

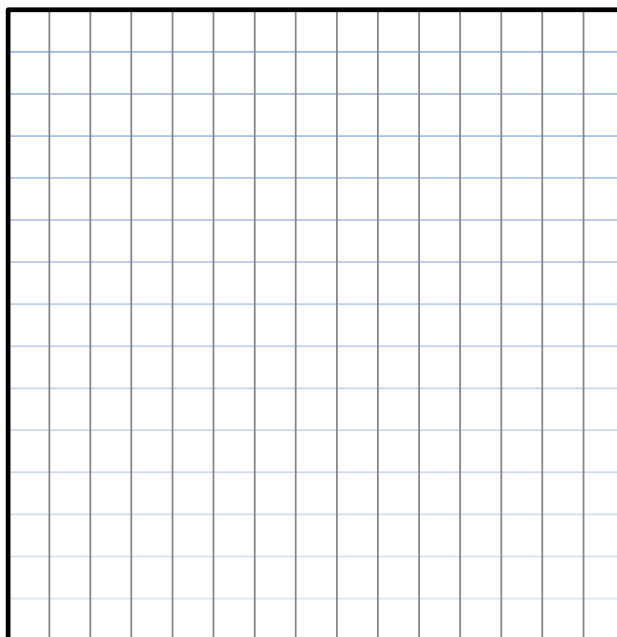


Рис. 1. Интегральная кривая титрования 0,1N раствора KOH ( $V_{ал} = 10 \text{ см}^3$ ) рабочим раствором HCl

$$V^{прибл}_{эк}(HCl) \approx$$

5. Проведите **уточненное титрование** в области скачка титрования. Для этого тщательно промойте электроды и заново повторите п.п. 1 и 2. Затем к титруемому раствору добавьте из бюретки раствор хлороводородной кислоты в объеме на  $1 \text{ см}^3$  меньше, чем  $V^{прибл}_{эк}(HCl)$ . После достижения постоянного значения pH продолжают титрование, добавляя титрант по  $0,2-0,5 \text{ см}^3$  до завершения скачка титрования. Результаты уточненного титрования внесите в табл. 1б.

Таблица 1б - Результаты **уточненного** титрования для стандартизации рабочего раствора HCl

$V(HCl), \text{ см}^3$								
pH								
$\Delta pH$	-							
$\Delta V, \text{ см}^3$	-							
$\Delta pH / \Delta V$	-							

6. По данным таблиц 1а и 1б постройте дифференциальную кривую титрования в координатах « $\Delta pH / \Delta V - V$ » (рис. 2).

$$\Delta pH(1) = pH(1) - pH(0), \Delta pH(2) = pH(2) - pH(1), \Delta pH(3) = pH(3) - pH(2) \text{ и т.д.}$$

7. По дифференциальной кривой титрования определите точку эквивалентности и эквивалентный объем хлороводородной кислоты

$$V_{эк}(HCl) =$$

8. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента хлороводородной кислоты и титры хлороводородной кислоты по KOH, по  $Na_2CO_3$ , по  $NaHCO_3$

$$C_{эк}(HCl) = C_{эк}(KOH) \cdot V(KOH) / V_{эк}(HCl) =$$

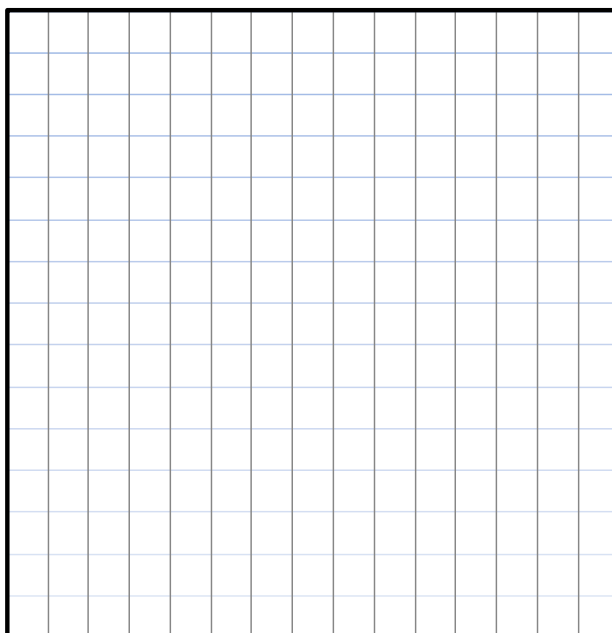


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования 0,1N раствора KOH ( $V_{ал} = 10 \text{ см}^3$ ) рабочим раствором HCl

6.3. *Определение содержания щелочей, карбонатов и гидрокарбонатов в растворах*

1. В исследуемый раствор добавьте дистиллированную воду до половины стакана, опустите магнит мешалки и, поместив стаканчик на столик магнитной мешалки, погрузите электроды в стаканчик, предварительно осушив их фильтровальной бумагой.

2. Включите магнитную мешалку и проведите **ориентировочное титрование**, добавляя из бюретки раствор хлороводородной кислоты по  $1 \text{ см}^3$ . По достижении первого скачка pH титруйте до получения второго скачка и затем до незначительного изменения pH. Результаты запишите табл. 3а.

Таблица 3а - Результаты **ориентировочного** титрования исследуемого раствора (ИР) стандартизованным раствором HCl

$V(\text{HCl}), \text{ см}^3$	0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pH															
$\Delta \text{pH}$	-														
$\Delta V, \text{ см}^3$	-														
$\frac{ \Delta \text{pH} }{\Delta V}$	-														

3. По результатам ориентировочного титрования постройте интегральную кривую титрования в координатах «pH – V(HCl)» (рис. 3) и определите объем (объемы) титранта, приблизительно соответствующий конечной точке (точкам) титрования (КТТ).

$$V_1^{\text{прибл}}_{\text{эк}}(\text{HCl}) \approx$$

$$V_2^{\text{прибл}}_{\text{эк}}(\text{HCl}) \approx$$

4. Проведите **уточненное титрование** в области скачка (скачков) титрования. Для этого тщательно промойте электроды и заново повторите п.1. Затем к титруемому раствору добавьте из бюретки раствор хлороводородной кислоты в объеме на  $1 \text{ см}^3$  меньше, чем  $V_1^{\text{прибл эк}}(\text{HCl})$ . После достижения постоянного значения рН продолжают титрование, добавляя титрант по  $0,2-0,5 \text{ см}^3$  до завершения скачка (скачков) титрования. Результаты уточненного титрования внесите в табл. 3б.

Таблица 3б - Результаты **уточненного** титрования исследуемого раствора (ИР) стандартизованным раствором HCl

$V(\text{HCl}), \text{ см}^3$													
рН													
$\Delta\text{pH}$													
$\Delta V, \text{ см}^3$													
$\Delta\text{pH}/\Delta V$													

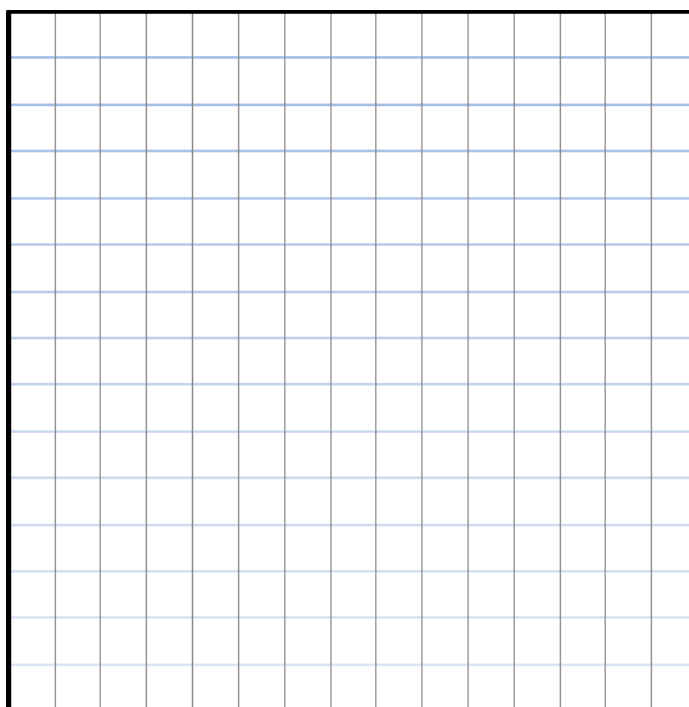


Рис. 3. Интегральная кривая титрования исследуемого раствора (ИР) стандартизованным раствором HCl

5. По данным таблиц 3а и 3б постройте дифференциальную кривую титрования в координатах « $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ » (рис. 4).

6. Определите эквивалентные объемы хлороводородной кислоты по первому скачку рН  $V_1 =$

и по второму скачку рН  $V_{\text{общ}} =$

$V_2 = V_{\text{общ}} - V_1 =$

## 6.4 Обработка экспериментальных данных

6.4.1. По виду кривой титрования определите, какие компоненты щелочности присутствуют в растворе (см. п. 6.1) и рассчитайте их количество:

а) только карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$  :

$$n_{\text{эк}}(CO_3^{2-}) = C_{\text{эк}}(HCl) \cdot V_{\text{общ}}(HCl) =$$

б) гидроксид-ионы  $OH^-$  и карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$  :

$$n_{\text{эк}}(OH^-) = C_{\text{эк}}(HCl) \cdot (V_1 - V_2) =$$

$$n_{\text{эк}}(CO_3^{2-}) = C_{\text{эк}}(HCl) \cdot 2 \cdot V_2 =$$

в) гидрокарбонат-ионы  $HCO_3^{2-}$  и карбонат-ионы  $CO_3^{2-}$  :

$$n_{\text{эк}}(HCO_3^-) = C_{\text{эк}}(HCl) \cdot (V_2 - V_1) =$$

$$n_{\text{эк}}(CO_3^{2-}) = C_{\text{эк}}(HCl) \cdot 2 \cdot V_1 =$$

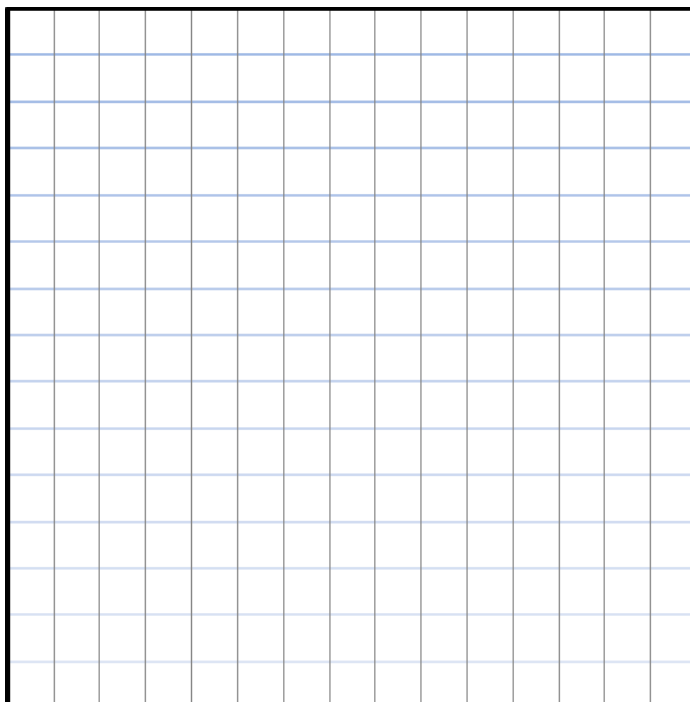


Рис. 4. Дифференциальная кривая титрования исследуемого раствора (ИР) стандартизованным раствором HCl

6.4.2. Определение относительной погрешности анализа, %

$$\sigma_1 \% = \frac{|n_{\text{эк}}^{\text{ист}} - n_{\text{эк}}^{\text{он}}|}{n_{\text{эк}}^{\text{ист}}} \cdot 100 =$$

$$n_{\text{эк}}^{\text{ист}} = \underline{\hspace{10em}}$$

(взять у преподавателя)

Вывод:

### 6.5. Контрольные вопросы (к лабораторным работам №№5-6)

1. Сущность потенциометрического метода анализа. Какое свойство системы измеряют в потенциометрических методах анализа?
2. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.
3. Почему измерение равновесного потенциала необходимо проводить при  $I=0$ ?
4. Что представляют собой электроды I и II рода? Приведите примеры этих электродов.

5. Какой электрод называют индикаторным и какой – электродом сравнения?
6. От концентрации каких ионов зависит потенциал хлорсеребряного электрода и каломельного электрода? Напишите для них уравнение Нернста.
7. В чем сущность потенциометрического определения рН раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения рН?
8. Стеклоанный электрод, его устройство, достоинства и недостатки. Электродная реакция.
9. Что из себя представляет водородный электрод? Напишите для него уравнение Нернста.
10. Каковы основные типы ионоселективных электродов? Как они устроены? Какие имеют характеристики?
11. Напишите уравнение зависимости потенциала Са-селективного электрода от активности ионов кальция.
12. Напишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекают полуреакции: а)  $Cd^{2+} + 2e^- = Cd^0$ ; б)  $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ .
13. Преимущества потенциометрического титрования по отношению к прямой потенциометрии.
14. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обуславливается выбор координат? Интегральная и дифференциальная кривые титрования карбоната натрия соляной кислотой.
15. От чего зависит величина скачка титрования в а) кислотно-основном; б) окислительно-восстановительном титровании?
16. Способы определения конечной точки титрования .
17. Какие компоненты определяют щелочность воды? Как они влияют на характер кривой титрования?
18. Определение хрома методом потенциометрии.

## РАЗДЕЛ II. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

### 1. Варианты Задач

#### 1.1. Задача 1 (потенциометрия)

Вычислить потенциал металлического электрода относительно электрода сравнения без учета и с учетом ионной силы раствора при следующих условиях (табл. 1).

Таблица 1

Вариант	Металл электрода	Объем электролита, см <sup>3</sup>	Растворенное вещество, m* (г) или n** (моль-эк)	t, °C	Электрод сравнения****	Потенциал электрода сравнения φ, В
1	2	3	4	5	6	7
1	Co	200	$CoCl_2$ , n=0,1	25	ХС (1Н НСl)	0,237
2	Fe	100	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , m=2,0	30	К (0,1Н КСl)	0,337
3	Cd	1000	$Cd(NO_3)_2$ , m=18,8	25	В	0
4	Ag	400	$AgNO_3$ , n=0,2	25	К (1Н КСl)	0,284
5	Al	200	$AlCl_3$ , m=2,7	30	НК	0,247
6	Ni	100	$NiCl_2$ , n=0,5	30	НК	0,247
7	Zn	500	$ZnSO_4$ , n= 0,1	18	К (0,1Н КСl)	0,337
1	2	3	4	5	6	7
8	Cu	1000	$CuSO_4$ , m=10,0	18	В	0
9	Cd	300	$CdCl_2$ , n=0,10	22	В	0
10	Pt	1000	$K_2Cr_2O_7$ m=9,7 $CrCl_3$ , m=5,0	18	К (0,1Н КСl)	0,337
11	Zn	500	$ZnSO_4$ , m=0,68	20	В	0
12	Pb	400	$Pb(NO_3)_2$ , n=0,03; $KI$ , n=0,03	30	НК	0,247
13	Cu	150	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ m=3,5	20	ХС (0,1Н КСl)	0,290
14	Pt	100	$FeCl_3$ , m=2,0 $FeCl_2$ n=0,05	25	К (1Н КСl)	0,284
15	Ni	250	$NiSO_4$ , m=3,0	22	НК	0,247

Окончание таблицы 1

Ва-ри-ан-т	Ме-эле-ктро-да	Объем электролита, см <sup>3</sup>	Растворенное вещество, m* (г) или n** (моль-эк)	t, °C	Электрод сравнения****	Потенциал электрода сравнения φ, В
1	2	3	4	5	6	7
16	Fe	200	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , n=0,3	25	ХС (1Н КСl)	0,237
17	Со	350	$CoSO_4$ , m=8,0	18	В	0
18	Ag	800	$AgNO_3$ , m=4,0	25	К (0,1Н КСl)	0,337
19	Al	280	$Al_2(SO_4)_3$ , m=4,5	23	ХС (0,1Н КСl)	0,290
20	Mn	300	$MnSO_4$ , n= 0,05	25	В	0

Примечание; \*- масса растворенного вещества, г; \*\*- количество растворенного вещества, моль-эк; \*\*\*\*- ХС - хлорсеребряный; К - каломельный; В - водородный; НК – насыщенный каломельный электроды сравнения.

### 1.2. Задача 2 (потенциометрия)

Вычислить значения рН раствора и концентрацию ионов водорода  $c(H^+)$  если потенциал индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения равен  $\Delta\phi$  при стандартной температуре (табл. 2).

Таблица 2

№ варианта	Электроды		$\Delta\phi, В$
	Индикаторный	Сравнения	
1	2	3	4
1	Хингидронный	Ртутно-сульфатный	0,565
2	Водородный	Каломельный (0,1Н КСl)	0,624
3	Хингидронный	Каломельный (1Н КСl)	0,154
4	Водородный	Хлор-серебряный (0,1Н КСl)	0,505
5	Хингидронный	Хлор-серебряный (1Н КСl)	0,248
6	Водородный	Ртутно-сульфатный	0,638
7	Хингидронный	Каломельный (насыщ.)	0,205
8	Водородный	Каломельный (насыщ.)	0,527
9	Хингидронный	Ртутно-сульфатный	0,400
10	Водородный	Каломельный (0,1Н КСl)	0,530

## Окончание таблицы 2

№ варианта	Электроды		$\Delta\varphi, В$
	Индикаторный	Сравнения	
1	2	3	4
11	Хингидронный	Каломельный (1Н КСl)	0,210
12	Водородный	Каломельный (насыщ.)	0,438
13	Хингидронный	Хлор-серебряный (0,1Н КСl)	0,230
14	Водородный	Хлор-серебряный (1Н КСl)	0,354
15	Хингидронный	Ртутно-сульфатный	0,654
16	Водородный	Ртутно-сульфатный	0,615
17	Хингидронный	Каломельный (0,1Н КСl)	0,495
18	Водородный	Каломельный (насыщ.)	0,315
19	Хингидронный	Хлор-серебряный (1Н КСl)	0,575
20	Водородный	Ртутно-сульфатный	0,611

Примечание: Потенциалы электродов: Ртутно-сульфатный 0,682 В; Хингидронный 0,704 В. Значения потенциалов других электродов – см. задачу 1.

**1.3 Задача 3 (рефрактометрия)**

Вычислите молярную рефракцию вещества В (...), если показатель преломления  $n=...$ , а плотность раствора  $\rho = ...$ , г/см<sup>3</sup> (табл. 3). Сравните найденную рефракцию с вычисленной по табличным значениям атомных рефракций (табл. 4).

Таблица 3

№ варианта	Вещество В	n	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	Пентан (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	1,3577	0,6262
2	Иодистый метил (CH <sub>3</sub> I)	1,5257	2,2790
3	Бромбензол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br)	1,5197	1,4950
4	Уксусная кислота (CH <sub>3</sub> COOH)	1,3698	1,0493
5	Пиридин (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	1,5056	0,9831
6	Сероуглерод (CS <sub>2</sub> )	1,6182	1,2631
7	Пропанол (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)	1,3832	0,8035
8	Нитробензол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	1,5455	1,2034
9	Нафталин (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )	1,4003	1,1680
10	Ацетон (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	1,3690	0,7910
11	Дибромэтан (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )	1,3229	1,5733

## Окончание таблицы 3

№ варианта	Вещество В	n	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
12	Анилин (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	1,5860	1,0220
13	Бромформ (CHBr <sub>3</sub> )	1,3103	1,5977
14	Фенол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	1,6050	1,4200
15	Декатриен (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	1,4635	0,8594
16	Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	1,3286	0,7920
17	Толуол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	1,4949	0,8670
18	Тетрахлорэтан (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	1,3591	1,6026
19	Вода	1,3330	1,0000
20	Этанол (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1,3600	0,7900

Таблица 4 - Атомные рефракции

Элемент	R	Элемент	R
Углерод	2,418	Хлор	5,967
Водород	1,100	Бром	8,865
Сера	8,5	Иод	13,900
Кислород		Азот	
в гидроксиле	1,525	- в первичных аминах	2,322
в карбониле	2,211	- во вторичных аминах	2,502
в эфирах	1,643		

**1.4. Задача 4 (фотометрия)**

Навеску пробы  $m_n$ , содержащую катион металла Me, растворили в подходящем растворителе. Получили раствор объёмом  $V_p$  (см<sup>3</sup>). Аликвоту полученного раствора  $V_{ал}$  (см<sup>3</sup>) перенесли в мерную колбу объёмом  $V_k$  (см<sup>3</sup>). При необходимости к одной из алиquot добавили известную массу определяемого металла  $m$  (Me) мг. В мерные колбы добавили необходимые реагенты для получения окрашенного соединения Me. Растворы в мерных колбах разбавили водой до метки и измерили оптические плотности полученных растворов  $A_x$  и (или)  $A_{x+ст}$ .

Воспользовавшись уравнением Б–Л–Б (см. формулу (1.2)), определить параметры, обозначенные «х» (табл. 5).

Таблица 5

Ва Ри ант	Ме	Навес- ка $m_{нав}, \Gamma$	$V_{p,3}$ $см^3$	$V_{к,3}$ $см^3$	$V_{ал,3}$ $см^3$	$m$ (Ме) ст., мг	$\epsilon$	$l,$ $см$	$M$ (Ме) в аликвоте, мг	$\omega$ Ме в про- бе, %	$A_x$	$A_{x+ст}$
1	Ti	0,2500	100	50	25	0,50	x	5	x	x	0,25	0,65
2	Cu	0,3500	250	25	10	-	4660	2	x	x	0,14	-
3	V	0,7468	250	50	20	3,00	-	-	x	x	0,25	0,53
4	Fe	0,6025	100	25	5	0,0764	-	-	x	x	0,29	0,34
5	Ni	x	100	50	5	-	3000	3	x	5	0,435	-
6	Ti	0,3200	50	25	10	0,20	-	-	-	x	0,14	0,26
7	Ni	-	-	100	10	0,0426	3000	9	x	-	x	0,32
8	V	0,6772	50	50	20	3,00	-	-	x	x	0,23	0,51
9	Zr	0,4010	200	25	10	-	38500	x	$8 \cdot 10^{-6}$	x	0,24	-
10	V	0,5000	50	50	20	3,00	-	-	x	x	0,20	0,48
11	Ti	0,2500	50	25	10	0,20	-	-	x	x	0,13	0,19
12	Cr	0,5000	50	25	10	2,00	-	-	x	x	0,15	0,36
13	Ni	x	100	50	5	-	3000	1	x	0,3	0,45	-
14	V	0,9580	50	50	20	3,0	-	-	x	x	0,28	0,56
15	Pb	0,2514	100	50	15	-	70000	5	$10^{-6}$	x	x	-
16	Al	x	50	50	10	-	700	x	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3	0,836	-
17	Mg	0,2000	50	50	20	-	x	3	$2 \cdot 10^{-3}$	x	0,60	-
18	Sb	0,5000	100	50	20	-	x	2,5	$3 \cdot 10^{-4}$	x	0,74	-
19	Ge	0,3000	50	25	10	-	10000	5	x	x	0,38	-
20	Cu	x	200	50	5	-	3500	1	x	10	0,27	-

### 1.5. Задача 5 (кондуктометрия, высокочастотное титрование)

**Задача 5.1.** Раствор вещества А титруют раствором вещества В. Составить уравнение химической реакции и, пользуясь таблицей подвижности ионов (табл. 6), определить вид кривой кондуктометрического титрования (табл. 7).

Таблица 6 - Подвижности катионов и анионов

Катион	Подвижность $\lambda^+_{\infty}, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Анион	Подвижность $\lambda^-_{\infty}, Ом^{-1} \cdot см^{-1}$
$H^+$	349,8	$OH^-$	198,3
$NH_4^+$	73,6	$Cl^-$	76,4

Окончание таблицы 6

Катион	Подвижность $\lambda^+_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Анион	Подвижность $\lambda^-_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5	$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,0
$\text{Ag}^+$	61,9	$\text{NO}_3^-$	71,5
$1/2\text{Cu}^{2+}$	56,6	$1/4\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110,5
$\text{K}^+$	73,5	$1/2\text{CrO}_4^{2-}$	85,0
$1/2\text{Pb}^{2+}$	70,0	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9
$1/3\text{Fe}^{3+}$	68,0	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	70
		$1/2\text{SO}_4^{2-}$	83,0

Таблица 7

Вариант	Вещество А	Вещество В	Вариант	Вещество А	Вещество В
1	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{HCl}$	5	$\text{FeCl}_3$	$\text{KOH}$
2	$\text{CaCl}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	6	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$
3	$\text{AgNO}_3$	$\text{KCl}$	7	$\text{NaCH}_3\text{COO}$	$\text{HNO}_3$
4	$\text{CuCl}_2$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	8	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$

**Задача 5.2.** При ВЧ-титровании  $V_1(\text{см}^3)$  раствора вещества А, концентрации  $c_1$  (плотность раствора  $\rho$ ), израсходовано  $V_2(\text{см}^3)$  раствора вещества В. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора В и его титр по веществу А (табл. 8).

Таблица 8

Вариант	$V_1, \text{см}^3$	А	$C_1$	$\rho, \text{г/см}^3$	$V_2, \text{см}^3$	В
9	50	$\text{HCH}_3\text{COO}$	1%	0,99	40	$\text{NaOH}$
10	50	$\text{NH}_4\text{OH}$	2%	0,99	20	$\text{H}_2\text{SO}_4$
11	100	$\text{FeCl}_3$	0,01M	-	20	$\text{KOH}$
12	100	$\text{CaCl}_2$	0,05M	-	30	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
13	25	$\text{H}_2\text{SO}_4$	4%	1,025	10	$\text{NaOH}$
14	50	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0,5%	1,0	16	$\text{KI}$
15	100	$\text{AgNO}_3$	0,02M	-	25	$\text{K}_2\text{CrO}_4$
16	50	$\text{NaHCO}_3$	0,001H	-	20	$\text{HCl}$

## 2. Примеры решения задач

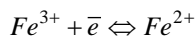
### 2.1. Потенциометрия

**Пример 1.** Вычислить потенциал индикаторного металлического электрода относительно электрода сравнения, имеющего потенциал  $\varphi_{э.ср.}$ , без учета и с учетом ионной силы раствора при следующих условиях (табл. 9).

Таблица 9

Электрод	Объем электролита, см <sup>3</sup>	Растворенное вещество, его масса или количество	$t, ^\circ C$	Электрод сравнения	$\varphi_{э.ср.}, В$
Pd	100	$FeSO_4 - 0,01 \text{ моль} - эк$ $Fe_2(SO_4)_3 - 0,3г$	22	Каломельный (0,1N KCl)	0,337

**Решение:** Потенциал Pd- электрода определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией (активностью) ее окисленной и восстановленной форм в растворе



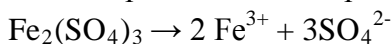
1. Определим величину потенциала данного электрода по уравнению Нернста без учета ионной силы раствора по формуле

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg \frac{C(Fe^{3+})}{C(Fe^{2+})}$$

Предварительно определим концентрации окисленной  $C(Fe^{3+})$  и восстановленной  $C(Fe^{2+})$  форм. Для окисленной формы

$$C(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{m(Fe_2(SO_4)_3)}{M(Fe_2(SO_4)_3) \cdot V_p} = \frac{0,3}{400 \cdot 0,1} = 0,0075 \text{ моль} / \text{дм}^3$$

Концентрацию ионов определим с учетом уравнения диссоциации молекулы



1 моль - 2 моль - 3 моль

0,0075 моль - 0,015 моль - 0,0225 моль,

следовательно,  $C(Fe^{3+}) = 0,015 \text{ моль} / \text{дм}^3$ ,  $C(SO_4^{2-}) = 0,0225 \text{ моль} / \text{дм}^3$ .

Для восстановленной формы

$$C(FeSO_4) = \frac{n_{эк} \cdot f_{эк}}{V_p} = \frac{0,01 \cdot \frac{1}{2}}{0,1} = 0,05 \text{ моль} / \text{дм}^3$$



1 моль - 1 моль - 1 моль

0,05 моль - 0,05 моль - 0,05 моль ,

следовательно,  $C(Fe^{2+}) = 0,05 \text{ моль} / \text{дм}^3$ ,  $C(SO_4^{2-}) = 0,05 \text{ моль} / \text{дм}^3$ .

Подставим полученные значения в уравнение Нернста и рассчитаем потенциал индикаторного электрода

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 295}{1 \cdot 96500} \lg \frac{0,015}{0,05} = 0,740 \text{ В.}$$

Потенциал каломельного электрода сравнения  $\varphi_{\text{э.ср.}} = 0,337 \text{ В.}$

Определим потенциал индикаторного Pd- электрода, который в данном гальваническом элементе будет являться катодом относительно электрода сравнения (анода):

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,740 - 0,337 = 0,403 \text{ В.}$$

2. Определим величину потенциала Pd - электрода по уравнению Нернста с учетом ионной силы раствора  $\mu$

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C(\text{Fe}^{3+}) \cdot 3^2 + C(\text{Fe}^{2+}) \cdot 2^2 + C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (0,015 \cdot 9 + 0,05 \cdot 4 + (0,0225 + 0,05) \cdot 4) = 0,635$$

Для расчета активностей окисленной и восстановленной форм железа в растворе определим значения их коэффициентов активностей в зависимости от ионной силы раствора. Если  $\mu < 0,05$ , то воспользуемся формулой Дебая и Хюккеля

$$-\lg f_a = 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}.$$

Для  $\mu > 0,05$  уравнение имеет более сложный вид, рассчитанные по нему значения  $f_a$  представлены в табл. 10.

Таблица 10 - Средние значения коэффициентов активностей ионов при различной ионной силе раствора

Ионная сила	Коэффициенты активности для $Z_i$			
	1	2	3	4
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

$f_a(\text{Fe}^{2+}) = 0,56$ ;  $f_a(\text{Fe}^{3+}) = 0,27$ , тогда

$a(\text{Fe}^{2+}) = C \cdot f_a(\text{Fe}^{2+}) = 0,05 \cdot 0,56 = 0,028 \text{ моль/дм}^3$ ,

$a(\text{Fe}^{3+}) = C \cdot f_a(\text{Fe}^{3+}) = 0,015 \cdot 0,27 = 0,00405 \text{ моль/дм}^3$ .

Определим величину потенциала Pd - электрода с учетом активностей ионов

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 295}{1 \cdot 96500} \lg \frac{0,00405}{0,028} = 0,720 \text{ В.}$$

Определим потенциал индикаторного Pd- электрода относительно электрода сравнения

$$\Delta\varphi_{\mu} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,720 - 0,337 = 0,383 \text{ В.}$$

Сделаем вывод о целесообразности учета ионной силы раствора при расчете разности потенциалов, для чего определим погрешность расчета

$$\omega_{\%} = \left| \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_{\mu}}{\Delta\varphi_{\mu}} \right| \cdot 100 = \left| \frac{0,403 - 0,383}{0,383} \right| \cdot 100 = 5,2\% ,$$

следовательно, для увеличения точности расчетов не следует пренебрегать значением ионной силы раствора.

**Пример 2.** Вычислить рН раствора и концентрацию ионов водорода  $\text{C}(\text{H}^+)$ , если потенциал индикаторного электрода по отношению к электроду сравнения равен  $\Delta\varphi$  (табл.11).

Таблица 11

Электроды		$\Delta\varphi$ , В
Индикаторный	Сравнения	
Хингидронный (ХГ)	Каломельный (насыщ.)(К)	0,301

**Решение:** Потенциал хингидронного электрода ( $\varphi_{\text{ХГ}}$ ) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или с рН уравнением

$$\varphi_{\text{ХГ}} = 0,704 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,704 - 0,058 \text{ рН}$$

ЭДС гальванического элемента определяется как разность потенциалов катода и анода

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Так как  $\Delta\varphi > 0$ , то в качестве катода принимаем электрод, потенциал которого более положительный, т.е. в данном случае это хингидронный электрод, тогда

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{ХГ}} - \varphi_{\text{к}}$$

Значение потенциала каломельного электрода указано в табл.1.

$$0,301 = \varphi_{\text{ХГ}} - 0,247, \text{ отсюда}$$

$$\varphi_{\text{ХГ}} = 0,301 + 0,247 = 0,548 \text{ В.}$$

Подставим полученное значение  $\varphi_{\text{ХГ}}$  в уравнение для потенциала хингидронного электрода

$$0,548 = 0,704 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,704 - 0,059 \text{ рН}$$

$$\text{рН} = \frac{0,704 - 0,548}{0,059} = 2,64$$

По определению  $\text{рН} = - \lg \text{C}_{\text{H}^+}$ , следовательно,

$$C(H^+) = 2,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

**Ответ:** pH= 2,64,  $C(H^+) = 2,29 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

## 2.2. Рефрактометрия

**Пример 3.** Вычислить молярную рефракцию четыреххлористого углерода CCl<sub>4</sub>, если показатель преломления  $n = 1,4603$ , а плотность  $\rho = 1,604$ . Сравните найденную рефракцию с вычисленной по табличным значениям атомных рефракций.

**Решение:** Вычисляем молярную рефракцию по формуле

$$R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

$$M_{CCl_4} = 12 + 4 \cdot 35,5 = 154 \text{ г/моль}.$$

Подставляя приведенные в задаче величины, получаем

$$\begin{aligned} R_{on} &= \frac{154}{1,604} \cdot \frac{(1,4603^2 - 1)}{(1,4603^2 + 2)} = \frac{154 \cdot (2,1325 - 1)}{1,604(2,1325 + 2)} = \\ &= \frac{154 \cdot 1,1325}{1,604 \cdot 4,1325} = 26,28 \end{aligned}$$

По табл. 4 находим рефракции для углерода  $R_C = 2,418$  и для хлора  $R_{Cl} = 5,967$ .

Таким образом, табличное значение молярной рефракции составит

$$R_T = R_C + 4R_{Cl} = 2,418 + 4 \cdot 5,967 = 26,29.$$

Рассчитаем погрешность измерения

$$\%_{ош} = \frac{R_{on} - R_T}{R_T} \cdot 100 = \frac{|26,28 - 26,29|}{26,29} \cdot 100 = 0,04\%.$$

Сходимость результатов удовлетворительная.

## 2.3. Фотометрия

**Пример 4.** Навеску пробы  $m_n$ , содержащую катион металла, растворили в подходящем растворителе. Получили раствор объемом  $V_p$  (см<sup>3</sup>). Аликвоту полученного раствора  $V_{ал}$  (см<sup>3</sup>) перенесли в мерную колбу объемом  $V_k$  (см<sup>3</sup>). При необходимости к одной из алиquot добавили известную массу определяемого металла  $m$  (Me) мг. В мерные колбы добавили необходимые реагенты для получения окрашенного соединения Me.

Растворы в мерных колбах разбавили водой до метки и измерили оптические плотности полученных растворов  $A_x$  или  $A_{x+ст}$ . Воспользовавшись уравнением Б-Л-Б (см. формулу (2)), определить параметры, обозначенные X (табл. 12).

Таблица 12

№ колбы	Me	$m_n$ , г	$V_p$ , см <sup>3</sup>	$V_k$ , см <sup>3</sup>	$V_{ал}$ , см <sup>3</sup>	$m$ Me <sub>ст.</sub> , мг	$\epsilon$	$l$ , см	$m(\text{Me})$ в аликвоте, мг	$\omega_{\text{Me}}$ в пробе, %	$A_x$	$A_{x+ст}$
X1	Hf	0,2500	250	50	10	-	11500	3	x	x	0,14	-
X2	Hf	0,3500	250	25	10	0,15	-	-	x	x	0,28	0,65

**X1 Решение.** 1) Определим концентрацию гафния в фотометрируемом растворе ( или в колбе объемом  $V_k$ ) по формуле

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,14}{11500 \cdot 3} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

2) Определим массу гафния в колбе объемом  $V_k$  (или в аликвоте, перенесенной в колбу объемом  $V_k$ )

$$m(Hf)_{ал} = C \cdot M(Hf) \cdot V_k = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 178,5 \cdot 0,05 = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

3) Определим массу гафния в пробе

$$m(Hf)_{пр} = \frac{m(Hf)_{ал} \cdot V_p}{V_{ал}} = \frac{3,57 \cdot 10^{-5} \cdot 0,25}{0,01} = 8,92 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

4) Определим содержание гафния в пробе

$$\omega(Hf)_{пр} = \frac{m(Hf)_{пр}}{m_n} \cdot 100 = \frac{8,92 \cdot 10^{-4}}{0,2500} \cdot 100 = 0,35\%$$

**Ответ:**  $m(Hf)$  в аликвоте  $3,57 \cdot 10^{-2}$  мг, содержание гафния в пробе 0,35%.

**X2 Решение.** В данном случае для определения массы гафния использовали метод добавок. Поэтому для определения концентрации гафния в фотометрируемом растворе (или в колбе объемом  $V_k$ ) воспользуемся формулой

$$C_x = C_{см} \frac{A_x}{A_{x+см} - A_x} \quad (\text{или } m_x = m_{см} \frac{A_x}{A_{x+см} - A_x})$$

1) Найдем концентрацию гафния, добавленного со стандартным раствором в колбе объемом  $V_k$

$$C_{см} = \frac{0,15}{25} = 0,006 \text{ мг} / \text{см}^3.$$

2) Найдем  $C_x$

$$C_x = 0,006 \frac{0,28}{0,65 - 0,28} = 0,0045 \text{ мг} / \text{см}^3.$$

3) Масса гафния в аликвоте составит

$$m(Hf)_{ал} = C_x \cdot V_k = 0,0045 \cdot 25 = 0,1125 \text{ мг}.$$

4) Определим массу гафния в пробе

$$m(Hf)_{пр} = \frac{m(Hf)_{ал} \cdot V_p}{V_{ал}} = \frac{0,1125 \cdot 0,25}{0,01} = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

5) Определим содержание гафния в пробе:

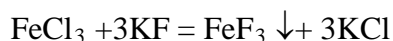
$$\omega(Hf)_{пр} = \frac{m(Hf)_{пр}}{m_n} \cdot 100 = \frac{2,81 \cdot 10^{-3}}{0,2500} \cdot 100 = 1,12\%.$$

**Ответ:**  $m(Hf)$  в аликвоте 0,112 мг, содержание гафния в пробе 1,12%.

## 2.4. Кондуктометрия

**Пример 5.** Раствор вещества  $FeCl_3$  титруют раствором  $KF$ . Составьте уравнение химической реакции и, пользуясь значениями подвижностей ионов (табл. 6), определите вид кривой кондуктометрического титрования.

**Решение:** При титровании протекает следующая химическая реакция



По табл. 6 находим значения подвижностей ионов (при температуре 25 °С), (См·м<sup>2</sup>)/моль

$$\lambda (1/2 \text{Fe}^{3+}) = 68.0 \cdot 10^{-4}, \quad \lambda (\text{Cl}^-) = 76.4 \cdot 10^{-4},$$
$$\lambda (\text{K}^+) = 73.5 \cdot 10^{-4}, \quad \lambda (\text{F}^-) = 55.4 \cdot 10^{-4}.$$

Количество хлорид-ионов в растворе не меняется. До точки эквивалентности катионы  $\text{Fe}^{3+}$  замещаются на более подвижные катионы  $\text{K}^+$ , следовательно, наблюдаем плавный рост электропроводности. После точки эквивалентности в растворе дополнительно появляются ионы  $\text{F}^-$ , что приводит к более резкому подъёму кривой титрования. Таким образом, кривая титрования будет иметь следующий вид (рис.).

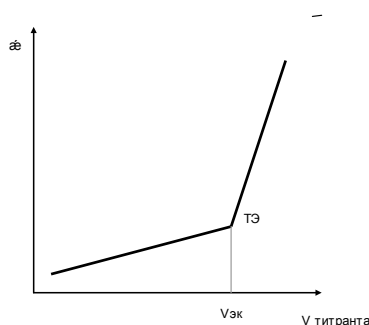


Рис. Вид кривой титрования

## 2.5. Контрольные вопросы

1. Основные этапы и источники погрешностей в химическом анализе.
2. Спектральные и оптические методы анализа.
3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.
4. Атомно-эмиссионный спектральный анализ.
5. Аппаратура и методы измерения, применяемые в фотометрическом анализе.
6. Люминесцентный анализ.
7. Рентгеноспектральные методы анализа.
8. Масс-спектрометрические методы анализа.
9. Колебательная спектроскопия.
10. Рентгенофлуоресцентный анализ.
11. Потенциометрия и потенциометрическое титрование.
12. Потенциометрический анализ с использованием ионоселективных электродов.
13. Вольтамперметрические методы в аналитической химии
14. Практическое применение классической вольтамперметрии и полярографии.
15. Специальные вольтамперметрические и полярографические методы анализа.
16. Электролиз и кулонометрия.
17. Газовая хроматография.
18. Теоретические основы хроматографии. Жидкостная хроматография.

19. Жидкостная адсорбционная хроматография. Тонкослойная хроматография.
20. Высокоэффективная жидкостная хроматография.
21. Анализ загрязнений воздуха методом хроматографии.
22. Кинетические методы анализа.
23. Абсорбционная спектроскопия.
24. Экстракция.
25. Обзор оптических методов анализа.
26. Обзор электрохимических методов анализа.
27. Вольтамперометрия.
28. Термометрическое титрование.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Золотов Ю.А. [и др.]. Основы аналитической химии: учебник для вузов. В 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2004. Т. 2: Методы анализа. - 361 с.
2. Белюстин А.А. [и др.]. Аналитическая химия: учебник. В 3 т. / под ред. Л.Н. Москвина. - М.: ИЦ «Академия», 2008. Т. 1: Методы идентификации и определения веществ. - 576 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.- М.: Дрофа, 2004.
4. Харитонов Ю.А. Аналитика: В 2 кн. М.: Высшая школа, 2003.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2 томах. Учебник. М.: Техносфера, 2003.
6. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Учебное пособие в 2-х книгах М: Химия, 1990.
7. Практикум по физико-химическим методам анализа/ Под ред. О.М. Петрухина. М.:Химия, 1987.
8. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. Учебник. М: Высшая школа, 1995
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. ч. 1,2. М.: Мир, 1979.

Учебное текстовое электронное издание

**Крылова Светлана Александровна  
Костина Зинаида Ивановна  
Понурко Ирина Витальевна**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ  
МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции  
0,72 Мб  
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2014 год  
ФГБОУ ВПО «МГТУ»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра физической химии и химической технологии  
Центр электронных образовательных ресурсов и  
дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru