



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

Е.С. Махоткина
М.В. Шубина

**МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ.
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ**

Задачник

Магнитогорск
2018

Рецензенты:

кандидат технических наук,
начальник металлургического отдела
АО «Магнитогорский Гипромез»
А.А. Старушко

кандидат химических наук,
доцент кафедры химии,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»
Е.В. Тарасюк

Махоткина Е.С., Шубина М.В.

Методы контроля и анализа веществ. Аналитический контроль [Электронный ресурс] : задачник / Елена Станиславовна Махоткина, Марианна Вячеславовна Шубина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,41 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. – 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.

Задачник составлен в соответствии с ФГОС ВО и рабочими программами по дисциплинам «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических и металлургических специальностей высших учебных заведений. Содержит введение, содержание дисциплины и четыре раздела с задачами: гравиметрический анализ, титриметрический анализ, электрогравиметрический и потенциометрический анализы. В каждом разделе приводится краткое теоретическое введение и даны примеры решения задач.

Задачник предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по образовательным программам (ОП) ФГОС ВО по направлениям 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 18.03.01 «Химическая технология», 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 22.03.02 «Металлургия».

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	5
РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	8
1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	9
1.1. Фактор пересчета (аналитический множитель)	9
1.2. Расчет навески анализируемого вещества	10
1.3. Вычисление результата гравиметрического анализа	11
1.4. Задачи для самостоятельного решения №1 - 40.....	12
2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	13
2.1. Способы выражения концентрации растворов	14
2.2. Расчёт результатов анализа	16
2.3. Кислотно-основное титрование	18
2.4. Задачи для самостоятельного решения № 41 - 80.....	24
2.5. Окислительно-восстановительное титрование	27
2.6. Задачи для самостоятельного решения № 81 - 120.....	34
3. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	37
3.1. Примеры решения задач	42
3.2. Задачи для самостоятельного решения № 121 - 141.....	43
4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	45
4.1. Примеры решения задач	54
4.2. Задачи для самостоятельного решения № 142 - 164.....	60
ПРИЛОЖЕНИЯ	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	64

ВВЕДЕНИЕ

Процесс совершенствования высшего образования немыслим без использования активных форм самостоятельной работы, требующих творческого подхода.

Для оценки творческого усвоения предмета существует важный критерий – умение решать задачи. Промежуточный контроль знаний студентов, экзаменационные билеты, домашние задания по пройденным темам всегда включают решения расчётных задач.

При изучении методов контроля и анализа веществ много времени уделяется не только изучению теоретического материала, но и изучению различных методов вычислений. Научиться проводить вычисления возможно только благодаря самостоятельной работе. Предлагаемый практикум, содержащий учебные задачи, окажется полезным в совершенствовании и углублении знаний в области количественного анализа. Задачи сборника направлены на развитие логического мышления и использования эвристических методов.

Задачи сгруппированы по определённым разделам, приведены примеры решения основных типов задач, даны краткие теоретические основы различных методов анализа. Однако предполагается, что студент будет пользоваться соответствующими учебниками, сборниками лекций и т.п., т.к. при решении определённой задачи необходимо чётко представлять сущность метода анализа, понимать значения терминов и величин.

Решение задач позволит закрепить навыки проведения простейших химических и физико-химических расчётов, умение пользоваться соответствующей учебной, технической и справочной литературой, а также позволит применить полученные знания для решения технологических задач. Умение проводить расчёты, анализировать результаты неоспоримо для понимания организации контроля качества сырья, промежуточных и готовых продуктов, выбора метода анализа, организации химико-аналитического контроля на предприятии в целом.

Содержание дисциплины, приведённое в задачнике, позволит выбрать теоретический материал (учебники), необходимый для глубокого и детального изучения методов анализа и контроля.

Рекомендации для студентов – заочников позволят правильно организовать процесс обучения и оформления домашней работы по дисциплинам «Методы контроля и анализа веществ», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Познакомиться с организацией самостоятельной работы обучающимся поможет СМК – О – ПВД-112-14 ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова».

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Количественный анализ.

Методы количественного анализа. Подготовка пробы к анализу. Отбор пробы. Химические, физические и физико-химические методы аналитического контроля. Аналитические методы основанные на: 1) реакциях в растворах; 2) избирательном поглощении, 3) испускании излучения. Электрохимические методы: электрогравиметрический, вольтамперометрический, кулонометрический, потенциометрический, кондуктометрический анализ. Хроматографические методы анализа.

Фиксирование точки эквивалентности в методах количественного анализа. Требования к стандартным веществам. Понятие о стандартных и стандартизованных (рабочих) растворах. Методы титрования. Основные требования к расчетам количеств определяемых веществ. Математическая обработка результатов аналитических определений. Точность и воспроизводимость анализа.

1.1. Гравиметрический анализ.

Сущность гравиметрического анализа, область его применения. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам определяемого вещества. Расчет величины навески. Расчет количества осадителя. Условия осаждения потенциальных и аморфных осадков. Фильтрование. Соосаждение. Промывание осадков. Высушивание и прокаливание осадков. Расчет объема промываемой жидкости. Обработка результатов анализа.

1.2. Титриметрический анализ.

Принцип титриметрического анализа. Классификация титриметрических методов. Способы выполнения: прямое, обратное титрование, титрование заместителя. Требования к реакциям в титриметрическом анализе. Кривые титрования. Точка эквивалентности и точка конца титрования. Расчеты. Как вычислить титр раствора, если известна его нормальная концентрация? Титр по определяемому веществу

Кислотно-основное титрование

Сущность кислотно-основного титрования. Индикаторы. Кривые титрования, выбор индикатора. Приготовление рабочих растворов. Область применения. Определение кислоты, щелочи и соды кислотно-основным титрованием

Окислительно-восстановительное титрование

Реакции окисления-восстановления. Окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Перманганатометрия и иодометрия. Области применения этих методов. Индикаторы. Кривые титрования. Приготовление растворов и определение железа (2) перманганатометрическим титрованием.

1.3. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа, их достоинства и недостатки.

Абсорбционная спектроскопия

Сущность и достоинства метода. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность. Молярный коэффициент поглощения.

Фотометрический анализ

Сущность метода. Точность определения фотометрическим методом. Зависимость относительной погрешности определения концентрации от значений оптической плотности. Электронные спектры поглощения. Выбор оптимальной (рабочей) длины волны для измерения светопоглощения раствора. Характеристики спектра поглощения. Способы определения концентрации вещества в практике фотометрических измерений: метод градуированного графика, метод добавок. Достоинства и недостатки каждого из них. Абсорбционный спектрофотометрический анализ в ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн. Спектры поглощения, их характеристики. Основные узлы приборов спектроскопии. Классификация приборов для измерения светопоглощения. Причины систематических погрешностей. Дифференциальный метод спектрофотометрического анализа, его достоинства.

Электрохимические методы анализа

Особенности, достоинства, недостатки. Равновесный электродный потенциал.

Потенциометрический анализ

Измерение потенциала индикаторного электрода, зависящего от концентрации определяемого вещества. Уравнение Нернста. Типы индикаторных электродов. Электроды сравнения. Хлорсеребряный электрод. Определение концентрации в прямой потенциометрии и в потенциометрическом титровании. Достоинства, область применения потенциометрического анализа. Потенциометрическое титрование. Основные типы реакций, используемых в потенциометрическом титровании. Индикаторные электроды, в кислотно-основном и окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании. Кривые ботенциометрииического титрования.

Основы кондуктометрического метода анализа и области применения

Удельная и эквивалентная электропроводимость. Влияние природы электролита и растворителя, температуры на электропроводимость. Подвижность ионов. Зависимость электропроводимости растворов от концентрации определяемых веществ, используемая в кондуктометрическом методе анализа. Кривые кондуктометрического титрования в координатах электропроводность – объем титранта.

Высокочастотное титрование (ВЧТ)

Особенности, область применения. Достоинства ВЧТ. Определение бария методом высокочастотного титрования титровании.

Электрогравиметрический метод анализа

Законы Фарадея. Электрохимический эквивалент вещества. Выход по току. Требования к осадкам, выделяемым на электроде. Условия получения крупнокристаллических губчатых осадков. Влияние силы и плотности тока на качество осадка. Электродная поляризация: химическая, концентрационная, электрохимическая (перенапряжение). Способы уменьшения поляризации. Напряжение разложения. ЭДС поляризации. Процессы на аноде и катоде при электролизе водных растворов сульфата калия, сульфата меди, хлорида меди.

Атомная спектроскопия

Основные типы атомизаторов. Абсолютная чувствительность спектральных линий. Резонансные линии. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА). Общая характеристика метода. Классификация методов АЭСА. Качественный спектральный анализ. Количественный спектральный анализ. Гомологическая пара линий. Способы измерения интенсивности линий. Спектральная аппаратура. Основы фотографического АЭСА. Источники возбуждения спектров. Атомизаторы. Физико-химические помехи и основные приемы их устранения. Метрологические характеристики и аналитические возможности АЭСА. Факторы, определяющие точность АЭСА. Его достоинства и недостатки. Область применения АЭСА. Общая характеристика пламенной эмиссионной спектроскопии (спектрофотометрии пламени) и область применения. Особенности пламенной фотометрии. Процессы в пламени. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, его основы, метрологические характеристики, достоинства и недостатки.

РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа студентов состоит из следующих видов:

- подготовка тем теоретического курса по учебникам и учебным пособиям;
- выполнение домашних контрольных работ;
- подготовка к лабораторным занятиям;
- подготовка к зачету и экзамену.

Изучение материала рекомендуется начать с ознакомления с темами курса и содержанием каждой из них. Для лучшего усвоения материала необходимо составлять конспект, содержащий основные понятия и определения, формулировки законов, основные формулы, уравнения реакций. Для проверки и закрепления материала, необходимо его изучение сопровождать выполнением упражнений и решением задач.

Студенты-заочники выполняют контрольную работу, состоящую из задач, номера которых указаны в конце задачника согласно номеру варианта.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена в отдельной тетради; для замечаний рецензента необходимо оставлять поля; номера и условия задач переписываются в том порядке, в каком они указаны в задании.

Ответы на вопросы, не требующие вычислений, должны быть мотивированы и иллюстрированы уравнениями реакций.

Решение расчетных задач должно включать уравнения реакций, расчетные выражения (формулы) в общем виде и пояснения к ним.

В конце работы следует дать список использованной литературы.

Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, необходимо сделать исправления в конце тетради в соответствии с замечаниями рецензента.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.

К зачету по дисциплине допускаются студенты - заочники, получившие зачет по лабораторному практикуму (необходимо предъявить лабораторную тетрадь с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом практикума), а также выполнившие домашнее контрольное задание и прошедшие по нему собеседование.

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гравиметрический анализ - метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

Гравиметрический анализ применяют для определения очень многих металлов, неметаллов, составных частей сплавов, руд, силикатов, органических веществ и т.д.

Достоинства метода: высокая точность (0,1- 0,2 %), отсутствие эталонов. Недостатки: длительность анализа, невысокая селективность (необходимость предварительного разделения).

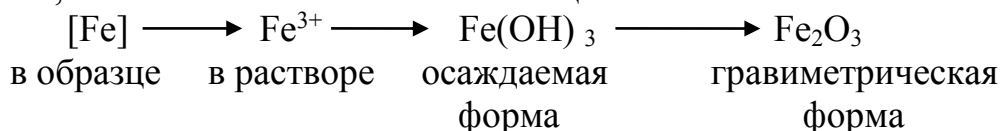
При гравиметрическом определении чаще всего используется *метод осаждения*. В ходе анализа проводят следующие операции: 1) отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу; 2) взятие навески; 3) растворение навески; 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения); 5) фильтрование; 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания); 7) высушивание и прокаливание осадка; 8) взвешивание в виде соединения строго определенного состава (гравиметрическая форма); 9) вычисление результатов анализа.

Успешное выполнение определения требует владения теоретическими основами метода и техникой отдельных операций.

1.1. Фактор пересчета (аналитический множитель)

В практике химических лабораторий обычно пользуются методиками, в которых приведены готовые формулы для расчета результатов анализа. В эти формулы входит постоянный множитель, называемый *фактором пересчета F*, который служит для вычисления содержания какого-либо компонента в анализируемой пробе, если известна масса гравиметрической формы этого компонента.

Гравиметрической (весовой) формой называют соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа. Например, осадок гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в результате прокаливании полностью переходит в оксид железа (III) Fe_2O_3 . Последний и называют гравиметрической формой, и именно ее взвешивают в конце анализа.



В общем случае фактор пересчета F вычисляют по формуле:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)}$$

где $M(A)$ и $M(B)$ – молярные массы определяемого компонента A и его гравиметрической формы B ; x и y – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей общего элемента в числителе и знаменателе было одинаковым.

Например, при определении содержания железа в массе осадка Fe_2O_3 , фактор пересчета определяется следующим образом:

$$F = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,6922} = 0,6995$$

В данном случае $x = 2$, $y = 1$, поскольку одна молекула содержит два атома железа. Таким образом, число молей железа в числителе и знаменателе одинаково (равно 2).

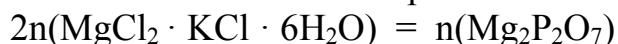
1.2. Расчет навески анализируемого вещества

Навеской называют небольшое количество (обычно 0,1 - 1,0 г) образца анализируемого вещества, которое взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г и далее количественно подвергают всем аналитическим операциям. Выбор величины навески анализируемого вещества определяется массой осадка, наиболее удобной в работе. Аналитической практикой установлено, что оптимальная масса кристаллических осадков составляет примерно 0,5 г, а объемистых аморфных осадков – 0,1 ÷ 0,3 г.

Пример 1.2.1

Какую навеску карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) надо взять для анализа, чтобы получить 0,12 г прокаленного осадка $Mg_2P_2O_7$? Известно, что карналлит содержит по массе 20% прочих примесей.

Решение: стехиометрическое соотношение компонентов составляет:



n – число моль,

или: $(2 \cdot M)$ г $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ соответствуют M г $Mg_2P_2O_7$
 x г $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ — 0,12 г $Mg_2P_2O_7$

Молярные массы:

$$\begin{aligned} M(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O) &= 277,85 \text{ г/моль,} \\ M(Mg_2P_2O_7) &= 222,57 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Необходимая для анализа масса карналлита без примесей составляет:

$$x = \frac{0,12 \cdot 2 \cdot 277,85}{222,57} = 0,30 \text{ г}$$

С учетом процентного содержания примесей, рассчитаем искомую навеску карналлита:

100 г навески содержит (100–20) г карналлита
 x г навески — 0,3 г карналлита

$$x = \frac{0,3 \cdot 100}{80} = 0,37 \text{ г}$$

Эту же задачу можно решить, используя фактор пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$F = \frac{2M (\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{M (\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 277,85}{222,57} = 2,49$$

Умножив фактор пересчета на массу гравиметрической формы $m_{\text{гр}}$, получаем массу карналлита:

$$M = F \cdot m_{\text{гр}} = 2,49 \cdot 0,12 = 0,3 \text{ г.}$$

С учетом содержания примесей, масса навески карналлита составит:

$$m_{\text{н}} = \frac{0,3 \cdot 100}{80} = 0,37 \text{ г}$$

1.3. Вычисление результата гравиметрического анализа

Задача гравиметрического анализа обычно состоит в определении содержания искомого элемента (вещества), которое вычисляют на основании масс навески и гравиметрической (весовой) формы.

Пример 1.3.1

Рассчитайте массовую долю карбонатов кальция и магния в известняке, если навеска его 0,9866г. В результате анализа получено 0,3755г CaO и 0,4105г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение: вычислим фактор пересчета CaO на CaCO_3 :

$$F = \frac{M (\text{CaCO}_3)}{M (\text{CaO})} = \frac{100,09}{56,08} = 1,78$$

Найдем массу CaCO_3 в навеске известняка:

$$m(\text{CaCO}_3) = F \cdot m(\text{CaO}) = 1,78 \cdot 0,3755 = 0,67 \text{ г.}$$

Массовая доля CaCO_3 :

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 0,67 \cdot 100 / 0,9866 = 67,91\%.$$

Аналогично вычислим массовую долю MgCO_3 .

Фактор пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на MgCO_3 :

$$F = \frac{2M (\text{MgCO}_3)}{M (\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 84,03}{222,57} = 0,75$$

Масса MgCO_3 в навеске:

$$m (\text{MgCO}_3) = F \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,75 \cdot 0,4105 = 0,31 \text{ г.}$$

Массовая доля MgCO_3 равна:

$$\omega (\text{MgCO}_3) = 0,31 \cdot 100 / 0,9866 = 31,42\%.$$

1.4. Задачи для самостоятельного решения №1 - 40

Задачи 1 - 20

Какую навеску анализируемого вещества В ... с массовой долей компонента А ..., равной $\omega(A)$..., необходимо взять для гравиметрического анализа, чтобы масса весовой формы осадка х ... была равна $m(x)$...?

Данные к задачам 1-20

Задачи	Вещество В	Компонент А	Массовая доля, $\omega(A)$, %	Весовая форма	Масса весовой формы $m(x)$, г
1	Сплав	Ag	85,5	AgCl	0,30
2	Сплав	Mg	94,5	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	0,50
3	Na_2SO_4 (техн.)	Na_2SO_4	92	$BaSO_4$	0,50
4	Минерал	Si	32	SiO_2	0,20
5	Образец	$(BiO)_2CO_3$	26	BiOCl	0,05
6	Пигмент	Cr_2O_3	21	$BaCrO_4$	0,10
7	Стеарат хрома (техн.)	Cr	10,5	$BaCrO_4$	0,30
8	Сплав	Mg	0,6	$Mg_2P_2O_7$	0,10
9	Известняк	$CaCO_3$	74	CaO	0,10
10	Образец	$MgCO_3$	40,5	$MgNH_4PO_4$	0,30
11	$BaCl_2$ (техн.)	Ba	56,2	$BaSO_4$	0,40
12	$Al_2(SO_4)_3$ (техн.)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	94,8	Al_2O_3	0,20
13	Руда	Cu	25	$Cu_2(SCN)_2$	0,40
14	Сплав	Cd	56,1	CdS	0,30
15	Чугун	S	0,9	$BaSO_4$	0,20
16	Соль Мора	$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	100	Fe_2O_3	0,15
17	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	100	Fe_2O_3	0,20
18	Сплав	Pb	20,5	$PbSO_4$	0,60
19	Железная руда	Fe	87	Fe_2O_3	0,10
20	$Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	100	CaO	0,30

Задачи 21 - 40

При анализе вещества В... взяли навеску массой $m(B) = \dots$. После соответствующей обработки был получен осадок, весовая форма которого Х ... имела массу $m(X) = \dots$. Вычислите массовую долю вещества У ... в анализируемом образце...

Данные к задачам 21- 40

Задачи	Вещество В	Масса навески $m(B)$, г	Весовая форма осадка, х	Масса осадка $m(x)$, г	Определяемое вещество, Y
21	чугун	3,0000	SiO_2	0,1244	Si
22	сталь	2,0046	WO_3	0,1942	W
23	соль Мора	0,9215	Fe_2O_3	0,1804	$FeSO_4$
24	чугун	10,0000	$BaSO_4$	0,3072	S
25	смесь солей хрома	0,3026	$BaCrO_4$	0,2216	Cr
26	технический препарат	0,5117	$Mg_2P_2O_7$	0,0183	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
27	изделие из серебра	0,2000	$AgCl$	0,2393	Ag
28	пестицид	9,7500	TlI	0,1860	Tl_2SO_4
29	пирит	0,2119	Fe_2O_3	0,1021	Fe
30	доломит	1,0000	CaO	0,3515	$CaCO_3$
31	сплав	4,3700	$Mg_2P_2O_7$	0,1323	Mg
32	сплав	0,5000	$PbMoO_4$	0,3566	Pb
33	удобрение	0,4328	$Mg_2P_2O_7$	0,1823	P_2O_5
34	дюралюмин	0,5000	Al_2O_3	0,8937	Al
35	латунь	0,6000	$CuHg(SCN)_4$	3,1880	Cu
36	магнитный железняк	0,6000	Fe_2O_3	0,4326	Fe_3O_4
37	баббит	0,2000	Sb_2S_3	0,0915	Sb
38	препарат	0,3528	$Mg_2P_2O_7$	0,4326	$MnCO_3$
39	сплав	0,5000	$AlPO_4$	0,1288	Al
40	дюралюмин	1,0000	Mn_3O_4	0,0050	Mn

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, необходимого для взаимодействия с определяемым компонентом в растворе. Содержание определяемого компонента находят по количеству израсходованного на реакцию с ним реагента. Раствор с точно известной концентрацией реагента (титрант) постепенно добавляют к раствору определяемого вещества, контролируя объем вводимого титранта.

Титрование – процесс постепенного приливания раствора реагента – титранта – к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда количества эквивалентов реагирующих веществ равны.

По способу проведения титрования различают методы:

- **п р я м о г о** титрования, когда анализируемый раствор титруют стандартным раствором титранта;

о б р а т н о г о титрования (титрования **о с т а т к а**), основанного на титровании избытка раствора реагента после окончания реакции его с определяемым веществом;

- **з а м е щ е н и я** или титрования **з а м е с т и т е л я**, основанный на титровании раствора вещества, образовавшегося при реакции определяемого вещества с реагентом.

При проведении параллельных титрований возможны два варианта:

-титрование равных порций раствора - аликвот, отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анализируемого вещества – метод **п и п е т и р о в а н и я**;

- титрование растворов, полученных при растворении навесок анализируемого вещества в небольших объемах растворителя - метод **о т д е л ь н ы х** **н а в е с о к**.

В зависимости от типа применяемой реакции различают методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного, комплексометрического титрования.

2.1. Способы выражения концентрации растворов

Концентрация - величина, выражающая относительное содержание данного компонента в растворе.

Массовая доля (ω) растворенного вещества (В) показывает, какую часть от данной массы раствора m_p составляет масса растворенного вещества m_B :

$$\omega = \frac{m_B}{m_p}$$

Массовая доля выражается в долях единицы или в процентах. В количественном анализе $\omega(B)$, выражаемая в процентах, характеризует содержание компонента в твердом веществе или в растворе

$$\omega = \frac{m_B}{m_p} \cdot 100$$

Молярная концентрация C_B - отношение количества $n(B)$ растворенного вещества В к объему его раствора V_p , размерность - моль/л.

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_p}$$

где M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

Молярная концентрация показывает количество вещества (В) в единице объема.

Численные значения C_B , выраженные в моль/л и в ммоль/мл равны.

Растворы с молярной концентрацией атомов, молекул, ионов называются молярными.

Форма записи для раствора с концентрацией соляной кислоты 0,1 моль/л: $C_{\text{HCl}} = 0,1$ моль/л; 0,1М раствор HCl; 0,1М HCl, где М – молярный.

Растворы с *молярной концентрацией эквивалентов* $C_{\text{эк(В)}}$ - вещества В называются нормальными.

$$C_{\text{эк(В)}} = \frac{n_{\text{эк(В)}}}{V_p} = \frac{m_B}{M_{\text{эк(В)}} \cdot V_p}$$

где $n_{\text{эк(В)}}$ - количество эквивалентов вещества В, моль-экв.;

$M_{\text{эк(В)}}$ – молярная масса эквивалента вещества В, г/моль-экв.

Связь между молярной концентрацией и нормальностью раствора выражается формулой: $C_{(B)} = C_{\text{эк(В)}} \cdot f$, где f – фактор эквивалентности (см. далее).

Титр раствора $T_{(B)}$ - отношение массы m_B растворенного вещества В к объему его раствора V_p , размерность - г/мл.

$$T_{(B)} = \frac{m_{(B)}}{V_p} = \frac{C_{\text{эк(В)}} \cdot M_{\text{эк(В)}}}{1000}$$

Титр рабочего раствора В по определяемому веществу А - $T_{B/A}$ – отношение массы m_A определяемого вещества А к эквивалентному объему V_p рабочего раствора вещества В – титранта, размерность - г/мл.

$$T_{B/A} = \frac{m_{(A)}}{V_{p(\text{эк})}} = \frac{C_{\text{эк(В)}} \cdot M_{\text{эк(А)}}}{1000}$$

Титр по определяемому веществу показывает, какая масса определяемого вещества А реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества В – титранта.

Массу $m_{(A)}$ определяемого вещества А рассчитывают по объему раствора вещества В – титранта, пошедшему на титрование и:

а) по $T_{B/A}$

$$m_{(A)} = T_{B/A} \cdot V_{p(B)}$$

б) по T_B

$$m_A = T_B \cdot M_{\text{эк(А)}} / M_{\text{эк(В)}}$$

Например, титр раствора соляной кислоты по гидроксиду натрия $T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,002453$ г/мл показывает, что 0,002453 г гидроксида натрия реагирует с 1 мл раствора соляной кислоты.

Пример 2.1.1

Вычислите объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3 % и плотностью 1,05 г/мл, необходимый для приготовления 40 мл 0,35 н раствора.

Решение:

1. Масса серной кислоты в 40 мл 0,35Н раствора:

$$m_K = C_{\text{эк(К)}} \cdot M_{\text{эк(К)}} \cdot V_p = 0,35 \cdot 98/2 \cdot 0,04 = 0,686 \text{ г.}$$

2. Объем 9,3 % раствора серной кислоты, в котором содержится 0,686 г H_2SO_4 :

$$V_{9,3\%} = 0,686 \cdot 100 / 9,3 \cdot 1,05 = 7,02 \text{ мл}$$

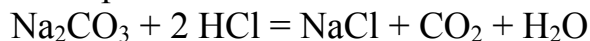
Пример 2.1.2.

Раствор карбоната натрия титруют раствором соляной кислоты с титром 0,00365 г/мл. Вычислите титр кислоты по карбонату натрия.

Решение:

$$T_{HCl/Na_2CO_3} = \frac{C_{эк(HCl)} \cdot M_{эк(Na_2CO_3)}}{1000}$$

По уравнению реакции



фактор эквивалентности $f_{Na_2CO_3} = 1/2$ и

$$M_{эк(Na_2CO_3)} = M_{Na_2CO_3} \cdot f = 106 \cdot 1/2 = 53 \text{ г/моль}$$

Концентрация кислоты:

$$C_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{M_{HCl}} = \frac{0,00365 \cdot 1000}{36,5} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Титр соляной кислоты по карбонату натрия:

$$T_{HCl/Na_2CO_3} = \frac{0,1 \cdot 53}{1000} = 0,0053 \text{ г/моль}$$

2.2. Расчёт результатов анализа

В точке эквивалентности (т.э.) количество эквивалентов определяемого вещества А равно количеству эквивалентов титранта В

$$n_{эк(A)} = n_{эк(B)}$$

Нормальность раствора вещества А – $C_{эк(A)}$ - показывает количество молей эквивалентов вещества А в одном литре его раствора. Тогда 1 мл этого раствора содержит $C_{эк(A)} / 1000$ моль эквивалентов вещества А. Отмеренный объем – $V_{(A)}$, мл - раствора вещества А содержит $C_{эк(A)} \cdot V_{(A)}$ ммоль эквивалентов вещества А. Таким образом:

$$n_{эк(A)} = C_{эк(A)} \cdot V_{(A)}$$

Если при титровании затратили $V_{(B)}$ мл рабочего раствора (титранта) с нормальностью $c_{эк(B)}$, то количество израсходованных ммоль эквивалентов титранта равно

$$C_{эк(B)} \cdot V_{(B)} = n_{эк(B)}$$

В точке эквивалентности:

$$C_{эк(A)} \cdot V_{(A)} = c_{эк(B)} \cdot V_{(B)}$$

Наиболее рациональный способ расчета результатов анализа – вычисление количества эквивалентов определяемого вещества $n_{эк(A)}$, связанного с массой вещества, формулой:

$$m_{(A)} = n_{эк(A)} \cdot M_{эк(A)}$$

При прямом титровании:

- в методе отдельных навесок найденное количество эквивалентов титранта умножают на молярную массу эквивалентов определяемого вещества:

$$m_{(A)} = \frac{C_{\text{эк(В)}} \cdot V_{(B)} \cdot M_{\text{эк(А)}}}{1000}$$

- в методе пипетирования масса определяемого вещества:

$$m_{(A)} = C_{\text{эк(В)}} \cdot V_{(B)} \cdot M_{\text{эк(А)}} \cdot \frac{V_K}{V_A} \cdot 1000$$

где $C_{\text{эк(В)}}$ – нормальность раствора титранта, моль- экв/л;

$V_{(B)}$ – объем раствора титранта, мл;

$M_{\text{эк(А)}}$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

V_K – объем мерной колбы, в которой растворена навеска, мл;

$V_{(A)}$ – объем аликвотной части раствора определяемого вещества, мл.

Массовая доля определяемого вещества А в процентах:

$$\omega = \frac{m_{(A)}}{d} \cdot 100$$

где d – навеска анализируемой пробы вещества, г.

Пример 2.2.1.

Рассчитайте массу хлорида натрия в пробе, если на её титрование израсходовано 19,56мл рабочего раствора нитрата серебра с $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,00568$ г/мл. Вычислите концентрацию титранта.

Решение:

$T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$ означает, что 0,00568 г хлорида натрия реагирует с 1 мл раствора нитрата серебра, а масса хлорида натрия, прореагировавшая с 19,56 мл раствора нитрата серебра равна

$$m_{\text{NaCl}} = T_{(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})} \cdot V_p = 0,00568 \cdot 19,56 = 0,1112 \text{ г}$$

Концентрация титранта:

$$C_{(\text{AgNO}_3)} = \frac{T_{(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})} \cdot 1000}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{0,00568 \cdot 1000}{58,5} = 0,0972 \text{ моль/л}$$

Пример 2.2.2. На титрование раствора, полученного при растворении технического образца буры массой 0,2298 г, израсходовали 10,60 мл 0,1060 н раствора соляной кислоты. Вычислите массовую долю тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ в процентах в образце буры.

Решение:

1. На титрование израсходовано количество кислоты:

$$n_{(\text{HCl})} = C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} = 0,1060 \cdot 10,60 = 1,124 \text{ ммоль} = 0,001124 \text{ моль}$$

2. По правилу эквивалентности количество эквивалентов оттитрованной буры равно количеству эквивалентов кислоты, израсходованной на титрование:

$$n_{\text{эк}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = n_{(\text{HCl})}$$

3. Масса буры в образце:

$$m_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = n_{\text{эк}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} \cdot M_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = 0,001124 \cdot 381,37 = 0,428 \text{ г}$$

4. Массовая доля $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ в образце:

$$\omega_{(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)} = \frac{m_{(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}}{m_{обр.}} \cdot 100 = \frac{0,2143}{0,2298} \cdot 100 = 93,24\%$$

Пример 2.2.3.

Вычислите массу гидроксида бария, если после растворения его в мерной колбе емкостью 250 мл и разбавления водой до метки, на титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 22,40 мл 0,09884 н раствора соляной кислоты.

Решение:

1. Нормальность полученного раствора гидроксида бария:

$$C_{эк(Ba(OH)_2)} = \frac{C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{V_{(Ba(OH)_2)}} = \frac{0,09884 \cdot 22,40}{20,00} = 0,1108 \text{ моль} - \text{экв/л}$$

Масса гидроксида бария в объеме мерной колбы по формуле:

$$m_{Ba(OH)_2} = C_{эк(HCl)} \cdot V_{HCl} \cdot M_{эк(Ba(OH)_2)} \cdot \frac{V_K}{V_A} \cdot 1000 = 0,09884 \cdot 22,40 \cdot 85,66 \cdot \frac{250}{20} \cdot 1000 = 2,373 \text{ г}$$

Кривые титрования

• Кривые титрования - графическое изображение зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества или титранта, от объема титранта или степени (доли) оттитрованности.

Степень оттитрованности f - отношение количества добавленного титранта (n_T) к исходному количеству титруемого вещества (n_0)

$$f = n_T / n_0 = (C_T \cdot V_T) / (C_0 \cdot V_0)$$

где C_0 и C_T - нормальные концентрации, моль экв/л, титруемого вещества и титранта соответственно;

V_0 - исходный объем титруемого вещества, мл;

V_T - добавленный объем титранта, мл.

При $C_0 = C_T$ $f = V_T / V_0$

Поскольку $C_0 \cdot V_0 = C_T \cdot V_{TЭ}$, то $f = V_T / V_{TЭ}$

Степень оттитрованности f выражают в единицах или в процентах.

До начала титрования $f = 0$, до точки эквивалентности (т.э) $f < 1$ (< 100), за точкой эквивалентности $f > 1$ ($f > 100\%$), в точке эквивалентности $f = 1$ (100%).

2.3. Кислотно-основное титрование

В этом методе количественного анализа определяют содержание кислот, оснований и солей, имеющих кислую или щелочную реакцию раствора. Титранты – растворы сильных кислот и оснований.

Вычисление молярных масс эквивалентов в методе кислотно-основного титрования

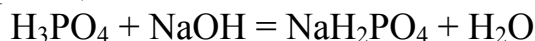
Молярная масса эквивалентов вещества В – $M_{\text{ЭК}}(\text{В})$ – масса одного моля эквивалентов вещества В, равная произведению молярной массы вещества В на его фактор эквивалентности $f(\text{В})$:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{В}) = M(\text{В}) \cdot f(\text{В})$$

Фактор эквивалентности вещества В – $f(\text{В})$ – число, показывающее какая доля реальной частицы вещества В эквивалентна одному иону водорода в данной реакции.

Для вычисления молярной массы эквивалентов соединения, участвующего в кислотно-основной реакции, рассчитывают, какая масса данного вещества соответствует одному молю атомов водорода.

Например, в реакции



фактор эквивалентности H_3PO_4 равен 1, так как одному молю атомов водорода соответствует один моль фосфорной кислоты.

$$M_{\text{ЭК}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \cdot 1 = 98 \text{ г/моль}$$



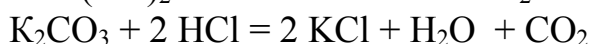
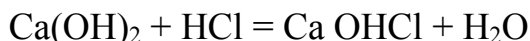
фактор эквивалентности кислоты $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$, потому что два атома водорода кислоты замещаются на атомы натрия:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Фактор эквивалентности NaOH в обеих реакциях равен 1, так как с ионом водорода реагирует одна гидроксогруппа.

$$f(\text{NaOH}) = 1, f(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1/2$$

В реакциях:



$$f(\text{Ca}(\text{OH})_2) = f(\text{HCl}) = f(\text{CaOHCl}) = f(\text{KCl}) = 1, f(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$$

Вычисление pH при титровании

В процессе кислотно-основного титрования в водных растворах изменяется концентрация ионов водорода или водородный показатель pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Вычисление pH раствора в различные моменты титрования необходимо для выбора индикатора и для определения ошибок титрования из-за несовпадения момента изменения окраски индикатора с точкой эквивалентности.

При титровании **сильной кислоты сильным основанием** (щелочью) реакция сводится к взаимодействию:



До начала титрования концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты, т.е. $[\text{H}^+] = C_{\text{к}}$.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к}}$$

До точки эквивалентности концентрация ионов водорода равна концентрации оставшейся в растворе кислоты, которую вычисляют по формуле

$$[H^+] = C_k (1 - f)$$

С учетом изменения объема раствора в процессе титрования

$$[H^+] = \frac{C_k \cdot (1 - f) \cdot V_k}{V_k + V_{щ}}$$

где $[H^+]$ - молярная концентрация ионов водорода в растворе оставшейся кислоте, моль/л;

C_k - концентрация кислоты, моль/л;

f - степень оттитрованности, вычисляемая по формуле

$$f = C_{щ} \cdot V_{щ} / C_k \cdot V_k$$

где $V_{щ}$ - объем раствора щелочи, добавленного к кислоте в данный момент титрования, мл;

V_k - исходный объем раствора кислоты, мл.

$C_{щ}$ - концентрация щелочи, моль/л

При равных концентрациях кислоты (C_k) и щелочи ($C_{щ}$) степень оттитрованности рассчитывают по формуле

$$f = V_{щ} / V_k = V_{щ} / V_{ТЭ}$$

$$pH = - \lg [H^+]$$

В точке эквивалентности количество молей эквивалентов кислоты ($n_{эк}$) и щелочи ($n_{щ}$) равны, поэтому:

$$[H^+] = [H^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

pH раствора при этом определяется только константой реакции титрования и равна $pH = - 1/2 pK_w = - 1/2 \cdot \lg 10^{-14} = 7$

где pK_w - ионное произведение воды.

После точки эквивалентности $n_k < n_{щ}$, в растворе избыток щелочи, концентрация ионов водорода вычисляется по формуле

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_{щ} \cdot (f - 1)}$$

$C_{щ}$ - нормальность щелочи, моль экв/л.

С учетом изменения объема в процессе титрования:

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_{щ} \cdot (f - 1)} \cdot \frac{V_k}{(V_k + V_{щ})}$$

Пример 2.3.1

Вычислите pH раствора, если к 50,00 мл 0,1М раствора соляной кислоты добавлено: а) 25,00 мл; б) 52,08 мл; в) 53 мл 0,096 М раствора гидроксида калия.

Решение:

а) степень оттитрованности $f = C_{щ} V_{щ} / C_k V_k = 0,096 \cdot 25 / 0,1 \cdot 50 = 0,48 < 1$, следовательно, концентрацию ионов водорода рассчитываем по формуле до точки эквивалентности:

$$[H^+] = 0,1 (1 - 0,48) 50 / (50 + 25) = 0,035 \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = (0,1 \cdot 50 - 0,095 \cdot 25) / 75 = 0,035 \text{ моль/л}$$

$$pH = - \lg [H^+] = - \lg 0,035 = 1,56$$

б) степень оттитрованности $f = 0,096 \cdot 52,08 / (0,1 \cdot 50) = 1,0$ - точка эквивалентности и концентрация ионов водорода 10^{-7} моль/л, тогда:

$$pH = 7$$

в) степень оттитрованности $f = 0,096 \cdot 53 / 0,1 \cdot 50 = 1,02 > 1$ - после точки эквивалентности и концентрация ионов водорода равна:

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,096 \cdot (1,02 - 1)} \cdot \frac{50}{(50 + 53)} = 2,528 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Водородный показатель равен:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2,528 \cdot 10^{-12} = 11,6$$

При титровании слабой кислоты НА сильным основанием по реакции



Константа равновесия ее равна:

$$K_c = [A^-] / [HA] \cdot [OH^-] = K_d(HA) / K_w$$

где $K_d(HA)$ - константа диссоциации кислоты.

В начале титрования концентрации ионов водорода в растворе слабой кислоты вычисляется по формуле

$$[H^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K}$$

где K_K - константа диссоциации кислоты

При добавлении щелочи в растворе образуется буферная смесь из неоттитрованной кислоты и ее соли.

До точки эквивалентности (буферный раствор) концентрацию ионов водорода вчисляют по формуле

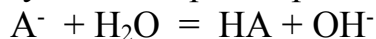
$$[H^+] = \frac{K_K \cdot (1 - f)}{f}$$

где f - степень оттитрованности вычисляют по соответствующим формулам.

С учетом разбавления

$$[H^+] = \frac{K_K \cdot (1 - f) \cdot V_K}{V_K + V_{щ}}$$

В точке эквивалентности pH раствора определяется концентрацией гидроксид-ионов, полученных при гидролизе соли по аниону A^-



Концентрация гидроксид-ионов с учетом разбавления равна

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_K \cdot V_K}{K_K \cdot (V_K + V_{щ})}}$$

Без учета изменения объема раствора при титровании

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_K}{K_K}}$$

При $C_K = C_{щ}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_K}{2K_K}}$$

$$[H^+] = K_w / [OH^-]$$

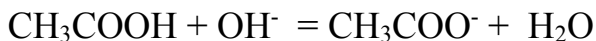
После точки эквивалентности рН раствора определяется избытком введенного сильного основания.

Пример 2.3.2

К 100 мл 0,1 М уксусной кислоты ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) добавлено: а) 99,50 мл, б) 100,00 мл, и в) 100,50 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Вычислите рН раствора в каждом случае.

Решение:

Для реакции:



а) степень оттитрованности по формуле:

$$f = 99,5 / 100 = 0,995 < 1 \text{ - до ТЭ}$$

Концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,995) \cdot 100}{0,995 \cdot (100 + 99,5)} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 4,41 \cdot 10^{-8} = 7,36.$$

б) степень оттитрованности:

$$f = 100 / 100 = 1 \text{ - точка эквивалентности}$$

Добавлено эквивалентное количество щелочи. Концентрация гидроксид-ионов с учетом разбавления по равна

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 100}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 200}} = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,34 \cdot 10^{-6}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

рН в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = -\lg 1,87 \cdot 10^{-9} = 8,72$$

в) степень оттитрованности $f = 100,5/100 = 1,005 > 1$ - после точки эквивалентности;

Введен избыток сильного основания, концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 100}{0,1 \cdot (1,005 - 1) \cdot (100 + 100,5)} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль / л}$$

рН раствора равен:

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-11} = 11,0.$$

До точки эквивалентности $f < 1$ при добавлении кислоты образуется буферная смесь из слабого основания и его соли.

Концентрацию ионов водорода определяют по формуле:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w \cdot f}{K_{\text{осн}} \cdot (1 - f)}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

где $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ - ионное произведение воды

$K_{\text{осн}}$ - константа диссоциации основания;

$C_{\text{осн}}$ - молярная концентрация основания, моль/л;

f - степень оттитрованности, вычисляемая по формуле:

$$f = C_K \cdot V_K / C_{\text{осн}} \cdot V_{\text{осн}}$$

В точке эквивалентности $f = 1$ концентрацию ионов водорода вычисляют с учетом гидролиза полученной соли по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Me^+]}{K_{осн}}}$$

Концентрация катионов соли $[Me^+]$ равна количеству добавленного основания

$$[Me^+] = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{V_{осн} + V_K}$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

После точки эквивалентности концентрация ионов водорода равна избытку добавленной кислоты с учетом разбавления и вычисляется по формуле:

$$[H^+] = \frac{C_K \cdot (f - 1) \cdot V_{K(ТЭ)}}{V_K + V_{осн}}$$

где $V_{K(ТЭ)}$ - объем кислоты, добавленный в момент эквивалентности вычисляют по формуле

$$V_{K(ТЭ)} = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{C_K}$$

Пример 2.3.3

К 20,55 мл 0,1 М раствора аммиака добавлено:

а) 20,50 мл, б) 20,86 мл, в) 21,00 мл 0,0985 М раствора соляной кислоты. Вычислите pH растворов в каждом случае.

Решение:

Для реакции $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$

а) степень оттитрованности равна:

$$f = 0,0985 \cdot 20,50 / 0,1 \cdot 20,55 = 0,98 < 1 \quad \text{— до точки эквивалентности}$$

Концентрация ионов водорода:

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,98}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,98)} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg 2,8 \cdot 10^{-8} = 7,55$$

б) степень оттитрованности $f = 0,0985 \cdot 20,86 / 0,1 \cdot 20,55 = 1$ — точка эквивалентности.

Концентрация ионов водорода по формуле равна:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,05}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

Концентрация катионов соли равна:

$$[Me^{n+}] = \frac{0,1 \cdot 20,55}{20,55 + 20,86} = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$pH = -\lg 5,35 \cdot 10^{-6} = 5,27$$

в) степень оттитрованности:

$f = 0,0985 \cdot 21 / 0,1 - 20,55 = 1,007 > 1$ - после точки эквивалентности.
Объем кислоты, добавленный в момент эквивалентности:

$$V_{K(TЭ)} = \frac{0,1 \cdot 20,55}{0,0985} = 20,84 \text{ мл}$$

Концентрация ионов водорода по формуле равна:

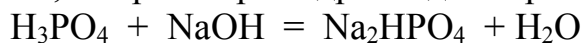
$$[H^+] = \frac{0,0985 \cdot (1,0007 - 1) \cdot 20,84}{20,55 + 21} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,46 \cdot 10^{-4} = 3,46$$

2.4. Задачи для самостоятельного решения № 41 - 80

41. Вычислите массовую долю индифферентных примесей в образце технической азотной кислоты, если навеска ее 1,0000 г оттитрована 25,00 мл раствора гидроксида калия с титром 0,01120 г/мл.

42. Вычислите массу фосфорной кислоты, находящейся в растворе, если на титрование этого раствора по приведенному ниже уравнению реакции пошло 20,00 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.



43. К 50,00 мл 0,1012 н раствора сульфата магния прибавили 25,00 мл 0,2514 М раствора гидроксида натрия и смесь разбавили водой до 100 мл. Затем 50,00 мл фильтрата оттитровали 0,1046 М раствором соляной кислоты. Вычислите объем раствора соляной кислоты пошедший на титрование.

44. Вычислите объем 10,00 %-ной серной кислоты (плотность 1,07 г/мл), который нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее пошло 20,00 мл 1,5000 М раствора гидроксида натрия.

45. Определите массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ в исследуемом растворе, если на титрование его пошло 20,00 мл раствора гидроксида натрия с титром 0,004710 г/мл.

46. Титр соляной кислоты по CaO равен 0,005670 г/мл. Вычислите объем этой кислоты, который требуется для нейтрализации 0,2000 г CaO.

47. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического КОН израсходовали 27,45 мл раствора соляной кислоты с титром по NaOH 0,07862 г/мл. Вычислите массовую долю (%) КОН в образце.

48. Определите массу карбоната натрия, содержащегося в растворе, если на его нейтрализацию до гидрокарбоната натрия идет 20 мл 0,1 М раствора соляной кислоты.

49. На титрование раствора, содержащего 3,1580 г технического гидроксида кальция израсходовано 27,45 мл раствора соляной кислоты с титром по гидроксиду калия 0,07862 г/мл. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в образце.

50. Вычислите объем раствора соляной кислоты с титром 0,0050 г/мл, требуемый для нейтрализации 0,2000 г карбоната натрия до углекислого газа.

51. Вычислите массу серной кислоты, содержащуюся в 1 литре раствора, если на титрование 20 мл этого раствора расходуется 26 мл раствора гидроксида натрия с титром по серной кислоте 0,008 г/мл.

52. Навеску 2,2382 г технической буры растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 25 мл полученного раствора пошло 28 мл раствора соляной кислоты с титром по гидроксиду натрия 0,00400 г/мл. Вычислите массовую долю $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в буре.

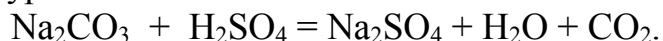
53. В мерной колбе объемом 250 мл растворили неизвестное количество серной кислоты. На титрование 25 мл этого раствора расходуется 28 мл 0,1015 М раствора гидроксида натрия. Определите массу серной кислоты в колбе.

54. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование 0,5232 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ израсходовано 22 мл этой кислоты.

55. Определить объем раствора соляной кислоты с титром 0,003885 г/мл, в котором нужно растворить навеску карбоната кальция массой 0,1578 г, чтобы на титрование избытка кислоты израсходовали 20 мл раствора гидроксида натрия с титром по CaO 0,003136 г/мл.

56. Рассчитайте, какую навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовать 22 мл раствора соляной кислоты с титром по CaO 0,00400 г/мл.

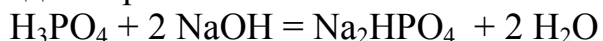
57. На титрование 5 мл раствора карбоната натрия с титром 0,05300 г/мл израсходовано 25 мл раствора серной кислоты. Определите титр кислоты, если реакция идет по уравнению:



58. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование 0,5232 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ израсходовано 22 мл этой кислоты.

59. Навеску 0,5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. На титрование 20 мл полученного раствора израсходовано 22 мл раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия и его титр по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если реакция нейтрализации идет до образования оксалата натрия.

60. Вычислите массу фосфорной кислоты в растворе, если на титрование этого раствора по приведенному ниже уравнению реакции пошло 20,00 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.



Задачи № 61 - 80

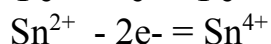
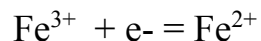
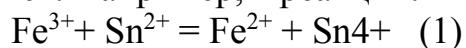
Вычислите pH раствора, полученного при добавлении к объему V_1 раствора вещества А.... с концентрацией $C(A)$... объема V_2 раствора вещества Вс концентрацией $C(B)$Константа диссоциации А равна

Данные к задачам № 61 - 80

Зад ач	А	V, мл	C(A), моль/л	K _{дис} (А)	В	C(B), моль/л	V ₂ , мл
61	HCl	10	0,100	-	NaOH	0,10	8
62	Валериановая кислота	10	0,050	$7,14 \cdot 10^{-5}$	NaOH	0,10	2
63	Уксусная кислота	20	0,200	$1,74 \cdot 10^{-5}$	NaOH	0,20	10
64	Муравьиная кислота	20	0,100	$2,0 \cdot 10^{-4}$	NaOH	0,10	20
65	HCl	10	0,095	-	NaOH	0,08	8
66	HCl	20	0,200	-	NaOH	0,2	17
67	Уксусная кислота	20	0,100	$1,74 \cdot 10^{-5}$	NaOH	0,100	18
68	Уксусная кислота	30	0,15	$1,74 \cdot 10^{-5}$	NaOH	0,075	60
69	Уксусная кислота	20	0,200	$1,74 \cdot 10^{-5}$	NaOH	0,200	20
70	Азотная кислота	25	0,120	-	NaOH	0,120	26
71	Азотная кислота	20	0,100	-	KOH	0,100	25
72	Азотная кислота	20	0,100	-	NaOH	0,100	15
73	Гидроксид кальция	20	0,100	-	HCl	0,199	20
74	NaOH	20	0,100	-	HCl	0,058	25
75	Гидроксид аммония	20	0,100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,100	15
76	Гидроксид аммония	10	0,03	$1,75 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,050	8
77	Гидроксид аммония	20	0,400	$1,75 \cdot 10^{-5}$	H ₂ SO ₄	0,20	10
78	Гидроксид аммония	15	0,050	$1,75 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,070	12
79	Гидроксид аммония	23	0,080	$1,75 \cdot 10^{-5}$	HCl	0,100	20
80	Гидроксид аммония	25	0,100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	HNO ₃	0,100	17

2.5. Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительным титрованием (ОВТ) количественно определяют химические элементы с переменной степенью окисления. В основе ОВТ лежат процессы окисления-восстановления, где окислитель (Ок) восстанавливается, присоединяя электроны, которые отдает восстановитель (Вс). Восстановитель окисляется под действием окислителя. Степень окисления (с.о.) окисляющихся атомов восстановителя повышается, а восстанавливаемых атомов окислителя понижается. Например, в реакции:



окислитель Fe^{3+} окисляет Sn^{2+} , восстанавливаясь до Fe^{2+} , а восстановитель Sn^{2+} восстанавливает Fe^{3+} , окисляясь до Sn^{4+}

В реакции окисления-восстановления (РОВ) участвуют две окислительно-восстановительные пары, каждая пара Ок/Вс состоит из окислителя (Ок) и его восстановленной формы (Вс). Так, в реакции (1) участвуют пары: $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$, где Fe^{3+} и Sn^{4+} - окислители, а Fe^{2+} и Sn^{2+} - их восстановленные формы. Количественной мерой окислительно-восстановительной способности системы (пары веществ), состоящей из окисленной и восстановленной форм соответствующих соединений, служат величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E^0(\text{Ок/Вс})$, измеренных относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Чем больше значение $E^0(\text{Ок/Вс})$ пары, тем легче Ок присоединяет электроны (тем более сильным окислителем является ее окисленная форма Ок) и тем труднее Вс отдает электроны (тем более слабым восстановителем - восстановленная форма Вс).

Так, $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{В} > E^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{В}$, поэтому Fe^{3+} более сильный окислитель, чем Sn^{4+} , а Sn^{2+} более сильный восстановитель, чем Fe^{2+} .

Зависимость реальных потенциалов $E(\text{Ок/Вс})$ от природы реагирующих веществ, характеризующейся значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала $E^0(\text{Ок/Вс})$, от концентрации окислителя [Ок] и его восстановленной формы [Вс], от температуры Т, от кислотности среды для РОВ с участием H^+ или OH^- дает уравнение Нернста, которое при $T = 298\text{ К}$ для полуреакции:



$$E(\text{Ок/Вс}) = E^0(\text{Ок/Вс}) + 0,059/z \cdot \lg [\text{Ок}]^a / [\text{Вс}]^d \quad (2)$$

где z - число молей электронов, участвующих в полуреакции РОВ;

a, d - коэффициенты в полуреакции.

При $[\text{Ок}] = [\text{Вс}] \quad E(\text{Ок/Вс}) = E^0(\text{Ок/Вс})$.

Значения $E^0(\text{Ок/Вс})$ для полуреакций восстановления приводятся в справочной литературе.

Для полуреакции $a \text{ Ок} + b \text{ H}^+ + z e^- = d \text{ Вс}$ уравнение Нернста

$$E(\text{Ок/Вс}) = E^0 (\text{Ок/Вс}) + 0,059/z \cdot \lg [\text{Ок}]^a \cdot [\text{H}^+]^b / [\text{Вс}]^d \quad (3)$$

По величине $E(\text{Ок/Вс})$ оценивают возможность, направление и интенсивность протекания РОВ. Окислитель пары с большим $E(\text{Ок/Вс})$ реагирует с восстановителем пары с меньшим потенциалом и для самопроизвольно протекающей РОВ разность потенциалов окислителя и восстановителя ΔE больше нуля. Чем больше разность потенциалов $\Delta E = E(\text{Ок}) - E(\text{Вс})$, тем интенсивнее и полнее протекает РОВ. Из всех возможных РОВ в данных условиях протекает РОВ с наибольшей разностью $E(\text{Ок})$ и $E(\text{Вс})$.

РОВ должна протекать практически до конца, т.е. при добавлении эквивалентного количества титранта содержание исходных веществ в растворе не должно превышать 0,1 % от начальной концентрации. О количественном протекании РОВ судят по величине константы равновесия реакции. При достаточно большой величине константы равновесия концентрация определяемых ионов вблизи точки эквивалентности изменяется резко, что наглядно показывают кривые титрования, которые графически выражают зависимость логарифма концентрации титруемого вещества от концентрации титранта.

При окислительно-восстановительном титровании изменяется окислительно-восстановительный потенциал системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. При полноте связывания реагирующих веществ на 99,99 % и соотношении 1: 1 константа равновесия реакции КР должна быть не менее 108. Отсюда вытекают значения ΔE реакций, которые можно использовать в титриметрическом анализе с указанной полнотой протекания.

$$K_p = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}} \geq 10^8$$

где n - сбалансированное число электронов;

$$\Delta E \cdot n \geq 8 \cdot 0,059 \geq 0,472 \text{ В};$$

при $n=1$ $\Delta E = 0,472 \text{ В}$; при $n=2$ $\Delta E = 0,236 \text{ В}$ и т.д.

В окислительно-восстановительном титровании в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей. Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют по типу титранта, например, перманганатометрическое титрование - титрант раствор перманганата калия, дихроматометрическое титрование - титрант раствор дихромата калия. Стандартными веществами этих методов являются щавелевая кислота и ее соли, дихромат калия, бромат калия, соли церия (IV) и др. Используется прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

Анализ процесса титрования и выбор индикаторов проводят на основании кривых титрования, которые строят в координатах: потенциал системы $E(\text{Ок/Вс})$ в вольтах В (или в мВ) - степень оттитрованности f или - объем титранта (в мл). Степень оттитрованности вычисляют:

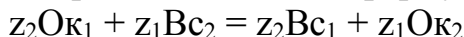
$$f = n_T / n_0 = C_T \cdot V_T / C_0 \cdot V_0 \quad (4)$$

где V_T - объем титранта, добавленного к моменту титрования, мл;

V_0 - исходный объем титруемого вещества, мл ;

C_0 и C_T - молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта, моль/л.

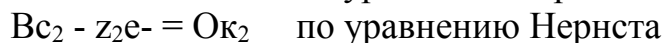
Значения потенциала системы $E(Ок/Вс)$ в каждый момент титрования до и после точки эквивалентности рассчитывают по формулам Нернста. Для РОВ



до ТЭ $E(Ок/Вс)$ рассчитывают для полуреакции с участием титруемого вещества $Ок_1 + z_1e^- = Вc_1$ по уравнению Нернста:

$$E(Ок_1/Вс_1) = E^0(Ок_1/Вс_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg [Ок_1] / [Вс_1] \quad (5)$$

после точки эквивалентности - для полуреакции титранта:



$$E(Ок_2/Вс_2) = E^0(Ок_2/Вс_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg [Ок_2] / [Вс_2] \quad (6)$$

Каждый участник полуреакций может быть титрантом или титруемым веществом.

Если титруемое вещество - восстановитель, то до точки эквивалентности потенциал системы

$$E(Ок_1/Вс_2) = E^0(Ок_1/Вс_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg f / (1 - f) \quad (7)$$

потенциал после точки эквивалентности:

$$E(Ок_2/Вс_2) = E^0(Ок_2/Вс_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg (f - 1) \quad (8)$$

Если титруемое вещество - окислитель, то до ТЭ

$$E(Ок_1/Вс_1) = E^0(Ок_1/Вс_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg (1 - f) / f \quad (9)$$

после точки эквивалентности:

$$E(Ок_2/Вс_2) = E^0(Ок_2/Вс_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg 1 / (f - 1) \quad (10)$$

В точке эквивалентности потенциал рассчитывают по формуле:

$$E_{ТЭ} = [z_1 \cdot E^0(Ок_1/Вс_1) + z_2 \cdot E^0(Ок_2/Вс_2)] / (z_1 + z_2) \quad (11)$$

Для симметричных кривых $z_1 = z_2$ и потенциал равен:

$$E_{ТЭ} = [E^0(Ок_1/Вс_1) + E^0(Ок_2/Вс_2)] / 2 \quad (12)$$

На кривой титрования наблюдается скачок титрования, внутри которого лежит ТЭ. Скачок титрования - это изменение потенциала окислительно-восстановительной системы в пределах допустимой погрешности измерения количества определяемого вещества. Погрешность принято определять в процентах по отношению к исходному количеству титруемого вещества $n_0(V)$. Поэтому кривые титрования удобно строить в координатах $E - f$.

Допустимую погрешность титрования принимают обычно равной $\pm 0,1 \%$ или $\pm 1 \%$ от исходного количества $n_0(V)$, что соответствует скачку титрования в пределах:

$$f = (99,9 - 100,1) \% \text{ или } f = (99,0 - 101,0) \%$$

Отношение концентраций веществ пропорционально отношению их молярных долей. Поэтому выражения $[Ок_2] / [Вс_2]$ и $[Ок_1] / [Вс_1]$ в уравнениях (6) и (7) могут быть заменены соответственно на $1 / (f - 1)$ и $(1 - f) / f$. Потенциал системы в ходе титрования вычисляют по уравнениям (7) - (12).

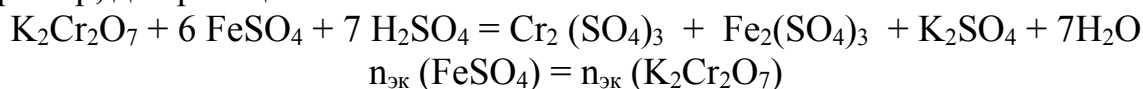
Интервал перехода окраски индикатора должен быть внутри скачка титрования, т.е. окраска индикатора должна измениться вблизи ТЭ или в интервале скачка. Для оценки возможности использования тех или иных индикаторов нужно вычислить величину скачка титрования.

Вычисления в реакциях окисления – восстановления

Расчеты количества, масс, концентраций взаимодействующих и образующихся в реакциях веществ выполняют по уравнениям материального баланса. При составлении этих уравнений исходят из того, что вещества реагируют в равных количествах эквивалентов, т.е. если соединение А прореагировало с соединением В, то

$$n_{\text{ЭК}}(\text{A}) = n_{\text{ЭК}}(\text{B}) \quad (13)$$

Например, для реакции:



Расчет эквивалентной массы вещества

Для вычисления молярной массы эквивалентов соединения, участвующего в РОВ, рассчитывают массу данного вещества, соответствующего одному молю электронов в полуреакции.

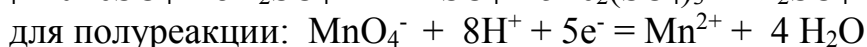
Для РОВ эквивалент - такая условная частица вещества, которая присоединяет или отдает один электрон (e). Фактор эквивалентности частиц (молекул, ионов и т.д.), участвующих в РОВ $f = 1/z$, где z - число принятых или отданных 1 молем данной частицы электронов - число эквивалентности. Масса одного моля эквивалентов вещества В называется молярной массой эквивалентов или эквивалентной массой $M_{\text{ЭК}}(\text{B})$ и равна молярной массе вещества В ($M_{\text{В}}$), умноженной на фактор эквивалентности $f(\text{B})$:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{B}) = M_{\text{В}} \cdot f(\text{B}) = M_{\text{В}} \cdot 1/z \quad (14)$$

Для полуреакции $\text{Ок} + z e^- = \text{Вс}$ молярная масса эквивалентов $M_{\text{ЭК}}$ окислителя Ок равна:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Ок}) = M(\text{Ок}) \cdot f(\text{Ок}) = M(\text{Ок}) / z \quad (15)$$

Молярные массы эквивалентов перманганата калия и сульфата железа (II) в РОВ:



$$f_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4) = 158,04 \cdot 1/5 = 31,61 \text{ г/моль};$$



$$f_{\text{ЭК}}(\text{FeSO}_4) = 1,0$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4) \cdot f_{\text{ЭК}}(\text{FeSO}_4) = 152 \cdot 1 = 152 \text{ г/моль}$$

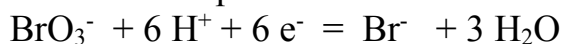
Расчет концентрации рабочих растворов

Пример 2.5.1

Вычислить молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) раствора бромата калия, титр которого равен 0,001488 г/л, для реакции, в которой KBrO_3 превращается в KBr .

Решение:

Полуреакция восстановления бромат-иона:



Молярная масса эквивалентов бромата калия:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3) / 6 = 167 / 6 = 27,83 \text{ г/моль}$$

Молярная концентрация эквивалентов раствора бромата калия:

$$C(\text{KBrO}_3) = T(\text{KBrO}_3) \cdot 1000 / M_{\text{ЭК}}(\text{KBrO}_3) = 0,001488 \cdot 1000 / 27,83 = 0,05347 \text{ моль/л.}$$

Пример 2.5.2

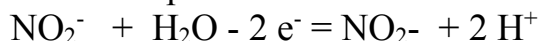
Вычислить массу нитрита калия, необходимую для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора этой соли, выступающей в роли восстановителя.

Решение:

Масса нитрита калия - навеска - вычисляется по формуле:

$$m(\text{KNO}_2) = C(\text{KNO}_2) \cdot V(\text{KNO}_2) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{KNO}_2)$$

Полуреакция окисления нитрит-иона:



Молярная масса эквивалентов нитрита калия:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{KNO}_2) = M(\text{KNO}_2) / 2 = 85,11 / 2 = 42,55 \text{ г/моль}$$

Навеска нитрита калия:

$$m(\text{KNO}_2) = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 42,55 = 2,1275 \text{ г}$$

Пример 2.5.3

До какого объема следует разбавить 1200 мл 0,1 н. раствора сульфита натрия для получения раствора с титром по иоду, равным 0,00600 г/мл?

Решение:

После разбавления нормальность раствора сульфита натрия вычисляют по формуле:

$$C_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = T(\text{Na}_2\text{SO}_3 / \text{I}_2) \cdot 1000 / M_{\text{ЭК}}(\text{I}_2)$$

Для полуреакции $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$ молярная масса эквивалентов иода:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{I}_2) = M(\text{I}_2) / 2 = 253,8 / 2 = 126,9 \text{ г/моль}$$

$$C_{\text{ЭК}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,00600 \cdot 1000 / 126,9 = 0,04728 \text{ моль/л}$$

Объем полученного раствора равен:

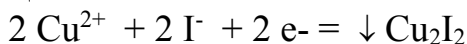
$$V(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1 \cdot 1200 / 0,04728 = 2538,07 \text{ мл}$$

Пример 2.5.4

Для установления титра раствора гипосульфита натрия навеску меди 0,6354 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки перевели в мерную колбу вместимостью 500 мл. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.

Решение:

В иодометрии в реакции:



каждый ион меди (II) присоединяет один электрон и эквивалентная масса меди равна молярной массе атомов меди 63,54 г/моль.

Молярная концентрация раствора меди равна:

$$C[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = m(\text{Cu}) / V \cdot M(\text{Cu}) = 0,6354 / 500 \cdot 63,54 = 0,02000 \text{ моль/л}$$

Титр полученного раствора равен:

$$T(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / V = 0,6354 / 500 = 0,001271 \text{ г/мл.}$$

Пример 2.5.5

Для определения концентрации раствора арсенита натрия взяли 0,3182 г стандартного образца стали, с массовой долей марганца 0,84 %. После превращения марганца в перманганат-ион, на титрование полученной марганцовой кислоты израсходовали 22,27 мл раствора арсенита натрия. Вычислить титр арсенита натрия по марганцу.

Решение:

Масса марганца во взятой навеске составляет:

$$m(\text{Mn}) = 0,3182 \cdot 0,84 / 100 = 0,002673 \text{ г}$$

С этой массой марганца реагирует 22,27 мл раствора арсенита натрия. Следовательно:

$$T(\text{NaAsO}_2 / \text{Mn}) = 0,002673 / 22,27 = 0,0001200 \text{ г/мл}$$

Вычисление результатов анализа

Наиболее рациональный способ расчета состоит в вычислении количества эквивалентов определяемого вещества $n_{\text{ЭК}}(\text{A})$ с последующим пересчетом в массу $m(\text{A})$ или в массовую долю $\omega(\text{A})$ по формулам:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{A}) = C_{\text{ЭК}}(\text{A}) \cdot V_{\text{р}}(\text{A}) \quad (13)$$

$$n_{\text{ЭК}}(\text{A}) = m(\text{A}) / M_{\text{ЭК}}(\text{A}) \quad (14)$$

$$m(\text{A}) = n_{\text{ЭК}}(\text{A}) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{A}) \quad (15)$$

Прямое титрование

Пример 2.5.6

Навеску руды массой 0,2133 г растворили в соляной кислоте, содержащееся в пробе железо восстановили до Fe^{2+} и затем оттитровали 0,1117 н. раствором перманганата калия, которого потребовалось 17,20 мл. Вычислите массовую долю железа в руде.

Решение:

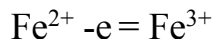
Масса железа в навеске вычисляется по формуле:

$$m(\text{Fe}) = n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}),$$

т.к. по закону эквивалентов количества эквивалентов прореагировавших железа (II) и перманганата калия равны:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Fe}^{2+}) = n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = c_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

Молярная масса эквивалентов железа в полуреакции:



равна молярной массе атомов 55,85 г/моль

Поэтому $m(\text{Fe}) = 0,1117 \cdot 17,2 \cdot 103 \cdot 55,85 = 0,1073 \text{ г.}$

Массовая доля железа в руде равна:

$$\omega(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) \cdot 100 / m(\text{руды}) = 0,1073 \cdot 100 / 0,2133 = 50,30 \%$$

Пример 2.15

Навеску известняка 0,1602 г растворили в соляной кислоте, после чего кальций осадили в виде оксалата кальция; промытый осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 20,75 мл раствора перманганата калия, титр которого по карбонату кальция равен 0,006020 г/мл. Рассчитать массовую долю карбоната кальция в известняке.

Решение:

Концентрация перманганата калия выражена через титр по определяемому веществу, т.е. 1 мл раствора перманганата калия соответствует 0,006020 г карбоната кальция; всему же объему, израсходованному на титрование перманганата, соответствует масса карбоната кальция:

$$m(\text{CaCO}_3) = T(\text{KMnO}_4 / \text{CaCO}_3) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,006020 \cdot 20,75 = 0,1249 \text{ г}$$

Массовая доля карбоната кальция в известняке составляет:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) \cdot 100 / m(\text{известняка}) = 0,1249 \cdot 100 / 0,1602 = 77,97 \%$$

Расчет окислительно-восстановительных потенциалов (по формулам 7-12)

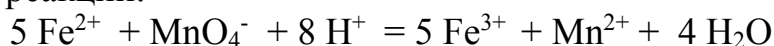
Пример 2.5.7

Вычислить окислительно-восстановительные потенциалы в процессе титрования 50 мл 0,1 М раствора соли железа (II) 0,1 н раствором перманганата калия при добавлении:

1) 49,00 мл; 2) 50 мл; 3) 51 мл раствора KMnO_4 .

Решение:

Уравнение реакции:



Количество соли железа (II), взятого для титрования равно:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5 \text{ ммоль}$$

Количество добавленного перманганата калия равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 49 = 4,9 \text{ ммоль экв.} < n(\text{Fe}^{2+})$$

Для полуреакции $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$ потенциал вычислим по формуле Нернста:

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

Концентрация Fe^{2+} равна: $[\text{Fe}^{2+}] = 5,0 - 4,9 = 0,1 \text{ ммоль}$

Концентрация образовавшегося железа (III) равна:

$$[\text{Fe}^{3+}] = n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 4,9 \text{ ммоль}$$

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 4,9 / 0,1 = 0,87 \text{ В.}$$

Количество добавленного перманганата калия равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль} = n(\text{Fe}^{2+}),$$

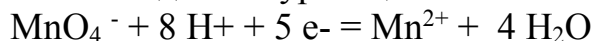
т.е. достигнута точка эквивалентности. Потенциал $E_{\text{ЭК}}$ рассчитаем по уравнению (11):

$$E_{\text{ТЭ}} = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 5 \cdot E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) / 6 = 0,77 + 5 \cdot 1,51 / 6 = 1,39 \text{ В.}$$

Количество добавленного перманганата калия равно:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1 \cdot 51 = 5,1 \text{ ммоль} > n(\text{Fe}^{3+}),$$

значит, потенциал рассчитаем для полуреакции:



по формуле Нернста:

$$E_2 = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

Концентрация перманганат-иона равна:

$$[\text{MnO}_4^-] = n_{\text{Р}}(\text{KMnO}_4) - n(\text{Fe}^{2+}) = 5,1 - 5,0 = 0,1 \text{ ммоль}$$

Концентрация Mn^{2+} равна:

$$n_{\text{ЭК}}(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль}$$

$$E_1 = 1,51 + 0,059 / 5 \cdot \lg 0,1 / 5 = 1,49 \text{ В.}$$

2.6. Задачи для самостоятельного решения № 81 - 120

81. Навеска 0,09 г образца технического сульфида натрия растворена в воде. На титрование этого раствора пошло 18,2 мл раствора, содержащего 0,0132 г/мл йода. Вычислите массовую долю Na_2S в образце.

82. При анализе препарата хлорида железа (II) получены следующие данные: навеска 0,2658 г; $T_{\text{KMnO}_4/\text{FeO}} = 0,003620 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$; израсходовано 23,48 мл раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в образце?

83. Для установки титра 0,1н Na_2SO_3 взято 0,119 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Можно ли вести титрование этой навески из бюретки вместимостью 50 мл?

84. На титрование сурьмы (III) содержащейся в 1,08 г минерала стибнита пошло 41,6 мл 0,0653н раствора I_2 . Рассчитайте массовую долю сурьмы в образце.

85. К навеске 0,12 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили KI и соляной кислоты. Выделившийся I_2 оттитровали 22,85 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Найти титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по йоду.

86. При анализе навески в 0,2435 г доломита, Ca^{2+} был выделен в виде CaC_2O_4 , на титрование которого пошло 42,2 мл раствора KMnO_4 , $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005139$. Вычислите массу CaCO_3 в доломите?

87. Мышьяк (III) встречается в природе в виде минерала клаудетита. На титрование 0,210 г минерала израсходовано 29,3 мл 0,052н раствора I_2 . Рассчитайте массовую долю As_2O_3 в образце.

88. Навеска 0,1627 г образца известняка растворена в кислоте. Из полученного раствора кальций осажден в виде оксалата. Осадок отфильтрован, промыт и растворен в соляной кислоте. На титрование полученного раствора потребовалось 31,42 мл раствора KMnO_4 , в 1 мл которого содержится 0,002930 г KMnO_4 . Вычислите массовую долю CaO в известняке.

89. Водный раствор, содержащий 0,0921 г хромового ангидрида обработан раствором KI, подкислен соляной кислотой и оттитрован 23,75 мл раствора тиосульфата натрия ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} = 0,011354 \text{ г/мл}$). Вычислите массовую долю CrO_3 в образце?

90. Рассчитайте степень чистоты (в %) пробы, загрязненной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если для титрования 0,4 г этого вещества требуется 28,6 мл раствора KMnO_4 , 1 мл которого содержит 5,98 мг KMnO_4 .

91. Для определения Fe_2O_3 в цементе навеска 0,4068 г образца переведена в раствор. После отделения кремниевой кислоты железо восстановлено до Fe^{2+} и на его титрование израсходовано 12,75 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0,0005585$ г/мл). Вычислите массовую долю Fe_2O_3 в образце.

92. Для определения оксидов азота N_2O_4 в растворе азотной кислоты ($\rho = 1,344$ г/мл), на титрование 10 мл 0,1015Н раствора KMnO_4 в кислой среде до обесцвечивания было израсходовано 20,35 мл анализируемой кислоты. Вычислите массовую долю N_2O_4 в образце.

93. 0,1510 г хлората калия растворили и обработали 100,00 мл 0,95. Навеску стали массой 0,2548 г. с содержанием марганца 1,09 % растворили, окислили марганец до MnO_4^- и оттитровали 18,50 мл. раствора Na_3AsO_3 . Рассчитайте нормальность раствора Na_3AsO_3 и его титр по марганцу.

94. Какую массу руды, содержащей около 60% Fe_2O_3 , следует взять для анализа, чтобы, после соответствующей обработки, на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1Н раствора.

95. Навеска образца железной проволоки 1,0230 г растворена без доступа воздуха в серной кислоте. Раствор разведён до метки в мерной колбе объёмом 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора расходуется 17,8 мл раствора KMnO_4 . Вычислите массовую долю железа в образце, если $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005629$ г/мл.

96. На титрование раствора оксалата аммония расходуется 28,15 мл раствора KMnO_4 ($T = 0,003218$ г/мл). Вычислите массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

97. 15,9900 г железного купороса растворили в мерной колбе ёмкостью 500 мл. На титрование 25 мл раствора расходуется 27,80 мл раствора перманганата калия ($T = 0,003218$ г/мл). Вычислите массовую долю (%) $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

98. 0,9432 г сульфида натрия растворили в мерной колбе ёмкостью 200 мл, на титрование 20 мл этого раствора расходуется 15,42 мл 0,1204Н рабочего раствора йода. Вычислите массовую долю (%) Na_2S в образце.

99. 0,3595 г сульфита натрия растворили в произвольном объёме воды. Полученный раствор оттитровали рабочим раствором йода ($T = 0,01142$ г/мл). На это его расходуется 28,65 мл. Вычислите массовую долю (%) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в образце.

100. Из 3,2057 г сплава осадили свинец в виде PbCrO_4 . Действием на осадок кислоты и KI выделили I_2 , на титрование которого пошло 9,15 мл 0,1028Н Na_2SO_3 . Вычислите массовую долю свинца в сплаве.

Задачи № 101 - 120

При титровании к объёму V_1 мл раствора вещества А с молярной концентрацией эквивалента C_1 добавили раствор вещества В с молярной концентрацией

ей эквивалента C_2 . Рассчитайте потенциал в точках, соответствующим добавленному объему раствора В: а) 25 мл, б) 50 мл, в) 51мл.

Данные к задачам № 101 - 110

Задача	Вещество А	V_1 , мл	C_1 , моль/л	Вещество В	C_2 , моль/ л	Примечание
101	VCl_2	50	0,10	$SnCl_4$	0,10	$V^{2+} \rightarrow V^{3+}$
102	$Fe(CN)_6^{3-}$	50	0,10	$CrCl_2$	0,10	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$
103	$Fe(CN)_6^{3-}$	50	0,10	$TiCl_3$	0,10	
104	$FeCl_3$	50	0,10	$SnCl_2$	0,10	
105	UCl_4	50	0,01	$KMnO_4$	0,01	$U^{4+} \rightarrow UO^{2+}$
106	$SnCl_2$	50	0,01	$FeCl_3$	0,01	
107	$TiCl_2$	50	0,01	$SnCl_4$	0,01	$Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$
108	$FeCl_2$	50	0,10	$KMnO_4$	0,10	
109	$FeCl_2$	50	0,10	$K_2Cr_2O_7$	0,10	
110	$TlCl$	50	0,10	$CeCl_4$	0,10	$Tl^+ \rightarrow Tl^{3+}$ $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$

Задачи № 110 - 120

Рассчитайте потенциал в точке эквивалентности и скачок $\pm 1\%$ при титровании в кислой среде V_1 мл раствора вещества А с молярной концентрацией эквивалента C_1 раствором вещества В с молярной концентрацией эквивалента C_2 ($[H^+] = 0,1$ моль/л).

Данные к задачам № 111- 120

Задача	Вещество А	V_1 , мл	C_1 , моль/л	Вещество В	C_2 , моль/л	Примечание
111	$FeCl_2$	20	0,1	$K_2Cr_2O_7$	0,1	
112	$TlCl_3$	20	0,1	VCl_3	0,1	$Tl^{3+} \rightarrow Tl^+$
113	UCl_4	10	0,1	$KMnO_4$	0,1	
114	$TiCl_2$	20	0,1	$SnCl_4$	0,1	$Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$
115	$TlCl$	25	0,1	$CeCl_4$	0,1	$Tl^+ \rightarrow Tl^{3+}$ $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$
116	$FeCl_3$	20	0,01	$SnCl_2$	0,01	
117	$FeCl_2$	10	0,1	$CeCl_4$	0,1	$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$
118	$TiCl_3$	10	0,1	$KMnO_4$	0,1	$Ti^{3+} \rightarrow TiO^{2+}$
119	HNO_2	15	0,1	$KMnO_4$	0,1	
120	$MnSO_4$	10	0,1	$K_2Cr_2O_7$	0,1	

3. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Метод электрогравиметрического анализа основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде осадка, на погруженных в анализируемый раствор электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока. На электродах могут выделяться металлы (например, Cu) или образовываться оксиды (например, PbO₂).

Зависимость, существующая между количеством вещества, выделившегося при электролизе, и количеством прошедшего через данный раствор электричества, определяется первым законом Фарадея, согласно которому:

- масса вещества, выделившегося на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

Согласно второму закону Фарадея, количество вещества выделяющегося в разных электролитах при пропускании через раствор одинакового количества электричества, пропорциональна их эквивалентам (M_{экв}).

Эти законы выражаются формулой:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{96500} I \tau$$

где m - масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

I - сила тока, А;

τ - время электролиза, с;

I · τ = Q - количество электричества, Кл.

96500 - постоянная Фарадея (F), т.е. количество электричества, которое требуется для выделения 1 моль - эквивалента вещества;

$$M_{\text{эк}} = M / n$$

n - количество, присоединенных или отданных электронов;

M - молярная масса металла;

M_{эк} - молярная масса эквивалента вещества, г.

Важной характеристикой процесса является выход по току, равный отношению количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея. С учетом выхода по току количество выделенного вещества будет равно:

$$m_{\text{пакт}} = \frac{I \tau \cdot M \eta}{96500 n \cdot 100}$$

где η - выход по току %;

$$\eta = m(\text{пакт.}) / m(\text{теор.}) \cdot 100$$

где m(пакт.) - масса выделившегося вещества, г;

m(теор.) - масса вещества, которая должна была бы выделиться по закону Фарадея, г.

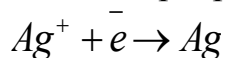
Для газов, объем выделившегося газа находят из соотношения:

$$V = \frac{V_{\text{экв}} \cdot I \tau \eta}{96500 \cdot 100}$$

При этом: V экв.(H₂) = 11,2 л; V экв.(O₂) = 5,6 л; V экв.(Cl₂) = 11,2 л.

Количество вещества, которое выделяется при прохождении через электролит единицы количества электричества - ($Q = I \cdot \tau$, кл) называется электрохимическим эквивалентом ($M_{\text{эк}} / F$).

Так электрохимический эквивалент серебра в реакции:



равняется $M_{\text{эк}}(Ag) / F = 108/96500 = 0,001119$ г/Кл

Когда на электродах выделяется 1 моль эквивалента вещества А, то $M(A) = M_{\text{эк}}$ и $F = I \cdot \tau$. Следовательно, величина F (число Фарадея) представляет собой заряд, переносимый 1 моль - эквивалентом какого-либо вещества А. Другими словами, прохождение через электролит 1 фарадея электричества сопровождается выделением на электродах 1 моль - эквивалентов определяемого вещества.

При пропускании через раствор постоянного электрического тока катионы электролита под влиянием электронов источника тока восстанавливаются на катоде в ионы низшей валентности, нейтральные атомы или атомные группы. Продукты восстановления отлагаются на катоде, вступают в реакции с молекулами растворенных веществ или растворителя, или, наконец, реагируют с материалом электрода. В это же время анионы окисляются на аноде.

Поэтому основные химические процессы, протекающие при электролизе, можно рассматривать как реакции окисления- восстановления.

Процессы восстановления, протекающие на катоде называются катодным восстановлением; процессы окисления, протекающие на аноде называют анодным окислением.

В таблицах (3.1 и 3.2) представлены катодные и анодные процессы, протекающие при электролизе водных растворов с нерастворимым анодом.

Таблица 3.1

Катодные процессы при электролизе растворов

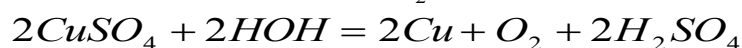
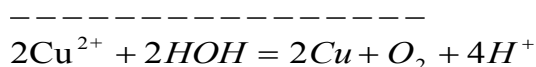
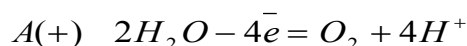
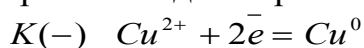
Положение металла в ряду напряжений	Li ... Al	Mn ... Cd	Ni ... Au
Электродная реакция на катоде	$2HON + 2e^- = H_2^0 + 2OH^-$	$2HON + 2e^- = H_2^0 + 2OH^-$ $Me^{n+} + ne^- = Me^0$	$Me^{n+} + ne^- = Me^0$

Таблица 3.2

Анодные процессы при электролизе с нерастворимым анодом.

Электродная реакция на аноде.	E, В
Щелочь $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2HON$	0,4
$2I^- - 2e^- = I_2$	0,54
$2Br^- - 2e^- = Br_2$	1,07
$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$	1,36
$2HON - 4e^- = O_2 + 4H^+$	1,23
$2SO_4^{2-} - 2e^- = S_2O_8^{2-}$	эти анионы никогда не окисляются в водных растворах солей.
$2F^- - 2e^- = F_2$	

Применительно к целям электрогравиметрического анализа процесс электролиза водного раствора CuSO_4 можно изобразить следующей схемой:

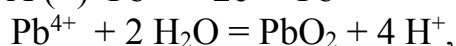
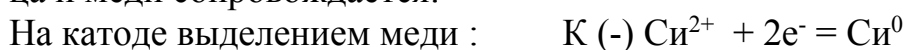


Образование на аноде газообразного кислорода объясняется тем, что OH^- - ионы, (образующиеся при диссоциации воды) окисляются легче SO_4^{2-} ионов.

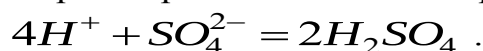
В тех случаях, когда H^+ - ионы восстанавливаются легче других катионов, на катоде выделяется газообразный водород. Например, при электролизе Na_2SO_4 на катоде вместо металлического натрия выделяется газообразный водород.

При надлежащих условиях электролиза анодное окисление Pb^{2+} сопровождается переходом его в Pb^{4+} .

Например, электролиз водного сульфатного раствора, содержащего ионы свинца и меди сопровождается:



а в растворе накапливается серная кислота:



Существует два варианта электрогравиметрического метода. По первому из них, наиболее широко распространенному, выделение вещества на электродах происходит при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника питания. По второму варианту постоянный ток возникает при погружении в анализируемый раствор так называемой гальванической пары и в этом случае внешнего источника тока не требуется. Этот вариант электрогравиметрического анализа называют методом внутреннего электролиза.

Гальваническая пара представляет собой два, соединенных металлическим проводником, электрода, отличающихся значениями нормальных электродных потенциалов.

- Чем больше разность электродных потенциалов металлов, образующих гальваническую пару, тем больше Э.Д.С. этой пары.

Электролиз данного электролита начинается при определенном напряжении, называемом *потенциалом разложения*. Для того, чтобы электролиз проходил быстро, напряжение тока в цепи поддерживают выше потенциала разложения. При этом часть электроэнергии превращается в тепло. Избыточное напряжение, которое необходимо создать на данном электроде, чтобы нормально протекал электролиз, называют *перенапряжением*. Перенапряжение обеспечивается протеканием на поверхности электродов и в непосредственной близости к ним сложных физико-химических процессов. Если исследуемый раствор содержит несколько компонентов, отличающихся различными потенциалами раз-

ложения, то можно выделить их из смеси в определенной последовательности, строго регулируя напряжение. При этом в первую очередь выделяют те металлы, которые имеют меньший потенциал разложения.

Для количественного выделения какого-либо катиона в виде металла или оксида металла электролиз следует проводить при строго определенных условиях.

Электролиз проводят при определенном напряжении. Следует, однако, иметь в виду, что количество выделяющегося при электролизе вещества остается неизменным независимо от источника постоянного тока, от температуры, от плотности тока, от формы электродов.

На практике потенциал электрода, на котором проводят осаждение определяемого вещества, может быть изменен в некоторых пределах. Иногда электролиз проводят при контролируемой плотности тока.

Электролиз сильно ускоряется при перемешивании и подогревании раствора. Перемешивание раствора можно проводить, пропуская через него воздух или азот, а также с помощью мешалок различных конструкций.

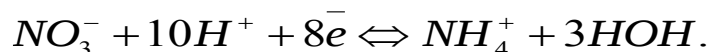
При электрогравиметрических определениях обычно применяют платиновые электроды, для увеличения скорости выполнения анализа им придают возможно более развитую поверхность. В большинстве случаев электроды изготавливают в виде сетчатых цилиндров, вставленных один в другой. Иногда применяют сетчатый катод и свернутый в спираль анод.

В электрогравиметрических методах анализа кроме потенциала и силы тока важно контролировать ещё ряд экспериментальных условий.

Осадок, выделенный электролитически для целей гравиметрического анализа, должен прочно прилипать к электроду, быть плотным и гладким, чтобы при промывании и взвешивании не происходило механических потерь или взаимодействия с окружающей средой. Хорошие металлические осадки являются мелкозернистыми и имеют металлический блеск; губчатые, порошкообразные или чешуйчатые осадки менее чистые и хуже пристают к электроду.

К основным факторам, влияющим на физические характеристики осадков, относятся конкурирующие электродные процессы, плотность тока, температура и перемешивание.

Если в процессе электроосаждения выделяется газ, обычно получают губчатый и неравномерный осадок. В реакциях катодного осаждения необходимо позаботиться о предотвращении выделения водорода, контролируя потенциал катода или вводя так называемые деполяризаторы. Так, при определении меди деполяризатором является нитрат-ион, превращающийся в ион аммония, что предотвращает выделение газа.



Электролитическое осаждение напоминает химическое осаждение, при котором размер кристалла уменьшается с увеличением скорости образования центров кристаллизации, т.е. с увеличением плотности тока.

В данном случае, однако, желательны кристаллы маленького размера; такие металлические осадки являются плотными, прочными и образуют на электроде тонкозернистые покрытия.

Следует избегать очень высоких плотностей тока, хотя при умеренно высокой плотности обычно получают более удовлетворительные результаты. Очень высокая плотность тока часто приводит к получению нерегулярных осадков с низкой прочностью, образующих на электроде трещиноватые структуры из отдельных пятен. Кроме того высокая плотность тока приводит к возникновению концентрационных поляризаций и образованию газа. Обычно электроаналитические работы выполняются при плотности тока от 0,01 до 0,1 А · см².

Раствор во время электролиза желательно перемешивать, поскольку это способствует уменьшению концентрационной поляризации.

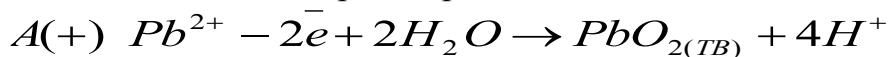
Хотя температура оказывает существенное влияние на характеристики осадка, предсказать её практически невозможно. Повышение температуры приводит к снижению концентрационной поляризации за счет увеличения подвижности ионов и уменьшения вязкости растворителя. В то же время при повышении температуры из-за снижения перенапряжения может наблюдаться усиление образования газа. Оптимальную температуру для каждого конкретного процесса электролиза можно определить только экспериментально.

Успешное проведение электролитического определения часто зависит от среды, в которой происходит выделение осадка; особенно от pH и присутствия комплексообразующих веществ. От величины pH раствора может зависеть - будет ли определяемый металл полностью выделен на электроде. При работе с такими легко восстанавливающимися веществами, как ионы меди (II) или серебра (I), которые можно без труда количественно выделить в очень кислой среде, не возникает никаких проблем.

При осаждении менее легко восстанавливающихся элементов из кислого раствора одновременно выделяется водород, поэтому, например, для электролитического выделения никеля или кадмия требуется нейтральная или щелочная среда.

Тщательный контроль pH позволяет иногда проводить количественное разделение катионов. Например, в кислых растворах медь легко отделить электролитически от никеля, кадмия или цинка. Даже при очень высокой концентрационной поляризации изменение потенциала катода не будет настолько большим, чтобы не вызвать осаждения других металлов. За счет процесса выделения водорода или восстановления нитрат - иона потенциал катода стабилизируется на более низком уровне, чем требуется для инициирования осаждения этих металлов.

Большинство электрогравиметрических методов основано на восстановлении ионов металла на катоде. Однако иногда в аналитических целях можно использовать осадки выделенные на аноде. Например свинец часто окисляют до диоксида свинца в азотнокислом растворе



Физические свойства полученного осадка позволяют использовать его в качестве электрогравиметрической формы при определении свинца.

Если раствор, подвергаемый электролизу содержит недостаточное количество азотной кислоты, то одновременно с выделением на аноде диоксида свинца возможно частичное осаждение металлического свинца на катоде. Для предотвращения этого явления к электролиту добавляют концентрированную азотную кислоту (пл. 1.4 г/мл.).

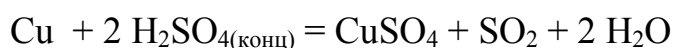
3.1. Примеры решения задач

Пример 3.1.1

Навеску сплава 0,6578 г растворили в концентрированной серной кислоте H_2SO_4 и через полученный раствор в течение 20 минут пропускали ток силой 0,2 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определите процентное содержание меди в сплаве, если выход по току составил 80 %.

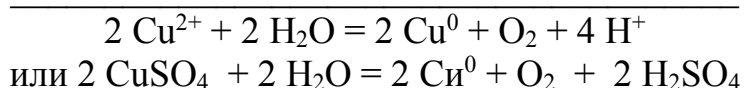
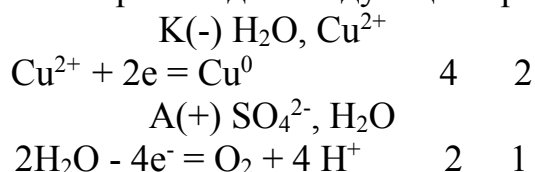
Решение:

1. Напишем уравнение реакции растворения меди в концентрированной серной кислоте:



В результате реакции образуется раствор соли $CuSO_4$, который подвергается электролизу.

В электролитической ячейке происходят следующие процессы:



2. Рассчитаем по закону Фарадея массу меди, выделившейся на катоде.

$$m_{Cu} = \frac{I \tau \eta M_{Cu}}{F n 100}$$

где m_{Cu} - количество выделенного металла, г ;

I - сила тока, А ;

τ - время электролиза, с;

M_{Cu} - молярная масса атома металла, г/моль;

$M_{Cu} = 63,55$ г/моль;

F - постоянная Фарадея. $F = 96500$ К

n - число электронов, участвующих в электрохимическом процессе ,

η - выход по току, % ,

$\eta = 80$ % ;

$$m_{Cu} = \frac{0,2 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96500 \cdot 2 \cdot 100} = 0,0632$$

3. Определим процентное содержание меди в сплаве:

$$Cu, \% = \frac{m_{Cu} \cdot 100}{m_{сплава}} = \frac{100 \cdot 0,63}{0,6578} = 9,5\%$$

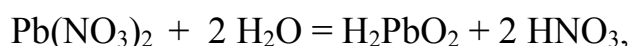
Ответ: сплав содержит 9, 5 % меди.

Пример 3.1.2

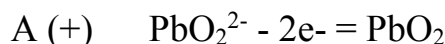
Электролиз соли свинца проводили из азотнокислого раствора при токе 0,25 А в течение 10 минут. Рассчитайте количество граммов PbO₂, которое выделится на аноде.

Решение:

Выделение PbO₂ на аноде можно объяснить следующим образом: в растворе соли Pb(NO₃)₂, вследствие гидролиза, идущего по уравнению реакции:



образуются ионы PbO₂²⁻, передвигающиеся при электролизе к аноду, на котором проходит реакция :



Определим количество граммов PbO₂ выделяющееся на аноде.

$$m_{PbO_2} = \frac{I \tau M_{PbO_2}}{F \cdot n}$$

$$M_{PbO_2} = 239,2$$

$$m_{PbO_2} = \frac{0,25 \cdot (10 \cdot 60) \cdot 239,2}{96500 \cdot 2} = 0,1862$$

3.2. Задачи для самостоятельного решения № 121 - 141

121. Вычислить значение электрохимического эквивалента двухвалентного кобальта в мг / а·сек, зная, что молярная масса кобальта равна 59.

122. Образец сплава содержит около 8 % свинца. Какую навеску сплава необходимо взять для определения его методом электролиза, учитывая, что масса осадка на аноде должна составлять около 0,2 г. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионные и молекулярные уравнения электролиза раствора нитрата свинца. (Ответ: 2,17 г.)

123. При определении свинца в руде электролизом взята навеска 0,6280 г. Масса анода до электролиза 11,8492 г, после электролиза исследуемого раствора 12,1086 г. Вычислите процентное содержание свинца в образце руды. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 35,73 %)

124. Навеску руды 1,4680 г испытали на содержание сульфида свинца электролизом. Масса анода до электролиза составляла 13,1412 г, после электролиза исследуемого раствора 13,3516 г. Вычислите массовую долю сульфида свинца в анализируемой руде. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,1433).

125. Для определения свинца и меди электролизом взята навеска бронзы 0,6144 г. При этом масса катода до электролиза составляла 4,1862 г, после электролиза исследуемого раствора 4,2980 г. Масса анода до электролиза составляла 5,4154 г, после электролиза исследуемого раствора 5,6692 г. Вычислите процентное содержание меди и свинца в анализируемом образце. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 18,19 % Cu, 35,78% Pb)

126. Электролиз соли свинца проводили из азотнокислого раствора при токе 0,25 А в течении 20 мин. Рассчитайте массу (г) диоксида свинца PbO_2 , который выделится на аноде. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,316 г)

127. Сколько грамм кадмия выделится на электроде из раствора нитрата кадмия при токе 0,1 А и продолжительности электролиза 1 ч, если выход по току составляет 93 %. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,195 г)

128. Сколько времени надо проводить электролиз для полного выделения меди из раствора сульфата меди при токе 0,3 А, если содержание меди в электролите 0,2 г и выход по току составляет 90%. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения электролиза. (Ответ: 37,5 мин)

129. Навеску сплава 0,4450 г перевели в раствор и испытали на содержание меди методом электролиза при токе 0,35 А в течении 40 минут, при этом масса катода увеличилась на 0,1892 г. Определите достаточно ли времени для полного выделения меди при электролизе, если выход по току составляет 90 % и определите процентное содержание меди в сплаве. (Ответ: $\tau = 32$ мин, 42,52 %)

130. Определите время электролиза раствора $NiCl_2$, содержащего 0,25 г никеля при токе 0,15 А, если считать выход по току 100 %. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 91,3 мин.)

131. Рассчитайте время электролиза 25 мл 0,3Н $CuSO_4$ для полного выделения меди при токе 0,2 А, если выход по току составляет 95%. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций. (Ответ: 63 мин.)

132. Сколько грамм серебра выделится на катоде при электролизе раствора $AgNO_3$, если ток 0,25 А, выход по току 90 % и время электролиза 40 мин. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,6037 г.)

133. Сколько грамм диоксида свинца выделится на аноде при электролизе соли свинца в азотной кислоте, если ток 0,1 А, время электролиза 20 мин и выход по току 85 %. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,1265 г.)

134. Сколько грамм цинка выделится на катоде при электролизе 50 мл 0,1Н $ZnSO_4$, если ток 0,3 А, время электролиза 10 мин, выход по току 95 %. До-

стигается ли при этом полное выделение цинка на катоде. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,058 г.)

135. Сплав содержит около 30 % меди, взятая навеска сплава для электролиза 2,5420 г. Какое время необходимо проводить электролиз взятой навески, чтобы выделение меди из раствора CuSO_4 на катоде было полным при токе 0,5 А, если выход по току 90%. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 86 мин.)

136. Какую навеску сплава, содержащего приблизительно 2,5 % меди, надо взять для определения Cu электролизом, если масса выделившейся меди на катоде должна составлять 0,1 г. (Ответ: 4г.)

137. При определении меди в сплаве методом электролиза взята навеска 4,283 г, которая после растворения переведена в мерную колбу емкостью 200 мл. Для электролиза взято 50 мл полученного раствора. масса электрода до электролиза составляла 26,1824 г, после электролиза 26,3111г. Вычислите процентное содержание меди в исследуемом образце. (Ответ: 12,01 %)

138. Сплав содержит 1,8 % меди, для электролиза взята навеска 3,62 г. Сколько грамм меди выделится на катоде при электролизе, если выход по току равен 100%. (Ответ: 0,65 г.)

139. Определите объемы веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора KCl , если ток 5 А, время электролиза 10 мин, а выход по току 85 %. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза. (Ответ: 0,269 л H_2 и 0,269 л O_2)

140. Определите выход по току цинка, если при электролизе раствора ZnSO_4 при силе тока 2 А, в течении 20 минут на катоде выделилось 0,8 г. Zn . (Ответ: 98,4 %)

141. Навеску руды массой 1,25 г, содержащую никель, растворили, отделили мешающие компоненты и через полученный раствор пропустили ток силой 150 мА. По истечении 20 минут весь никель выделился на катоде. Определите процентное содержание никеля в руде, если выход по току составлял 97 %. (Ответ: 4,2 % Ni)

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемая уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^0} + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (4.1)$$

для полуреакции $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$,

где E_{Me^{n+}/Me^0}^0 - стандартный электродный потенциал, В, т.е. потенциал окислительно-восстановительной системы Me^{n+}/Me при активности окисленной формы Me^{n+} ($a_{Me^{n+}}$) равной единице;

R - универсальная газовая постоянная (8,312 Дж/моль·К);

T - абсолютная температура; К;

F - число Фарадея (96500 Кл/моль);

n - число молей электронов, принимающих участие в электродной реакции;

$a_{Me^{n+}}$ - активная концентрация иона металла в растворе, моль/л;

Подставляя $T = 298$ и численные значения констант в уравнение (4.1), получим:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (4.2)$$

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе, т.е. потенциал индикаторного электрода измеряют как функцию концентрации определяемого иона, погружая электрод в анализируемый раствор, (прямая потенциометрия – ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании; по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования, который зависит от объема титранта, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия; реакции окисления-восстановления; реакции осаждения и комплексообразования.

В потенциометрии для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-математических величин обычно применяют обратимый гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определённых ионов в растворе, называется *индикаторным*.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают другой электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом *сравнения*.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов:

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными. Например, активный металлический электрод 1-ого рода (серебряный, медный, кадмиевый и др.) или инертный металлический электрод (платиновый).

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионнообменные реакции, называют мембранными или ионнообменными. Их называют также ионселективными.

Ионселективные электроды делятся на три группы:

- 1) твёрдые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- 2) стеклянные электроды;
- 3) жидкостные электроды;
- 4) газовые электроды;
- 5) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Зависимость потенциала ионселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнение Никольского):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + k_{A,B}^{nom} \cdot a_B^{z(A)/z(B)} + \dots) \quad (4.3)$$

где const - константа, зависящая от свойств мембраны электрода;

z_F - число, по знаку и величине равное заряду определяемого иона А;

$k_{A,B}^{nom}$ - потенциометрический коэффициент селективности, характеризующий способность электрода различать определяемый ион А и посторонний ион В.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия – ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании; по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия; реакции окисления-восстановления; реакции осаждения и комплексообразования.

Для окислительно-восстановительных систем типа:



уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E_{OK/BOC} = E_{OK/BOC}^0 + \frac{0,059}{n} * \lg \frac{[Oк]^a}{[Boc]^b} \quad (4.4),$$

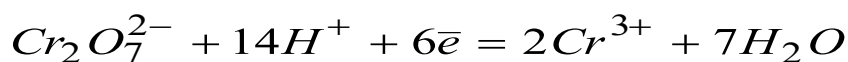
где $E_{OK/BOC}^0$ - стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

[Ок] и [Вос] - равновесные молярные концентрации окислителя и его восстановленной формы, моль/л.

a,b - стехиометрические коэффициенты.

Если реакция окисления (или восстановления) протекает с участием ионов H^+ или OH^- , то их концентрация влияет на значение потенциала и учитываются в уравнении Нернста.

Например, для полуреакции:



окислительно-восстановительный потенциал по уравнению Нернста определяется следующим выражением:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

ЭДС гальванического элемента определяется соотношением:

$$E_{ГЭ} = E_K - E_A \quad (4.5)$$

где E_K - потенциал катода (положительный электрод) гальванического элемента; E_A - потенциал анода (отрицательный электрод).

Поскольку потенциал стандартного водородного электрода принят за нуль, Э.Д.С. цепи, где он является одним из электродов, в соответствии с уравнением (4.1) равна потенциалу другого электрода.

Практически для этой цепи водородный электрод используется сравнительно редко. Более удобны в работе специальные электроды сравнения, обладающие устойчивым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока.

В качестве электродов сравнения часто используются каломельный и хлорсеребряный электроды. Это электроды второго рода. В отличие от электродов первого рода, образованных, например, металлом и раствором его хорошо растворимой соли, электрод второго рода состоит из металла и его малорастворимого соединения, помещённых в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом.

Например, система из металлического серебра в растворе нитрата серебра представляет собой типичный электрод первого рода. Потенциал такого электрода может быть рассчитан по уравнению:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} * \lg a_{Cl^-}$$

Если серебро покрыть слоем хлорида серебра и поместить в раствор KCl, то система будет относиться к электродам второго рода (хлорсеребряный электрод) и потенциал его будет зависеть от активности ионов хлора:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/AgCl}^0 - \frac{0,059}{1} \lg a_{Cl^-}$$

Тогда потенциал электрода второго рода зависит от активности аниона малорастворимого соединения, входящего в состав электрода.

Индикаторные электроды можно изготавливать из различных металлов, способных давать обратимые полуреакции. Например, из серебра, меди, ртути, свинца и кадмия. Потенциалы этих металлов воспроизводимо и предсказуемо отражают активность их ионов в растворе.

Серебряный электрод, служащий в качестве индикаторного электрода для хлорид-ионов, является примером электрода второго рода, поскольку он измеряет концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электронов. Тот же электрод, используемый в качестве индикаторного электрода для ионов серебра, функционирует как электрод первого рода, по-

сколько его потенциал зависит от концентрации вещества, непосредственно участвующего в электродной реакции.

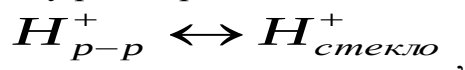
В окислительно-восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов часто применяют инертные металлы, например платину или золото. Потенциал, возникающий на таких электродах, зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.

Металлические индикаторные электроды изготавливают из скрученной проволоки, плоской металлической пластинки или тяжелой металлической болванки. Обычно при погружении в раствор электрода с большой поверхностью гарантируется быстрое достижение равновесия.

Часто важно перед работой тщательно очистить поверхность металла. Удовлетворительным методом очистки для многих металлов является быстрое погружение в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

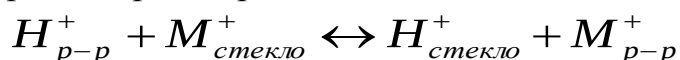
Для определения рН могут быть использованы различные электроды - водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный и др. Наибольшее практическое применение в последнее время нашёл стеклянный электрод, используемый в широком интервале рН и в присутствии окислителей. Стеклянный электрод представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором HCl или каким либо буферным раствором. Внутрь шарика помещают хлорсеребряный электрод. Это устройство закрывают защитной трубкой. Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивают в 0,1N HCl. При этом ионы водорода из раствора обмениваются на ионы натрия из стеклянной мембраны и в системе устанавливается некоторое равновесие. Подготовленный таким образом электрод, в котором протоны поверхности стекла находятся в равновесии с протонами раствора, может быть использован для определения рН.

Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом:



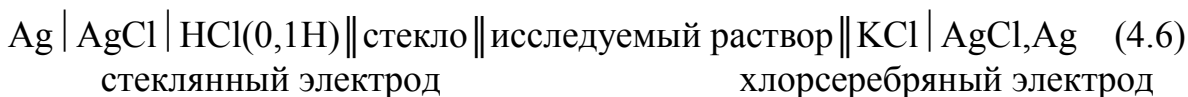
т.е. она не связана с переходом электронов.

Существенное изменение рН может сдвинуть равновесие, установившееся на стекле между ионами водорода и ионами щелочного металла. В этом случае электродная реакция будет включать также обмен ионами щелочного металла из стекла на ион водорода из раствора:



В связи с этим равновесием стеклянный электрод в щелочных растворах может работать как индикаторный на ионы щелочного металла.

Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и в растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды. Между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

Стандартный потенциал стеклянного электрода $E_{\text{стекл.}}^0$ можно найти, если измерить Э.Д.С. цепи типа (4.6), взяв в качестве исследуемого раствора ряд стандартных буферных растворов. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой прибора по стандартным буферным растворам, т.к. шкала рН - метров проградуирована в единицах рН.

Стеклянный электрод почти полностью вытесняет другие электроды при измерениях рН. Он удобен в работе и в меньшей степени, чем другие электроды, подвержен действию посторонних примесей.

Уравнения (4.1 - 4.5) позволяют:

- вычислить потенциал индикаторного электрода в растворе данного состава;
- рассчитать соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в анализируемом растворе при данном потенциале;
- рассчитать концентрацию окисленной и восстановленной формы в анализируемом растворе при данном потенциале
- оценить величину коэффициента селективности;
- оценить погрешность измерения концентрации иона с помощью ионоселективного электрода в присутствии посторонних ионов;
- оценить величины констант химических равновесий.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода.

При потенциометрическом титровании часто получают другие данные, чем при прямом потенциометрическом измерении. Например, прямое измерение с рН-чувствительным электродом дает концентрацию ионов водорода в растворе уксусной кислоты. Потенциометрическое титрование того же самого раствора дает информацию о том, сколько уксусной кислоты содержится в растворе.

Широко применяемое потенциометрическое фиксирование конечной точки дает более точные данные, чем соответствующий индикаторный метод.

Оно особенно удобно при титровании окрашенных или непрозрачных растворов и для обнаружения в растворах веществ, о существовании которых не предполагали.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения.

Обычно титрование включает измерение и запись потенциала ячейки (или показания рН) после каждого прибавления реагента. В начале титрования титрант добавляют большими порциями, по мере приближения конечной точки (на это указывает большое изменение потенциала при добавлении порции реагента) порции уменьшают.

После прибавления каждой порции реагента требуется выждать некоторое время для достижения равновесия. При титровании для достижения равновесия может потребоваться несколько минут, особенно вблизи точки эквивалентности. Хорошее титрование часто эффективно ускоряет достижения равновесия.

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой состоит в построении графика зависимости потенциала от объема реагента.



Рис 4.1. Интегральная кривая потенциометрического титрования

Затем визуально определяют среднюю точку участка, соответствующего вертикальному подъему кривой, и принимают ее за конечную точку.

Второй способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента (т.е. нахождения $\Delta E/\Delta V$). График, построенный с использованием этого параметра как функции относительно объема, имеет острый максимум в конечной точке.

К построению такой дифференциальной кривой прибегают в том случае, если на графике $E-V$ (титр) скачок E небольшой и точку эквивалентности определить трудно.

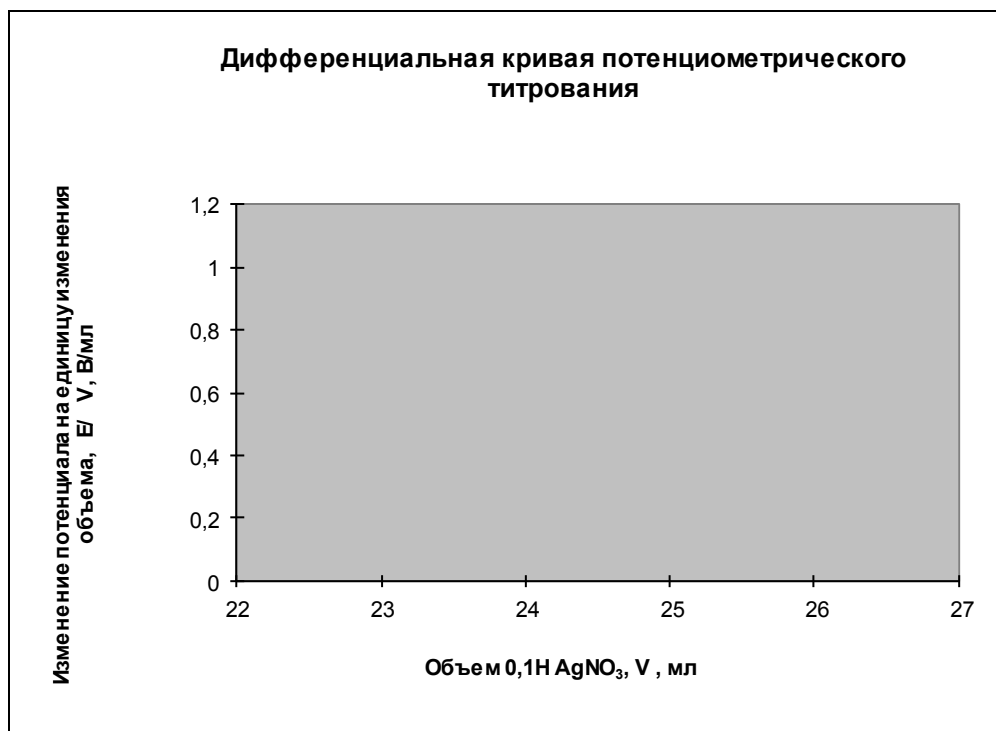


Рис. 4.2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

К построению такой дифференциальной кривой прибегают в том случае, если на графике $E-V$ титранта скачок потенциала небольшой и точку эквивалентности определить трудно.

С другой стороны, это отношение можно вычислить во время титрования и записать вместо потенциала.

Рассмотренные выше способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение совершенно справедливо при условии, что вещества, участвующие в химической реакции, взаимодействуют друг с другом в эквивалентных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

При титровании, например, кислоты щелочью концентрация ионов H^+ будет уменьшаться, вызывая возрастание ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов.

В точке эквивалентности происходит резкий скачок ЭДС, вызванный резким изменением потенциала индикаторного электрода. Величина скачка в этом титровании зависит от силы кислоты и концентрации раствора. С уменьшением силы кислоты (ее константы диссоциации) и концентрации раствора скачок титрования уменьшается, в связи с чем очень слабая кислота и очень разбав-

ленные растворы титровать вообще нельзя, так как на кривой титрования не будет скачка и, следовательно, не будет обнаружена точка эквивалентности.

При титровании смеси кислот различной силы на кривой титрования появится несколько скачков.

Аналогичный вид имеют кривые титрования методом осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. Если в растворе присутствуют вещества, образующие с титрантом соединения различной растворимости, различной устойчивости и т.д., на кривой титрования также будет наблюдаться несколько скачков. Например, можно найти содержание каждого из компонентов в смеси хлорида и иодида путем потенциометрического титрования анализируемого раствора нитратом серебра с серебряным электродом. Кроме рассмотренного классического метода потенциометрического титрования нередко используются его новые варианты - некомпенсационные методы и методы титрования под током.

В некомпенсационном методе потенциометрического титрования измеряют не ЭДС, а ток, возникающий в гальваническом элементе.

В начальный момент титрования ЭДС элемента компенсируют внешней ЭДС, и ток в цепи отсутствует. В процессе титрования компенсация нарушается, в цепи возникает ток, причем в точке эквивалентности ток резко возрастает пропорционально скачку ЭДС в этой области. Точку эквивалентности можно фиксировать непосредственно по резкому возрастанию тока или найти графически по зависимости $\Delta i / \Delta v - v$, где Δi - приращение силы тока при добавлении в раствор Δv мл титранта.

К некомпенсационным методам можно отнести и потенциометрическое титрование с биметаллической парой электродов. Этот метод основан на том, что разные инертные металлы с разной скоростью отзываются на изменение потенциала раствора. Например, платина быстро реагирует на изменение концентраций окисленной и восстановленной форм, а вольфрам медленно. Поэтому, если опустить платиновый и вольфрамовый электроды в титруемый раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему, и измерять разность потенциалов между ними в ходе титрования, то до точки эквивалентности она будет близка к нулю, а в точке эквивалентности резко возрастает.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить определения в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Необходимо отметить также возможности определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрования в мутных и окрашенных средах.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое количество отсчетов.

4.1. Примеры решения задач

Пример 4.1.1

Вычислите потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди (2), относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 мл раствора 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Решение:

Стандартные потенциалы медного электрода 0,345 В, насыщенного хлорсеребряного электрода (ХСЭ) 0,201 В. потенциал медного электрода зависит от концентрации ионов меди (2): $E = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059 / 2 \lg [\text{Cu}^{2+}]$

Концентрация меди в растворе:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = n / V = m / (M V)$$

V - объем, в котором растворена навеска, л.

$M[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 241 \text{ г / моль}$; $V = 0,150 \text{ л}$, следовательно:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 24,2 / 241,6 \cdot 0,150 = 0,668 \text{ моль/л.}$$

Подставив значение концентрации меди (2) в уравнение Нернста, получим:

$$E(\text{Cu}) = 0,345 + 0,059 / 2 \cdot \lg 0,668 = 0,340 \text{ В}$$

ЭДС гальванического элемента из медного и насыщенного ХСЭ:

$$E = E(\text{Cu}) - E(\text{ХСЭ}) = 0,340 - 0,201 = 0,139 \text{ В.}$$

Пример 4.1.2.

Вычислите потенциал водородного электрода в растворе 0,05 М муравьиной кислоты, на 50 % оттитрованной 0,05 М раствором гидроксида калия.

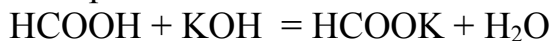
Решение:

Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$E = - 0,059 \text{ рН ,}$$

следовательно, вычислим концентрацию ионов водорода в растворе.

В результате протекания реакции:



в растворе со слабым электролитом НСООН будет находиться соль НСООК. Концентрация ионов водорода, образующихся при диссоциации НСООН, определим по уравнению константы диссоциации:

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-] / [\text{НСООН}] = 1,84 \cdot 10^{-4}$$

В момент, когда кислота оттитрована на 50 %:

$$[\text{НСООН}] = [\text{НСОО}^-]$$

следовательно, $[\text{H}^+] = K = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$

Потенциал водородного электрода в момент, когда раствор оттитрован на 50 %, равен:

$$E(2 \text{ H}^+ / \text{H}_2) = 0,059 \lg 1,84 \cdot 10^{-4} = - 0,217 \text{ В}$$

Пример 4.1.3

Вычислите потенциал платинового электрода в растворе сульфата железа (2), на 99 % оттитрованного раствором перманганата калия.

Решение:

Потенциал платинового электрода определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм. В данном растворе до точки эквивалентности в растворе

пара $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$, для которой стандартный потенциал $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ В, а уравнение Нернста:

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}].$$

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99 %, то $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99 / 1 = 99 = 100$. Следовательно, потенциал платинового электрода:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 100 = 0,888 \text{ В.}$$

Пример 4.1.4

Вычислить рН раствора, в котором потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному электроду равен 0,170 в при 20 С.

Решение:

Потенциал хингидронного электрода ($E_{\text{ХГ}}$) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или с рН уравнением и при 20 С:

$$E_{\text{ХГ}} = 0,699 + 0,058 \lg [\text{H}^+] = 0,699 - 0,058 \text{ рН}$$

ЭДС гальванического элемента из хингидронного (ХГ) и каломельного (К) электродов:

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{К}} = 0,170 \text{ В}$$

Потенциал каломельного электрода $E_{\text{К}} = 0,282 \text{ В}$ (по справочнику), следовательно:

$$\begin{aligned} 0,170 &= 0,699 - 0,058 \text{ рН} - 0,282 \\ \text{рН} &= (0,699 - 0,282 - 0,170) / 0,058 = 4,19 \end{aligned}$$

Пример 4.1.5

Построить интегральную кривую потенциометрического титрования 20 мл 0,02М раствора H_2SO_4 0,1М раствором КОН.

Решение:

Переведем молярные концентрации растворов в молярные концентрации эквивалента ($C_{\text{Н}}$) согласно соотношениям:

$$C_{\text{Н}} = \frac{C_{\text{М}}}{f},$$

где $C_{\text{М}}$ – молярная концентрация раствора, моль / л ;

$C_{\text{Н}}$ – молярная концентрация эквивалента раствора, моль / л ;

f – фактор эквивалентности.

$$f_{\text{кислоты}} = \frac{1}{n_{\text{H}^+}}; \quad f_{\text{основания}} = \frac{1}{n_{\text{ОН}^-}},$$

где:

n_{H^+} – количество ионов H^+ , содержащихся в кислоте;

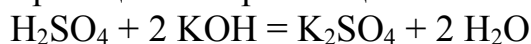
$n_{\text{ОН}^-}$ – количество ионов ОН^- , содержащихся в основании.

$$\text{Имеем} \quad f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2}, \quad f_{\text{KOH}} = \frac{1}{1},$$

тогда для H_2SO_4 $C_{\text{Н}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot 2}{1} = 0,04$ моль/л

для КОН $C_{\text{Н}} = \frac{C_{\text{М}}}{1} = 0,1$ моль/л

2. При титровании идет реакция нейтрализации :





С изменением концентрации водородных ионов меняется потенциал индикаторного электрода:

$$E_{\frac{2H^+}{H_2}} = E^0_{\frac{2H^+}{H_2}} + 0,059 \lg [H^+]$$

Поскольку $E^0_{2H^+/H_2} = 0$, получим:

$$E_{\frac{2H^+}{H_2}} = 0,059 \lg [H^+] \quad (4.1)$$

Для построения кривой титрования, вычисляем потенциал по уравнению (4.1) до точки эквивалентности (разбавлением раствора пренебрегаем).

Так как H_2SO_4 и KOH являются сильными кислотой и основанием, то концентрации ионов H^+ и OH^- равны молярным концентрациям эквивалента этих растворов, тогда $[H^+] = 0,04$ моль/л, $[OH^-] = 0,1$ моль/л.

Для полной нейтрализации кислоты необходимо добавить 8 мл KOH , согласно следующему равенству:

$$C(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = C(KOH) \cdot V(KOH)$$

$$V_{KOH} = \frac{C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{C_{KOH}} = \frac{0,04 \cdot 20}{0,1} = 8 \text{ мл}$$

1. К началу титрования $[H^+] = 0,04$ моль/л, тогда:

$$E_1 = 0,059 \cdot \lg 4 \cdot 10^{-2} = 0,059 \cdot (0,6 - 2) = -0,0826 \text{ В} \approx -83 \text{ мВ}$$

2. Добавлено 4 мл щелочи, т.е. оттитровано 50 % кислоты.

Тогда оттитровано:

$$[H^+] = 0,04 \cdot 50/100 = 0,02 \text{ моль/л,}$$

осталось кислоты: $[H^+] = 0,04 - 0,02 = 0,02$ моль/л.

При этом:

$$E_2 = 0,059 \cdot \lg 0,02 = 0,059 \cdot (0,3 - 2) = -0,1 \text{ В} \approx -100 \text{ мВ.}$$

3. Добавлено 7,2 мл щелочи, т.е. оттитровано $7,2 \cdot 100/8 = 90\%$ кислоты, что соответствует концентрации:

$$[H^+] = 0,04 \cdot 0,9 = 0,036 \text{ моль/л,}$$

осталось кислоты: $[H^+] = 0,04 - 0,036 = 0,004$ моль/л,

при этом:

$$E_3 = 0,059 \cdot \lg 0,004 = 0,059 \cdot (0,6 - 3) = -0,141 \text{ В} \approx -141 \text{ мВ.}$$

4. Прибавлено 7,92 мл щелочи, т.е. оттитровано $\frac{7,92 \cdot 100}{8} = 99\%$ кислоты, или $[H^+] = 0,04 \cdot 0,99 = 0,0396$ моль/л; осталось кислоты:

$$[H^+] = 0,04 - 0,0396 = 0,0004 \text{ моль / л.}$$

При этом:

$$E_4 = 0,059 \cdot \lg 0,0004 = 0,059 \cdot (0,6 - 4) = -0,2 \text{ В} \approx -200 \text{ мВ.}$$

5. Оттитровано 99,9 % кислоты, т.е.:

$[H^+] = 0,04 \cdot 0,999 = 0,03996$ моль/л;
 осталось кислоты: $[H^+] = 0,04 - 0,03996 = 0,00004$ моль / л.

При этом:

$$E_5 = 0,059 \cdot \lg 0,00004 = 0,059 \cdot (0,6 - 5) = -0,26 \text{ В} \approx -260 \text{ мВ.}$$

Если оттитровано 99,9 % кислоты, следовательно, прилито $\frac{8 \cdot 99,9}{100} = 7,992$ мл щелочи. Объем оставшейся кислоты равен:

$$20 - 19,98 = 0,02 \text{ мл, т.е. полкапли.}$$

6. При добавлении следующей капли щелочи (её объём 0,04 мл) нейтрализуется оставшаяся кислота и создается избыток щелочи в $(0,04 - 0,008 \text{ мл}) = 0,032 \text{ мл}$ или $\frac{0,032 \cdot 100}{8} = 0,4\%$

Найдем концентрацию ионов H^+ , когда прилито 8,032 мл щелочи. В этот момент:

$$[OH^-] = 0,1 \cdot \frac{0,4}{100} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, то при $[OH^-] = 4 \cdot 10^{-4}$, получим

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Тогда:

$$E_6 = 0,059 \cdot \lg 2,5 \cdot 10^{-11} = 0,059 \cdot (0,4 - 11) = -6,25 \text{ В} \approx -625 \text{ мВ.}$$

7. Избыток щелочи составляет 1%, т.е. прилито 8,08 мл.

Тогда $[OH^-] = 0,1 \cdot \frac{1}{100} = 10^{-3}$ и $[H^+] = 10^{-11}$. При этом:

$$E_7 = 0,059 \cdot \lg 10^{-11} = -0,649 \text{ В} \approx -649 \text{ мВ.}$$

8. Избыток щелочи составляет 10 %, т.е. всего прилито 8,8 мл щелочи:

$$[OH^-] = 0,1 \cdot 10/100 = 10^{-2} \quad [H^+] = 10^{-12}.$$

$$E_8 = 0,059 \cdot 10^{-12} = -0,708 \text{ В} = -708 \text{ мВ.}$$

На основании полученных результатов строят кривую потенциометрического титрования в координатах $V_{\text{КОН}} - E_{\text{мВ}}$.

Пример 4.1.6

Навеску 0,1012г нефелинового концентрата растворили и подготовили для потенциометрического титрования алюминия 0,3Н раствором фторида натрия. По результатам анализа построить интегральную и дифференциальную кривые титрования и определить процентное содержание (по массе) оксида алюминия в нефелиновом концентрате:

$E, \text{В}$	0,62	0,623	0,625	0,630	0,655	0,710	0,86	0,98	1,03	1,075	1,11	1,13
$V_{\text{NaF,}} \text{ мл}$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0

Решение:

1. Строим интегральную кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V$ (рис. 4.4)

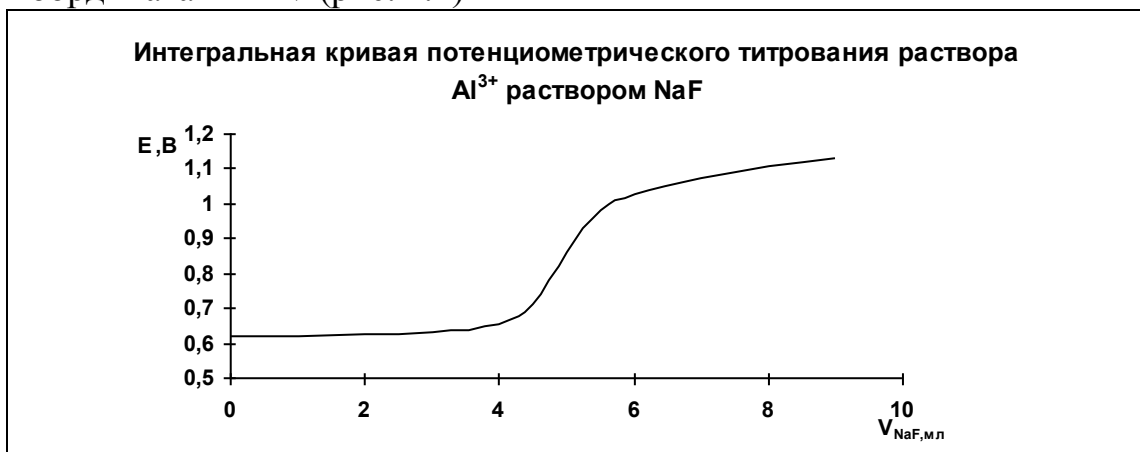


Рис. 4.4. Интегральная кривая потенциометрического титрования

2. Строим дифференциальную кривую титрования в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ (рис. 4.5)

$E, \text{В}$	$V_{NaF}, \text{мл}$	ΔE	ΔV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,62	0			0,003
		0,003	1	
0,623	1			0,002
		0,002	1	
0,625	2			0,005
		0,005	1	
0,63	3			0,025
		0,025	1	
0,655	4			0,11
		0,055	0,5	
0,71	4,5			0,3
		0,15	0,5	
0,86	5			0,24
		0,12	0,5	
0,98	5,5			0,1
		0,05	0,5	
1,03	6			0,045
		0,045	1	
1,075	7			0,035
		0,035	1	
1,11	8			0,02
		0,02	1	
1,13	9			

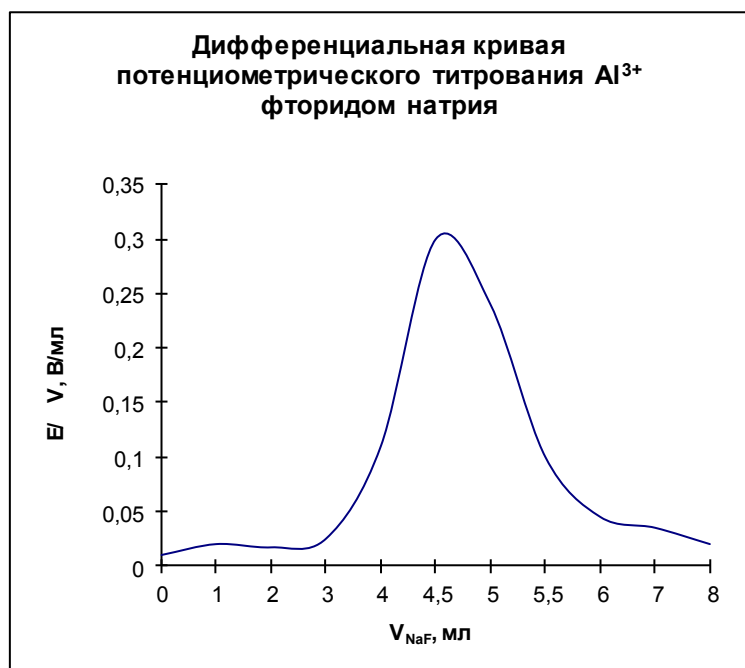


Рис. 4.5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

3. Находим эквивалентный объем раствора фторида натрия, пользуясь графиком, изображенном на рис. 4.4. Эквивалентный объем титранта можно находить по перегибу на интегральной кривой потенциометрического титрования, но в рассматриваемой задаче скачок на прямой получился «размытым».

$$V_{\text{экв NaF}} = 4,5 \text{ мл.}$$

4. Рассчитаем титр NaF по Al^0 .

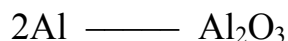
$$T_{\text{NaF}/\text{Al}^0} = \frac{C_{H_{\text{NaF}}} \cdot M_{\text{эквAl}}}{1000}$$

$$T_{\text{NaF}/\text{Al}} = \frac{0,3 \cdot 9}{1000} = 0,0027 \text{ г/мл}$$

5. Найдем массу алюминия:

$$m_{\text{Al}} = T_{\text{NaF}/\text{Al}} \cdot V_{\text{эквNaF}} = 0,0027 \cdot 4,5 = 0,01215 \text{ г}$$

и соответствующее этой массе алюминия количество оксида алюминия:



$$\begin{array}{lcl} 2 \cdot 27 \text{ г Al} & \longrightarrow & 100 \text{ г Al}_2\text{O}_3 \\ 0,01215 \text{ г Al} & \longrightarrow & x \text{ г Al}_2\text{O}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{0,01215}{54} = 0,02295 \text{ г Al}_2\text{O}_3$$

6. Вычислим процентное содержание оксида алюминия в нефелиновом концентрате:

в 0,1012 г технического образца содержится 0,02295 г Al_2O_3

в 100 г технического образца содержится x г Al_2O_3 ,

отсюда:

$$x = \frac{100 \cdot 0,02295}{0,1012} = 22,68$$

Таким образом, массовая доля Al_2O_3 в образце 22,68%.

4.2. Задачи для самостоятельного решения № 142 - 164

142. Рассчитайте величину потенциала платинового электрода в растворе сульфата железа (II), оттитрованного раствором дихромата калия на 50 %. Концентрация ионов водорода в растворе 1 моль/л.

143. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с $\text{pH} = 5,0$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Ответ (- 0,167 В)

144. Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем ионы VO^{2+} , VO_2^+ и 0,01М раствор HCl , равен 0,640В относительно НКЭ (Енкэ = 0,242 В). Рассчитайте соотношение $[\text{VO}_2^+] / [\text{VO}^{2+}]$.

(Ответ 100:1)

145. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, помещенного в раствор, содержащий 27 г хлорида алюминия в 200 мл раствора, относительно стандартного водородного электрода

(Ответ : - 1,66 В)

146. Потенциал стеклянного электрода в буферном растворе с $\text{pH} 4,00$ равен 0,209 при 25 С. Вычислите pH неизвестного раствора, потенциал которого 0,301 В.

(Ответ: 5,56 В)

147. Вычислите потенциал медного электрода, помещенного в раствор, содержащий 16 г CuSO_4 в 1 л раствора, относительно стандартного водородного электрода.

(Ответ: 0,316 В).

148. Железный-электрод помещён в раствор, содержащий 20,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора. Вычислите его потенциал по отношению к нормальному каломельному электроду.

(Ответ: 0,761 В) .

149. Платиновый электрод помещён в раствор, содержащий 15,8 г KMnO_4 и 2,23 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 л раствора, $\text{pH}=1$. Вычислите потенциал его относительно стандартного водородного электрода.

(Ответ: 1,401В).

150. Потенциал стеклянного электрода в буферном растворе с $\text{pH} = 4,00$ равен 0,209В при 25°C. Вычислите pH раствора, потенциал которого 0,070 В. (Ответ: 1,67)

151. Рассчитайте потенциал платинового электрода в растворе FeSO_4 , оттитрованном раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 100%. $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.

(Ответ: 1,250 В).

152. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрациях хлоридов 100, 150, 200 мкг/л составило соответственно 3,0, 4,2 и 5,8 мВ. Определите концентрацию иона Cl^- моль/л, если потенциал электрода составляет 6,2 мВ. (Ответ: 225 мкг/л)

153. Рассчитайте потенциал водородного электрода в 0,05М растворе NH_4OH , оттитрованном 0,05М раствором HCl на 10%.

(Ответ: -0,591В).

154. Вычислите потенциал хингидронного электрода в растворе кислоты с $\text{pH} = 2,0$ по отношению к стандартному водородному электроду. (Ответ: 0,601).

155. Вычислите потенциал серебряного-электрода по отношению к нормальному хлорсеребряному в 10^{-2} М растворе KCl , оттитрованном 10^{-2} М раствором AgNO_3 на 100%. (Ответ: 0,279В).

156. ЭДС электрохимической цепи хингидронный электрод HCOONa // 1М KCl , AgCl/Ag составляет 0,006В при 20°C. Рассчитайте pH раствора.

(Ответ: 7,91)

157. Вычислите потенциал цинкового электрода в растворе, содержащем 0,68 г. ZnCl_2 и 0,805 г. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл. раствора относительно каломельного электрода (0,1 н НКЭ) при 20°C.

(Ответ: 1,1628 В)

158. К 0,05 н раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавили эквивалентное количество KI . Вычислите потенциал Pb -электрода относительно нормального каломельного электрода при 30°C.

(Ответ: 0,5026 В).

159. Вычислите потенциал платинового электрода в 0,1н растворе KMnO_4 , оттитрованном раствором CrSO_4 такой же концентрации на 99%.

(Ответ: 1,475В)

160. Вычислите потенциал Cd -электрода в растворе, содержащем 18,8 г. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в 1 л раствора при 25°C относительно СВЭ.

(Ответ: -0,435В).

161. Вычислите потенциал платинового электрода в 0,1н растворе FeSO_4 , оттитрованном раствором KBrO_3 0,1 н в ТЭ.

(Ответ: 1,330 В)

162. Постройте интегральную кривую потенциометрического титрования 50 мл 0,15 М раствора HCl 0,15Н раствором KOH .

163. Постройте интегральную кривую потенциометрического титрования 25 мл 0,01 М раствора H_2SO_4 0,15 н раствором NaOH .

164. Вычислите потенциал системы при 25 С в процессе титрования в момент, когда оттитровано 50 % HCl , если титруется 100 мл 0,2Н раствора HCl 0,15Н раствором KOH . (Ответ: -0,059В)

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ E° ОТНОСИТЕЛЬНО
СТАНДАРТНОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ 25 °С

Элемент	Высшая степень окисления	$+n\bar{e}$	Низшая степень окисления	E° , В
<i>Cl</i>	Cl^{4+}	$+\bar{e}$	Cl^{3+}	+1,77
<i>Cr</i>	Cr^{3+}	$+\bar{e}$	Cr^{2+}	-0,41
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+6\bar{e}$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
<i>Fe</i>	Fe^{3+}	$+\bar{e}$	Fe^{2+}	+0,77
	$Fe(CN)_6^{3-}$	$+\bar{e}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	+0,364
<i>Mn</i>	$MnO_4^- + 8H^+$	$+5\bar{e}$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
<i>N</i>	$NO_3^- + 3H^+$	$+2\bar{e}$	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
<i>Sn</i>	Sn^{4+}	$+2\bar{e}$	Sn^{2+}	+0,15
<i>Ti</i>	Ti^{4+}	$+\bar{e}$	Ti^{3+}	0,092
	Ti^{3+}	$+\bar{e}$	Ti^{2+}	- 0,37
<i>Tl</i>	Tl^{3+}	$+2\bar{e}$	Tl^+	+ 1,25
<i>U</i>	$UO_2^{2+} + 4H^+$	$+2\bar{e}$	$U^{4+} + 2H_2O$	+ 0,55
<i>V</i>	V^{3+}	$+\bar{e}$	V^{2+}	- 0,255
	$VO^{2+} + 2H^+$	$+\bar{e}$	$V^{3+} + H_2O$	0,337

Приложение 2

ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

№		З	А	Д	А	Ч	И	
1	1	21	41	61	81	101	121	142
2	2	22	42	62	82	102	122	143
3	3	23	43	63	83	103	123	144
4	4	24	44	64	84	104	124	145
5	5	25	45	65	85	101	125	146
6	6	26	46	66	86	102	126	147
7	7	27	47	67	87	103	127	148
8	8	28	48	68	88	104	128	149
9	9	29	49	69	89	105	129	150
10	10	30	50	70	90	106	130	151
11	11	32	51	71	91	107	131	152
12	12	32	52	72	92	108	132	153
13	13	33	53	73	93	109	133	154
14	14	34	54	74	94	110	134	155
15	15	35	55	75	95	111	135	156
16	16	36	56	76	96	112	136	157
17	17	37	57	77	97	113	137	158
18	18	38	58	78	98	114	138	159
19	19	39	59	79	99	115	139	160
20	20	40	60	80	100	116	140	161
21	5	24	45	67	87	117	141	162
22	6	25	44	76	89	118	124	163
23	7	26	43	69	88	119	125	164
24	8	21	42	78	86	120	123	142
25	9	22	41	75	85	105	122	143
26	10	23	47	64	84	106	121	144
27	11	24	46	73	83	107	126	145
28	12	29	49	62	82	108	127	146
29	13	27	48	71	91	109	128	147
30	14	28	50	70	95	110	129	148
31	15	30	51	72	96	111	130	150

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия и технический анализ: Учеб. пособие для студ. металлург. спец. вузов / В.И. Посыпайко, Н.А. Васина. – М.: Высш. шк., 1979. – 384 с.
2. Классические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 49 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Default.asp> – Загл. с титул. экрана.
3. Растворы [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина, С.А. Крылова. – Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2014. – 93 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Default.asp> – Загл. с титул. экрана.
4. Махоткина Е.С. Растворы электролитов и неэлектролитов [Текст]: учеб. пособие / Махоткина Е.С., Шубина М.В., Крылова С.А. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2012. – 91 с.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И.Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - 2 изд., стер. - М.: ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2011. - 542 с.
6. Валова (Копылова), В. Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа[Электронный ресурс] : Практикум / В. Д. Валова (Копылова), Е. И. Паршина. - М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2013. - 200 с.
7. Аналитическая химия: Учебник / Мовчан Н.И., Романова Р.Г., Горбунова Т.С. и др. - М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. - 394 с.
8. Практикум по общей и неорганической химии (часть 1) [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 51 с. – Режим доступа: <http://magtu.ru:8085/marcweb2/Default.asp> – Загл. с титул. экрана.
9. Махоткина Е.С. Растворы [Текст]: учеб. пособие / Е.С.Махоткина, М.В.Шубина. - Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос.техн.ун-та им.Г.И.Носова, 2006. - 67 с.

Учебное текстовое электронное издание

**Махоткина Елена Станиславовна
Шубина Марианна Вячеславовна**

**МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ.
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ**

Задачник

1,41 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2018 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «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