

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
2016 г.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методические указания
по выполнению практических работ
для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая
технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундамен-
тальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Курск 2016

УДК 544.6

Составитель: А.В. Лысенко

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

Электрохимия: методические указания по выполнению практических работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.В. Лысенко. Курск, 2016, 34 с.: ил. 5, табл. 13. Библиогр.: 34 с.

Излагаются методические рекомендации к практическим работам по дисциплине «Физическая химии». Рассмотрены примеры решения типовых задач по электрохимическим методам анализа. Для студентов приведены многовариантные задачи и индивидуальные задания для самостоятельного решения.

Методические указания предназначены для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *5.02.16* Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. *1,9* Уч.-изд. л. *1,7* Тираж 100 экз. Заказ *52* Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

| | |
|--|----|
| 1 Теоретические основы | 4 |
| 2 Электрохимические методы анализа | 6 |
| 2.1 Электролиз и кулонометрический метод анализа | 6 |
| 2.1.1 Примеры решения типовых задач | 6 |
| 2.1.2 Многовариантные задачи | 7 |
| 2.1.3 Индивидуальные задания | 9 |
| 2.2 Полярографические методы анализа | 12 |
| 2.2.1 Примеры решения типовых задач | 12 |
| 2.2.2 Многовариантные задачи | 16 |
| 2.2.3 Индивидуальные задания | 18 |
| 2.3 Кондуктометрический метод анализа | 20 |
| 2.3.1 Примеры решения типовых задач | 20 |
| 2.3.2 Многовариантные задачи | 21 |
| 2.3.3 Индивидуальные задания | 23 |
| 2.4 Потенциометрические методы анализа | 24 |
| 2.4.1 Примеры решения типовых задач | 24 |
| 2.4.2 Многовариантные задачи | 30 |
| 2.4.3 Индивидуальные задания | 32 |
| Список использованных источников | 34 |

1 Теоретические основы

Электрохимия - раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, где эти превращения совершаются. В электрохимии также изучаются физико-химические свойства ионных проводников, процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц - ионов и электронов. Электрохимические системы и явления рассматриваются как в равновесных условиях в отсутствие электрического тока (или при протекании бесконечно малого тока), так и в неравновесных условиях при прохождении тока измеримых значений.

Возникновение электрохимии как науки относится к рубежу XVIII и XIX вв. и связано с работами Л. Гальвани, А. Вольта, В.В. Петрова, Г. Дэви.

В 1833 г. М.Фарадеем были открыты законы электролиза - основные законы электрохимии.

Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887) оказалась весьма плодотворной для развития учения о механизме электродных процессов и прохождения тока через электролиты.

В 1890 г. Нернстом предложена первая теория возникновения электродного потенциала, которая позднее была усовершенствована Л.В. Писаржевским, Н.А. Изгарышевым, Р. Герни.

В XX столетии развивались теория раствора электролитов (работы П. Дебая, Э. Хюккеля, Л. Онзагера), теория двойного электрического слоя (Ж. Гуи, Д. Чапмен, О. Штерн, А.Н. Фрумкин) и электрохимическая кинетика.

Электрохимические процессы имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, в химической промышленности, в технологии гальванотехники. Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов научного исследования и анализа. Новая отрасль техники - хемотроника - занимается созданием электрохимических преобразователей информации. Одной из важнейших задач электрохимии является изучение коррозии и разработка эффективных методов защиты металлов.

К электрохимической группе методов анализа относятся:

-электровесовой анализ, основанный на выделении из растворов электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока. Выделившийся при электролизе металл (окисел) взвешивают и по массе осадка судят о содержании вещества в растворе.

Разновидностью электровесового анализа является метод внутреннего электролиза, основанный на использовании электрического тока, возникающего при погружении в анализируемый раствор двух электродов, составляющих гальваническую пару, например, Zn и Pt.

Выделившееся на электродах вещество взвешивают и по массе осадка судят о содержании его в растворе.

-кондуктометрия, основанная на измерении электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химических реакций и зависящей от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

-потенциометрия, основанная на измерении изменяющегося в результате химической реакции потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор. Величина потенциала электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при других постоянных условиях измерения. Потенциалы измеряют при помощи специальных приборов - потенциометров.

- полярография, основанная на измерении силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность.

При полярографических измерениях таким электродом являются капли ртути, вытекающие из очень тонкого отверстия капиллярной трубки, а также платиновый (вращающийся), графитовый, серебряный и другие электроды.

-кулонометрия основана на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе этого метода лежит закон Фарадея.

2 Электрохимические методы анализа

2.1 Электролиз и кулонометрический метод анализа

2.1.1 Примеры решения типовых задач

Пример 1. Сколько кислорода и водорода выделяется при электролизе серной кислоты в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 а?

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = i \cdot t = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ а} \cdot \text{ч}$$

При прохождении 26,8 а·ч выделяется 1 г-экв кислорода, т.е. 8г, при прохождении 0,625 а·ч выделится

$$\frac{0,625 \cdot 8}{26,8} = 0,186 \text{ г}$$

При прохождении 26,8 а·ч выделяется 1 г-экв водорода, занимающий объем 11,2 л; следовательно, при прохождении 0,625 а·ч выделится

$$\frac{0,625 \cdot 11,2}{26,8} = 0,26 \text{ л}$$

Пример 2. При кулонометрическом определении цинка за время его полного восстановления в газовом кулонометре выделилось 35,4 мл смеси кислорода и водорода.

Определить содержание цинка в растворе.

Решение. При электролизе 1 моль воды образуется 22,4 л водорода и 11,2 л кислорода. Суммарный объем 33,6 л соответствует 1 г-экв цинка, который равен $65,4/2 = 32,7$ г. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} 33,6 - 32,7 \\ 0,0354 - x \\ x = \frac{0,0354 \cdot 32,7}{33,6} = 0,0342 \text{ г} \end{array}$$

Пример 3. При кулонометрическом титровании 20 мл бихромата калия электрически генерируемым железом (II) на восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 ма.

Определить нормальность исследуемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = i \cdot \tau = 25 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300 \text{ к.}$$

При прохождении 96500 к восстанавливается 1 г-экв $K_2Cr_2O_7$.
При прохождении 300 к выделяется $300/96500 = 0,0032$ г-экв.

В 20 мл находится 0,0032 г-экв, следовательно, нормальность исследуемого раствора равна

$$\frac{0,0032}{20} \cdot 1000 = 0,160$$

2.1.2 Многовариантные задачи

1. По приведенным в таблице 1 данным определить параметр, обозначенный через x.

Таблица 1 - Условия для задачи №1

| Вариант | Вещество или ион | Сила тока, а | Электрохимический эквивалент | Время, мин | Количество выделенного вещества |
|---------|---------------------------|--------------|------------------------------|------------|---------------------------------|
| 1 | - | 2,5 | 1,97 г/(а·ч) | 4 | x |
| 2 | трехвалентный ион металла | 3 | x | 3,5 | 0,2752 г |
| 3 | двухвалентный ион металла | 1,8 | 0,3054 мг/к | 1,42 | x мг |
| 4 | соль серебра | 2,5 | 4,025 г/а·ч | x | 0,5450 г |
| 5 | расплав KCl | x | 0,368 | 1,5 | 0,25 л Cl_2 |
| 6 | трехвалентный ион металла | 15 | 0,093 мг/к | x | 3,78 г |
| 7 | раствор $CdCl_2$ | x | - | 25 | 0,300 г |
| 8 | одновалентный ион металла | 0,35 | x мг/к | 2,35 | 0,1037 г |

2. Рассчитать количество прореагировавшего вещества при кулонометрическом отделении при постоянном потенциале по приведенным в таблице 2 данным.

Таблица 2 - Условия для задачи №2

| Вариант | Процесс | Количество вещества, выделившегося в кулонометре |
|---------|---|---|
| 1 | $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ | 34,5 мл водорода |
| 2 | $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ | на титрование йода, выделившегося в кулонометре, израсходовано 10,5 мл 0,15 н. раствора тиосульфата |
| 3 | $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ | 35 мл смеси водорода и кислорода |
| 4 | $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-} \rightarrow \{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$ | разность масс медных электродов равна 0,0125г |
| 5 | $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ | концентрация йодида калия уменьшилась с 2 до 0,5 н. |
| 6 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ | 314 мл газа с плотностью по гелию 17,75 |
| 7 | $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ определить нормальность полученного раствора по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Объем 100 мл. | 0,250 л H_2 |
| 8 | $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ определить изменение концентрации 1 н. раствора. Объем 200 мл | на катоде серебряного кулонометра выделилось 0,1560 г серебра |

3. Определить содержание указанного иона (в мг) методом кулонометрического титрования при постоянной силе тока, используя условия из таблицы 3.

Таблица 3 - Условия для задачи №3

| Вариант | Определяемый ион или вещество | Генерируемый ион или вещество | Сила тока, ма | Время, мин |
|---------|-------------------------------|--|---------------|------------|
| 1 | Fe^{2+} | Br_2 | 100 | 3,5 |
| 2 | H^+ | OH^- | 300 | 5,0 |
| 3 | Se^{+6} | I^- | 200 | 7,0 |
| 4 | Mo^{+5} | Fe^{2+} | 150 | 15,0 |
| 5 | BO_3^{3-} | OH^- | 100 | 10,0 |
| 6 | пиридин | H^+ | 120 | 5,5 |
| 7 | теобромин | I^- | 250 | 3,0 |
| 8 | Zn^{2+} | $\text{K}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ | 300 | 4,1 |

Индивидуальные задания

1. Определить, за какое время при электролизе раствора FeCl_3 выделится 0,1г железа, если ток равен 4 а. Сколько хлора (в мл) выделится за это время на аноде?

2. Через несколько электролитов протекает ток 2,5 а в течение 40 мин. Сколько граммов и миллилитров и каких веществ выделится на аноде и катоде при электролизе растворов H_2SO_4 , CuSO_4 , CoCl_2 , KOH , $\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\}\text{OH}$, $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}\text{OH}_2$?

3. Рассчитать, какое количество трехвалентного металла с электрохимическим эквивалентом 0,5430 мг/к выделится при электролизе в течение 1 мин 25 сек, если ток равен 1,8 а. Что это за металл?

4. При постоянном токе 0,19 а для выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из навески сплава 1,835 г потребовалось 50 мин.

Определить привес анода и катода и содержание свинца и меди в сплаве (в %).

5. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый катод и серебряный анод.

Сколько времени нужно для электролитического растворения анода при токе 1,5 а, чтобы получить раствор нитрата серебра с титром по роданид-иону 0,002 г/мл?

6. Для полного выделения цинка из 2,250 г цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось 18,5 мин при токе 1,15 а.

Определить количество выделившегося цинка и содержание окиси цинка в руде (в %).

7. Какое количество цианидного комплекса меди необходимо, чтобы покрыть поверхность 300 см^2 слоем меди толщиной 0,5 мм и сколько времени будет продолжаться электролиз при токе 5 а?

8. При кулонометрическом определении пикриновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ на титрование выделившегося кулонометре йода потребовалось 11,5 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия.

Определить содержание пикриновой кислоты в растворе, если в ее восстановлении принимает участие 18 электронов.

9. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянном токе 10 а. Точка эквивалентности при титровании 5 мл исследуемого раствора достигается за 3 мин 10 сек.

Рассчитать титр исследуемого раствора HCl по NaOH .

10. Какая масса никеля выделится в процессе электролиза раствора нитрата никеля в течение 1 ч при силе тока 20 а?

11. При какой силе тока необходимо проводить процесс электролиза раствора нитрата серебра, чтобы в течение 10 ч получить 0,005 кг чистого металла?

12. Определить молярную массу эквивалентов меди, если известно, что при пропускании через водный раствор хлорида меди

(II) постоянного электрического тока силой 3 а на протяжении 5 мин на катоде выделилось 0,2965 г чистой меди.

13. Какая масса меди выделится при электролизе расплава хлорида меди (II) в течение 2 ч при силе тока 50 а?

14. В течение какого времени нужно проводить процесс электролиза водного раствора сульфата цинка при силе тока 120 а, чтобы при этом получить 3,5 г цинка?

15. При электролизе расплава магний хлорида получили 2,4 г металлического магния. Электролиз проводили в течение 5 ч. Определить силу тока, прошедшего через электролитическую ячейку за это время.

16. Какая масса железа выделится в процессе электролиза раствора сульфата железа (III) при силе тока 200 а в течение 2 ч?

17. При какой силе тока необходимо проводить процесс электролиза раствора нитрата меди (II), чтобы в течение 15 ч получить 200 г чистого металла?

18. В течение какого времени необходимо проводить процесс электролиза расплава хлорида железа (II) при силе тока 30 а, чтобы при этом получить 20 г чистого железа?

19. При полном электролизе 1 л водного раствора купрум (II) нитрата (плотность 1,0 г/мл) на аноде выделилось 3,36 л газа (н.у.). Определить массу вещества, выделившегося на катоде и массовую долю нитрата меди (II) в растворе.

20. При прохождении электрического тока через разбавленный раствор сульфатной кислоты в течение 10 мин выделилось 100 мл водорода при 18°C и давлении 755 мм.рт.ст. Вычислить силу тока.

2.2 Полярографические методы анализа

2.2.1 Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить характеристику капилляра при потенциале $-0,6$ в относительно донной ртути, если 100 капель ртути весят 990 мг, а время образования 10 капель составляет 45 сек.

Решение.

$$K = m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$$

$$m = \frac{990 \cdot 10}{100 \cdot 45} = 2,2 \text{ мг/сек}$$

$$K = 2,2^{2/3} \cdot 4,5^{1/6} = 1,692 \cdot 1,285 = 2,174$$

Пример 2. Определить величину предельного диффузионного тока цинка, если $c=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D=0,72 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹, $m=3$ мг/сек, $\tau=4$ сек.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение Ильковича, получаем:

$$i_d = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} = 25,4 \text{ мкА}$$

Пример 3. Навеску 0,2 г стали, содержащей медь, растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели водой до 50 мл. При полярографировании 5 мл раствора в 20 мл фона высота волны меди составила 37 делений шкалы.

Вычислить содержание меди (в %) в стали, если известно, что при полярографировании раствора 0,00003 г меди в 25 мл высота волны составляет 30 делений.

Решение. Высоте волны меди 37 делений шкалы самописца полярографа будет соответствовать следующее количество меди:

$$\begin{array}{r} 3 \cdot 10^{-5} \text{ г} - 30 \text{ делений шкалы} \\ \hline x \text{ г} - 37 \text{ делений шкалы} \\ \hline x = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ г} \end{array}$$

Так как для полярографирования берут 5 мл раствора от 50 мл, то содержание меди в стали составляет

$$3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 10 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ г или } \frac{3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,2} = \mathbf{0,18\%}$$

Пример 4. При полярографировании растворов стандартных образцов стали, содержащих медь, было найдено:

| | | | | | |
|--------------------|-----|------|------|------|------|
| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Содержание меди, % | 0,1 | 0,19 | 0,32 | 0,41 | 0,54 |
| Высота волны, мм | 6 | 12 | 20 | 26 | 35 |

Построить калибровочный график и вычислить содержание меди в неизвестном образце, если высота полярографической волны составляет 15 мм.

Решение. Строим график зависимости высоты волны от содержания меди (см. рисунок 1. По графику определяем, какому содержанию соответствует волна 15 мм. Это будет 0,23%.

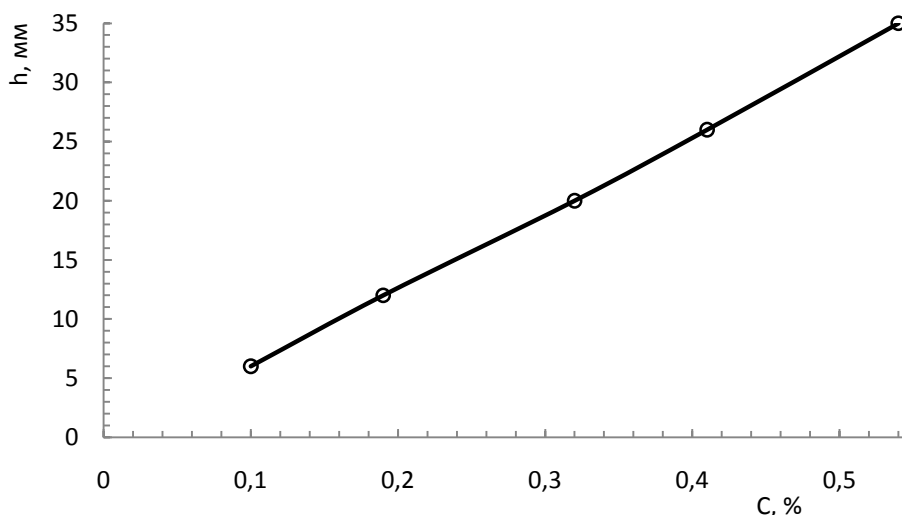


Рисунок 1- Рисунок к примеру 4

Пример 5. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , методом добавок высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл стандартного раствора - 0,053 н. раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}}}{\frac{i'}{i_x} \cdot \frac{V_{\text{ст}} + V_x}{V_{\text{ст}}} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}} = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,5} \cdot \frac{2+15}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ н.}$$

Пример 6. При амперометрическом титровании ацетальдегида 2,4-динитрофенилгидразином при потенциале $-1,4$ в относительно донной ртути получены следующие данные:

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| Объем | | 0,2 | 0,25 | 0,35 | 0,45 | 0,53 | 0,61 | 0,69 | 0,9 |
| 2,4-динитрофенилгидразина, мл | | | | | | | | | |
| Ток, мка | | 90 | 78 | 63 | 45 | 30 | 30 | 39 | 60 |

Найти точку эквивалентности и содержание ацетальдегида в полярографической ячейке, если титр 2,4-динитрофенилгидразина по ацетальдегиду равен $5,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Решение. Из построенного графика в координатах i_d-V (см. рисунок 2) видно, что точка эквивалентности соответствует объему 0,56 мл 2,4-динитрофенилгидразина.

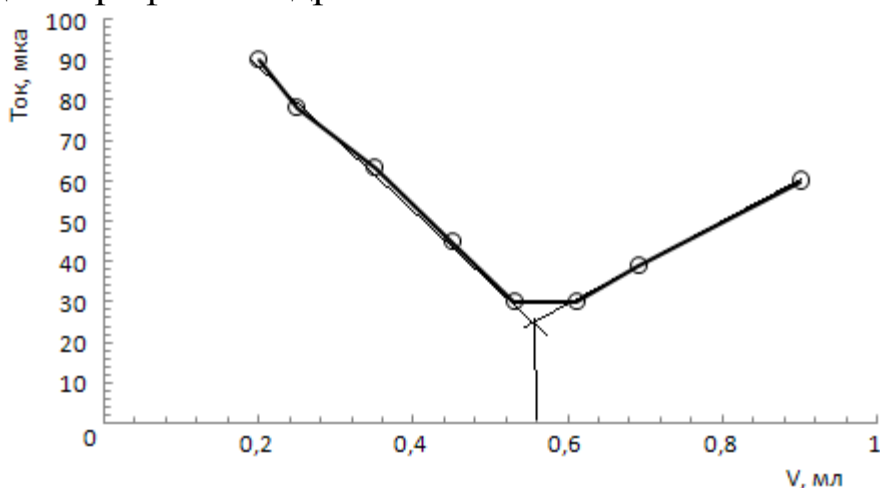


Рисунок 2- Рисунок к примеру 6

Исходя из этого, можно вычислить содержание ацетальдегида в полярографируемом растворе по формуле

$$c = V \cdot T = 0,56 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,136 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Пример 7. При полярографировании 5 мл насыщенного раствора бромида свинца на аммонийно-аммиачном фоне высота волны свинца составила 26 мм. Высота волны, полученной при полярографировании 0,01 М стандартного раствора свинца в аналогичных условиях, составила 20 мм.

Определить произведение растворимости бромида свинца.

Решение. Составляем пропорцию:

$$0,01 \text{ М раствор свинца} \quad - \quad 20 \text{ мм}$$

$$\frac{x}{-} \quad \frac{26 \text{ мм}}{x=1,315 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}}$$

$$\text{ПР}=4x^3=9,1 \cdot 10^{-6}$$

Пример 8. По полярографическим данным для таллия на фоне комплексона III определить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции:

| | | | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Потенциал, в | 0,500 | 0,650 | 0,675 | 0,700 | 0,725 | 0,750 | 0,775 | 0,800 | 0,900 |
| Ток, мка | 0 | 1,1 | 3,6 | 6,9 | 15,0 | 26,8 | 35,8 | 41,0 | 45,0 |

Решение. По приведенным данным определяем $\lg[i/(i_d-i)]$ и строим график в координатах $E-\lg[i/(i_d-i)]$, считая $i_d = 45$.

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E, в | 0,650 | 0,675 | 0,700 | 0,725 | 0,750 | 0,800 |
| $i/(i_d-i)$ | 0,025 | 0,087 | 0,18 | 0,50 | 1,45 | 10,2 |
| $\lg[i/(i_d-i)]$ | -1,60 | -1,06 | -0,74 | -0,30 | 0,16 | 1,01 |

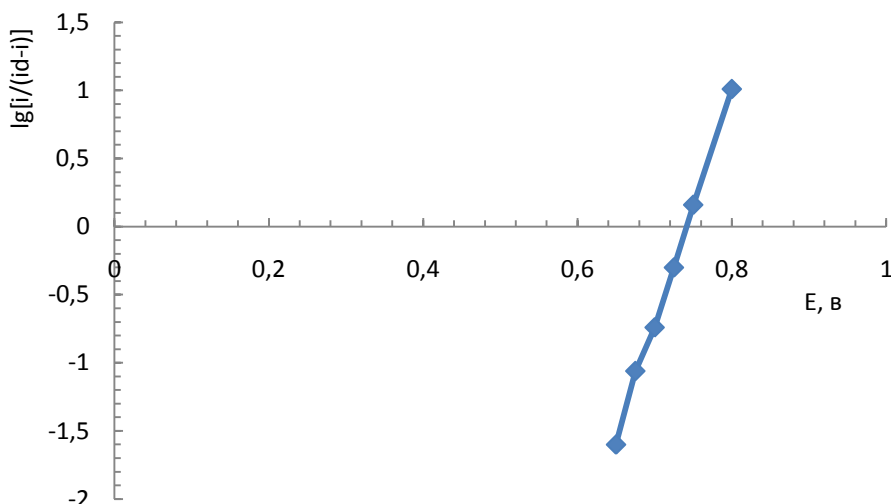


Рисунок 3 - Рисунок к примеру 8

По графику (см. рисунок 3) определяем $E_{1/2}=0,74$ в и котангенс угла наклона по предельным отсчетам:

$$\frac{0,800 - 0,650}{1,02 - (-1,60)} = \frac{0,150}{2,62} = 0,057$$

Следовательно, электродный процесс происходит с участием одного электрона

2.2.2 Многовариантные задачи

1. Рассчитать величину предельного диффузионного тока указанных ионов по данным, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 - Условия для задачи №1

| Вариант | Ион | Масса 100 капель, мг | Время образования 25 капель, сек | Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ | Концентрация |
|---------|------------------|----------------------|----------------------------------|---|---------------------|
| 1 | Cd^{2+} | 200 | 75 | 0,72 | $2 \cdot 10^{-3}$ М |
| 2 | Pb^{2+} | 215 | 102 | 0,98 | 0,005 г/мл |
| 3 | Cu^{2+} | 300 | 100 | 1,98 | 0,0020 н. |
| 4 | Tl^{2+} | 260 | 112,5 | 2,00 | 0,250 г/л |
| 5 | Zn^{2+} | 310 | 112,5 | 0,72 | $3 \cdot 10^{-4}$ М |
| 6 | Zn^{2+} | 280 | 120 | 0,69 | 0,0065 г/мл |
| 7 | Cu^{2+} | 210 | 75 | 1,98 | 0,001 н. |
| 8 | Cd^{2+} | 285 | 95 | 0,72 | 0,002 М |

2 Для построения калибровочного графика при определении кадмия использовали 10^{-4} н. раствор соли кадмия, аликвотные части которого разбавляли 0,1 н. аммонийно-аммиачным раствором до 25 мл и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

| | | | | | | |
|-------|-----|------|------|------|------|------|
| V, мл | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| h, мм | 9,0 | 16,0 | 26,5 | 35,0 | 41,0 | 54,0 |

Различные навески сплавов, содержащих кадмий, растворили в азотной кислоте и после обработки разбавляли до указанного ниже объема. При полярографировании 5 мл растворов в аналогичных условиях были получены данные, приведенные в таблице 5.

Таблица 5 - Условия для задачи №2

| Вариант | g, г | V, мл | h, мм | | |
|---------|-------|-------|-------|------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 0,100 | 50 | 18 | 17,5 | 16 |
| 2 | 0,250 | 50 | 22 | 22 | 24 |
| 3 | 0,500 | 100 | 21 | 23 | 23,5 |
| 4 | 1,000 | 250 | 22,5 | 25 | 26 |
| 5 | 0,200 | 50 | 10 | 12 | 10,5 |
| 6 | 0,250 | 25 | 17 | 18 | 19 |
| 7 | 0,500 | 100 | 32 | 33 | 33 |
| 8 | 0,750 | 100 | 41,5 | 42,0 | 43,0 |

Рассчитать среднее содержание кадмия в сплавах и ошибку определения.

3. Вычислить концентрацию меди (в моль/л) в растворе, используя условия из таблицы 6, если при анализе V мл исследуемого раствора методом добавок была получена волна h мм, а после добавления W мл стандартного раствора концентрации c высота волны увеличилась до H мм.

Таблица 6 - Условия для задачи №3

| Вариант | V, мл | h, мм | W, мл | c | H, мм |
|---------|-------|-------|-------|--------------|-------|
| 1 | 10 | 20,5 | 2 | 0,05 моль/л | 24 |
| 2 | 25 | 22 | 4 | 0,0002 г/л | 26,5 |
| 3 | 25 | 30 | 3 | 0,08 моль/л | 35 |
| 4 | 50 | 28,5 | 2,5 | 0,07 н. | 35 |
| 5 | 10 | 26,5 | 0,5 | 0,0001 г/л | 36 |
| 6 | 25 | 18 | 3 | 12 н. | 24 |
| 7 | 10 | 20 | 0,2 | 0,00015 г/мл | 22 |
| 8 | 50 | 12,5 | 2,5 | 0,02 моль/л | 26 |

2.2.3 Индивидуальные задания

1. Определить характеристику капилляра при потенциале $-0,6$ в относительно донной ртути, если 20 капель ртути весят $0,1760$ г, а время их образования 88 сек.

2. Определить концентрацию кадмия в растворе, если $D=0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $m=2,0$ мг/сек, $\tau=4,4$ сек, а сила тока 10 мка.

3. Определить силу тока, проходящего через полярографическую ячейку при потенциале $-1,0$ в относительно донной ртути, если характеристика капилляра $1,92$, концентрация кадмия в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, а $D=0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

4. Навеску $0,1$ г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 25 мл и разбавили 5 мл раствора фона до 25 мл. При полярографировании высота волны меди оказалась равной $37,5$ мм.

Вычислить содержание меди в образце (в %), если при полярографировании $0,5$ мл стандартного раствора, содержащего медь, с титром $0,000064$ г/мл в 25 мл фона была получена волна высотой $30,0$ мм.

5. Разбавили 50 мл сточной воды, содержащей фенол, до 250 мл и полярографировали. Высота волны фенола при чувствительности $1/10$ оказалась равной $24,5$ мм.

Определить концентрацию фенола в сточной воде (в мг/л), если при полярографировании стандартного раствора фенола, содержащего $25,6$ мг фенола в 250 мл, при чувствительности прибора $1/100$ высота волны составила $38,5$ мм.

6. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка была $29,5$ мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка $0,000256$ г-ион/л высота волны увеличилась до $41,5$ мм.

Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в моль/л).

7. Навеску минерала 0,5650 г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 200 мл. При полярографировании 10 мл раствора, содержащего Ti^{IV} , высота волны оказалась равной 5,50 мка. После прибавления 0,25 мл раствора $TiCl_4$ концентрации 0,0000350 г/мл высота волны увеличилась до 6,35 мка.

Определить содержание TiO_2 в минерале (в %).

8. Для построения калибровочного графика при определении цинка в мерные колбы емкостью 50 мл отобрали равные количества 0,045 н. раствора хлорида цинка, обработали, довели до метки водой и затем полярографировали. Были получены следующие результаты:

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|
| Объем раствора хлорида цинка, мл | 2 | 4 | 6 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 |
| Высота волны, мм | 7 | 13 | 18 | 25 | 37 | 42 | 56 | 63 |

Построить калибровочный график и определить, какому содержанию цинка (в г) соответствует высота волны 31; 17; 51 мм?

9. Для построения калибровочного графика при определении индия в полупроводниковом галлии приготовили стандартные растворы и измерили предельный ток (чувствительность прибора 1/25):

| | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|------|
| Концентрация индия, мкг/10 мл | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 1,0 |
| Предельный ток, мка | 2,3 | 4,8 | 6,3 | 11,4 |

Навеску галлия 0,2 г растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 25 мл. При чувствительности прибора 1/10 высота волны индия оказалась равной 8,5 мка.

Определить содержание индия (в %) в галлии.

10. Навеску 0,5 г минерала, содержащего титан, железо и ниобий, растворили в кислоте и разбавили раствор до 100 мл пирофосфорной кислотой. При полярографировании этого раствора была получена полярограмма, приведенная на рисунке 4а.

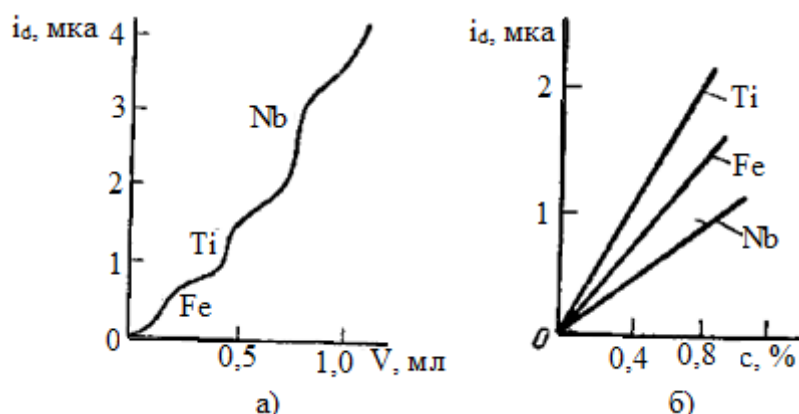


Рисунок 4 - Рисунок к задаче 10

Определить содержание указанных металлов в минерале, пользуясь калибровочным графиком, приведенным на рисунке б.

2.3 Кондуктометрический метод анализа

2.3.1 Примеры решения типовых задач

Пример 1. Сопротивление 5%-ного раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $2,54 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,65 \text{ см}$ равно $5,61 \text{ ом}$. Плотность раствора можно считать равной единице.

Определить эквивалентную электропроводность K_2SO_4 .

Решение. Определяем электропроводность раствора:

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{5,61} = 0,178 \text{ ом}^{-1}$$

Определяем удельную электропроводность раствора:

$$W = \chi \frac{S}{L}; \quad \chi = \frac{WL}{S} = \frac{0,178 \cdot 0,65}{2,54} = 0,0458 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Рассчитываем число грамм-эквивалентов K_2SO_4 в 1 см^3 исследуемого раствора:

$$n = \frac{5}{95 \cdot 87,13} = 6,039 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{экв}$$

Рассчитываем эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = \frac{458 \cdot 10^{-4}}{6,039 \cdot 10^{-4}} = 75,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Пример 2. Удельная электропроводность $0,0109 \text{ н.}$ раствора NH_4OH равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Определить константу диссоциации NH_4OH .

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора:

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,38 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

По табличным значениям подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{9,38}{281} = 0,0334$$

Отсюда константа диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{(0,0334)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

2.3.2 Многовариантные задачи

1. При 18°C удельное сопротивление воды, насыщенной указанными в таблице 7 малорастворимыми веществами, равно ρ_x . Определить растворимость и ПР, если для воды $\rho = 1,21 \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Таблица 7 - Условия для задачи №1

| Вариант | Вещество | $\rho \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ | Вариант | Вещество | $\rho \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ |
|---------|--------------------------|--|---------|------------------|--|
| 1 | SrC_2O_4 | 0,0185 | 5 | CaF_2 | 0,0217 |
| 2 | BaSO_4 | 0,417 | 6 | TiCl | 0,00066 |
| 3 | PbSO_4 | 0,0307 | 7 | TiCNS | 0,0009 |
| 4 | CaC_2O_4 | 0,104 | 8 | AgBrO_3 | 0,0021 |

2. По приведенным в таблице 8 данным построить график зависимости электропроводности от концентрации. Определить концентрацию в указанных единицах.

Таблица 8 - Условия для задачи №2

| Вариант | Вещество | Концентрация и электропроводность | | | | | | Определяемая концентрация |
|---------|---|---|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | | нормальность | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | |
| 1 | KOH в воде | нормальность | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | г/л, если удельная электропроводность $0,058 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
| | | электропроводность, $\text{г} \cdot \text{моль} / \text{см}^3$ | 219 | 213 | 206 | 203 | 197 | |
| 2 | KNO ₃ в воде | нормальность | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | г/мл, если удельное сопротивление 45 ом |
| | | электропроводность, $\text{г} \cdot \text{моль} / \text{см}^3$ | 118,2 | 109,9 | 104,8 | 89,2 | 80,5 | |
| 3 | NH ₄ Cl в воде | вес. % | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | г/л, если удельная электропроводность $0,22250 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
| | | удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | 0,0918 | 0,1776 | 0,2586 | 0,3365 | 0,4025 | |
| 4 | N ₂ H ₅ OH в воде | разбавление | 1/16 | 1/32 | 1/64 | 1/12 | 1/25 | Нормальность, если удельная электропроводность $0,011 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
| | | мольная электропроводность | 1,7 | 2,1 | 2,7 | 3,8 | 5,5 | |
| 5 | KI в спирте | мг/25 мл | 0,52 | 1,04 | 1,78 | 2,41 | 3,35 | Нормальность, если сопротивление 3,10 ом |
| | | сопротивление, ом | 7,20 | 3,64 | 2,15 | 1,59 | 1,16 | |
| 6 | HCl в пиридине | нормальность | 0,5 | 0,25 | 0,12 | 0,06 | 0,03 | Нормальность, если сопротивление 120 ом |
| | | сопротивление, ом | 34,7 | 57,9 | 91,5 | 130 | 199 | |
| 7 | CH ₃ COOH в воде | вес. % | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | Нормальность, если сопротивление в ячейке 33,4 ом, а постоянная ячейки 28,6 ом |
| | | удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | 3,50 | 1,46 | 0,90 | 0,64 | 0,47 | |
| 8 | пиридин | 1 г в V л | 0,107 | 0,214 | 0,428 | 0,856 | 1,712 | Молярность, если удельная электропроводность $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
| | | удельная электропроводность $\chi \cdot 10^3, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | 2,88 | 2,05 | 1,38 | 0,925 | 0,608 | |

3. По приведенным в таблице 9 данным определить параметр, обозначенный через «х».

Таблица 9 - Условия для задачи №3

| Вариант | Раствор вещества | Концентрация | Форма и размер электрода | Расстояние между электродами, см | E, в | i, ма | R, ом | Электропроводность | |
|---------|---------------------------------|--------------|--------------------------|----------------------------------|------|-------|-------|--------------------|---------------|
| | | | | | | | | удельная | эквивалентная |
| 1 | AgNO ₃ | 1 моль/л | квадрат, l=1 см | 0,5 | - | - | х | - | 94,3 |
| 2 | AgNO ₃ | 0,05 моль/л | круг, d=1,28 см | 1,68 | 0,5 | 5,96 | - | х | х |
| 3 | Na ₂ SO ₄ | - | S=5,38 см ² | 0,82 | - | - | 2,86 | х | - |
| 4 | H ₂ SO ₄ | 5% | S=3,8 см ² | 0,55 | 0,3 | х | - | 0,2 | - |
| 5 | CaCl ₂ | 10% | квадрат, l=1,5см | 1,25 | х | 10 | - | 0,115 | - |
| 6 | KCl | 1 н., 20°C | квадрат, l= х см | 0,5 | - | - | 2,5 | - | - |
| 7 | NaCl | 0,1 н., 20°C | круг, d=1,5 см | х | 0,2 | 2,5 | - | - | - |
| 8 | HCl | - | S=5,6 см ² | 1,8 | - | - | х | 0,2 | - |

Индивидуальные задания

1. Сопротивление 0,1 н. раствора хлорида натрия в ячейке с электродами площадью 1,50 см² и расстоянием между ними 0,75 см равно 46,8 ом.

Определить удельную и эквивалентную электропроводность хлорида натрия.

2. Два электрода площадью по 4 см² опущены в 20%-ный раствор хлорида кальция на расстоянии 0,65 см друг от друга. К ним приложена разность потенциалов 0,565 в.

Определить силу тока в цепи.

3. Эквивалентная электропроводность хлорида бария равна 123,94 ом⁻¹·г·эquiv⁻¹·см².

Определить сопротивление в ячейке, заполненной 0,01 н. раствором хлорида бария, если площадь электродов 0,865 см², а расстояние между ними 0,258 см.

4. При титровании 100 мл раствора уксусной кислоты 0,5 н. раствором едкого натра были получены следующие результаты:

| | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Объем 0,5 н. раствора NaOH | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 15,0 | 17,0 |
| Сопротивление, ом | 75,0 | 68,1 | 62,3 | 57,0 | 53,2 | 50,8 | 51,5 | 52,1 |

Определить нормальность уксусной кислотой.

5. При титровании 50 мл соляной кислоты 2 н. раствором едкого калия были получены следующие результаты:

| | | | | | | |
|---|-----|------|------|------|------|------|
| Объем 2 н. KOH, мл | 3,2 | 6,0 | 9,2 | 15,6 | 20,0 | 23,5 |
| Удельная электропроводность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹ | 3,2 | 2,56 | 1,86 | 1,64 | 2,38 | 2,96 |

Определить нормальность соляной кислоты.

6. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора хлорида бария 0,55 н. раствором серной кислоты были получены следующие отсчеты по мостику Кольрауша при длине мостика 100 см (постоянное сопротивление 50,0 ом присоединено к началу мостика):

| | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Объем 0,55 н. H ₂ SO ₄ , мл | 3,10 | 3,68 | 4,50 | 5,15 | 6,03 | 6,50 | 6,87 | 7,21 |
| Отсчет, см | 58,1 | 61,0 | 65,5 | 68,1 | 65,7 | 58,5 | 53,8 | 50,0 |

Построить кривую титрования, определить нормальность раствора хлорида бария и точность титрования.

7. При титровании 25 мл смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н. раствором едкого натра были получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Объем 0,105 н. NaOH, мл | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Показания | 62 | 51 | 37 | 32 | 23 | 21 | 23 | 26 | 31 | 37 | 37 | 44 | 56 | 68 |

прибора

Определить концентрацию этих кислот (в г/л).

8 Сопротивление 10%-ного раствора серной кислоты в электролитическом сосуде $0,342 \pm 0,002$ ом.

Найти удельную и эквивалентную электропроводность, если площадь электродов $5,25 \pm 0,05$ см², а расстояние между ними $0,65 \pm 0,02$ см. Плотность раствора $1,07 \pm 0,02$ г/см³. Какое из измерений дает наибольшую ошибку? Рассчитать точность определения электропроводности.

9. Для определения постоянной ячейки ее заполнили при 20°C 0,1000 М раствором хлорида калия. Сопротивление стало 324,2 ом. После заполнения ячейки 0,050 н. раствором серной кислоты оно оказалось 1305,5 ом.

Определить эквивалентную электропроводность раствора серной кислоты.

10. Эквивалентная электропроводность $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. раствора уксусной кислоты при 25°C равна $48,15$ ом⁻¹·г·эquiv⁻¹·см².

Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении равна $390,6$ ом⁻¹·г·эquiv⁻¹·см².

2.4 Потенциометрические методы анализа

2.4.1 Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода в растворе 0,01 М по сульфату меди при 30°C. Какая ошибка будет внесена в расчет, если не учитывать коэффициент активности ионов и меди?

Решение. Потенциал медного электрода рассчитывают по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg c$$

где E^0 - нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,340$ в; c - концентрация ионов меди; $2,3RT/F$ при 30°C равно $0,060$.

Подставляя данные задачи, получаем:

$$E = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,02 = 0,340 + 0,030 (-1,70) \\ = 0,340 - 0,051 = 0,299 \text{ в}$$

Для вычисления активности $a_{\text{Cu}^{2+}}$ рассчитываем ионную силу раствора по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} (C_{\text{Cu}^{2+}} + Z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} + Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} + Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,07$$

По справочнику (Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», 1971) находим величину коэффициента для двухзарядных ионов:

$$f_{\text{Cu}^{2+}} = 0,453$$

Подставляя полученные данные в уравнение Нернста, вычисляем величину потенциала:

$$a = c \cdot f = 0,02 \cdot 0,453 = 0,00906 \\ E = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,00906 = 0,279 \text{ в}$$

Следовательно, ошибка, если не учитывать активность ионов, будет

$$0,299 - 0,279 = 0,020 \text{ в}$$

В прямых потенциометрических анализах такой ошибкой пренебрегать нельзя.

Пример 2. Вычислить ПР хлорида серебра при 18°C , если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор серебра, равен $0,518$ в относительно водородного электрода.

Решение. Потенциал серебряного электрода равен

$$E = E^0 + 0,058 \lg \{ \text{Ag}^+ \}$$

По таблицам находим для серебра $E^0 = 0,800$ в.

Отсюда

$$0,518 = 0,800 + 0,058 \lg \{ \text{Ag}^+ \} \\ 0,058 \lg \{ \text{Ag}^+ \} = -0,800 + 0,518 = -0,282$$

$$\lg \{ \text{Ag}^+ \} = -\frac{0,282}{0,058} = -4,873$$

$$\{ \text{Ag}^+ \} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

$$PR=(1,34 \cdot 10^{-3})^2=1,79 \cdot 10^{-10}$$

Пример 3. Электродвижущая сила элемента Pt(H₂)/раствор кислоты 1 н. каломельный полуэлемент при 28°C равна 0,571 в.

Решение. Электродвижущая сила равна

$$E=E_Э - E_К$$

Откуда

$$E_К = E_Э - EE_Э = 0,2821 \text{ в.}$$

$$E_К = 0,2821 - 0,5710 = -0,2889 \text{ в.}$$

$$E_К = -0,059 \lg |H^+| = 0,059 \text{ рН} = 0,2889$$

$$\text{рН} = \frac{0,2889}{0,059} = 4,88; \quad c_{H^+} = 1,32 \times 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Пример 4. Определить потенциал хингидронного электрода при титровании 0,1 н. раствора бензойной кислоты 0.1 н. раствором NaOH в точке, когда будет оттитровано 90% кислоты и в точке и в точке эквивалентности. В качестве электрода сравнения использовать 1 н. каломельный полуэлемент; температура 20°C. Учесть разбавление раствора.

Решение. Когда будет оттитровано 90% бензойной кислоты, в растворе будем иметь буферную смесь, состоящую из 0,09/1,9 н. раствора бензоата натрия и 0,01/1,9 н. раствора бензойной кислоты. рН в этой точке рассчитываем по формуле:

$$\text{рН} = \text{рК}_{\text{кисл}} + \lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кисл}}}$$

Для бензойной кислоты табличное значение $\text{рК}=4,70$.

Тогда

$$\text{рН} = 4,70 + \lg(0,09/0,01) = 4,70 + 0,96 = 5,66$$

$$E = E_Э - 0,058 \text{рН} - E_К$$

По таблицам при 20°C находим:

$$E_Э = 0,703 \text{ в}; \quad E_К = 0,284 \text{ в}$$

Откуда

$$E = 0,703 - 0,508 \cdot 5,66 - 0,284 = 0,091 \text{ в}$$

В точке эквивалентности рН бензоата натрия рассчитываем по формуле для соли слабой кислоты и сильного основания:

$$\text{рН} = 7 + \frac{1}{2} \text{рК}_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$$

$$\text{рН} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,70 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 + 2,35 - 0,65 = 8,70$$

Концентрация соли вычислена с учетом разбавления раствора.

Откуда

$$E = 0,703 - 0,058 \cdot 8,70 - 0,284 = -0,086 \text{ в}$$

Пример 5. При добавлении к 100 мл раствора соляной кислоты, содержащего угольную кислоту, 1,5 мл 0,01 н. соляной кислоты потенциал индикаторного хингидронного электрода изменился с 190 до 210 мв.

Рассчитать концентрацию соляной кислоты в растворе, если температура опыта 25 С.

Решение. Составляем два уравнения для вычисления потенциала до и после добавления раствора:

$$E_1 = E^0 - 0,059 \text{ pH}_1 = E^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+}$$

$$E_2 = E^0 - 0,059 \text{ pH}_2 = E^0 + 0,059 \lg \left(c_{\text{H}^+} \frac{100}{100+1,5} + \frac{1,5 \cdot 0,01}{101,5} \right)$$

$$E_2 - E_1 = 20 \text{ мВ} = 0,02 \text{ в}$$

$$0,02 = 0,059 \left\{ \lg \left(0,985 c_{\text{H}^+} + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} \right) - \lg c_{\text{H}^+} \right\} = 0,059 \lg \left(0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} \right)$$

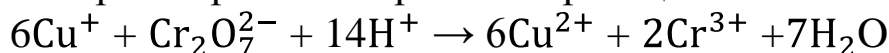
$$\frac{0,02}{0,059} = 0,338 = \lg \left(0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} \right)$$

$$0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} = 2,170$$

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{H}^+} = \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{1,185} = 1,249 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$$

Пример 6. Построить кривую титрования 100 мл 0,1 н. раствора Cu_2SO_4 ($E^0 = 0,153$) 0,1 н. раствора бихромата калия ($E^0 = 1,333$).

Решение. При титровании протекает реакция:



Рассчитываем потенциалы в процессе титрования по уравнению

$$E = 0,153 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{\{\text{Cu}^{2+}\}}{\{\text{Cu}^+\}}$$

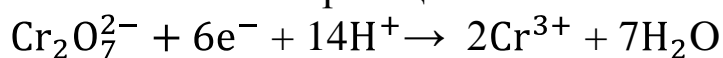
Объем раствора

| | | | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $K_2Cr_2O_7$, мл | 10 | 50 | 90 | 99 | 99,9 |
| $\{Cu^{2+}\}$, моль/л | 0,001 | 0,05 | 0,09 | 0,099 | 0,0999 |
| $\{Cu^+\}$, моль/л | 0,099 | 0,05 | 0,01 | 0,001 | 0,0001 |
| E, в | 0,098 | 0,153 | 0,211 | 0,269 | 0,327 |

Рассчитываем потенциал в точке эквивалентности:

$$E = \frac{0,153 + 6 \cdot 1,333}{6+1} = 1,164$$

Рассчитываем потенциал после точки эквивалентности для окислительно-восстановительной реакции:



Концентрацию Cr^{3+} считаем постоянной и равной 0,1 н.

$$E = 1,333 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{\{Cr_2O_7^{2-}\}}{\{Cr^{3+}\}^2}$$

Объем раствора:

| | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $K_2Cr_2O_7$, мл | 100,01 | 100,1 | 101 |
| $\{Cu^{2+}\}$, моль/л | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-3} |
| $\{Cu^+\}$, моль/л | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| E, в | 1,293 | 1,303 | 1,313 |

По полученным данным строим кривую титрования (см. рисунок 5).

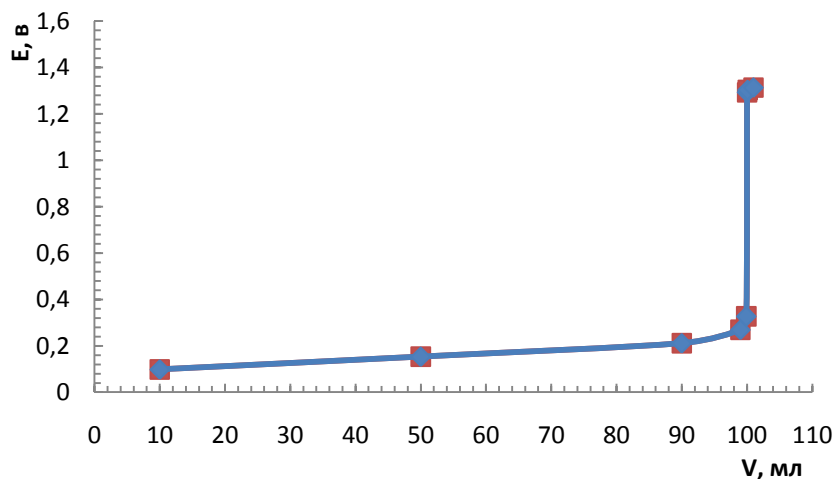


Рисунок 5 - Кривая титрования к примеру 6

Многовариантные задачи

1. Вычислить потенциал металлического электрода относительно электрода сравнения при условиях из таблицы 10.

Таблица 10 - Условия для задачи №1

| Вариант | Электроды | Объем элеткролита, мл | Растворенное вещество и его количество | Температура, С | Электрод сравнения |
|---------|-------------|-----------------------|--|----------------|---------------------------|
| 1 | медный | 1000 | CuSO_4 16 г | 18 | водородный |
| 2 | цинковый | 500 | ZnSO_4 0,1 г-ЭКВ | 18 | каломельный (0,1 н. НКЭ) |
| 3 | никелевый | 1000 | NiCl_2 0,5 г-ЭКВ | 30 | насыщенный каломельный |
| 4 | алюминиевый | 200 | AlCl_3 27 г | 30 | насыщенный каломельный |
| 5 | серебряный | 400 | AgNO_3 0,2 г-ЭКВ | 25 | каломельный (1 н. НКЭ) |
| 6 | кадмневый | 1000 | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 18,8 г | 25 | водородный |
| 7 | железный | 100 | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20,5 г | 30 | каломельный (0,1 н. НКЭ) |
| 8 | кобальтовый | 200 | CaCl_2 0,15 г-ЭКВ | 25 | хлорсеребряный в 1 н. HCl |

2. Вычислить pH раствора по данным из таблицы 11.

Таблица 11 - Условия для задачи №2

| Вариант | Электроды | | Температура, С | Э.Д.С., в |
|---------|--------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| | индикаторный | сравнения | | |
| 1 | водородный | каломельный (0,1 н. НКЭ) | 30 | 0,624 |
| 2 | хингидронный | каломельный (0,1 н. НКЭ) | 25 | 0,154 |
| 3 | водородный | хлорсеребряный в 0,1 н. HCl | 20 | 0,505 |
| 4 | водородный | окисно-ртутный | 25 | 0,638 |
| 5 | хингидронный | хлорсеребряный в 1 н. KCl | 20 | 0,248 |
| 6 | водородный | насыщенный каломельный | 35 | 0,527 |
| 7 | хингидронный | насыщенный каломельный | 40 | 0,205 |
| 8 | хингидронный | сернокислый ртутный | 18 | -0,565 |

3. Вычислить потенциал системы при 20°C в процессе титрования в момент, указанный в таблице 12, если титруется 0,1 н. раствор.

Таблица 12 - Условия для задачи №3

| Вариант | Титруемый раствор | Титрант | Момент титрования |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | HCl | NaOH | при оттитровании 75% кислоты |
| 2 | NH ₄ OH | H ₂ SO ₄ | в точке эквивалентности |
| 3 | CH ₃ COOH | NH ₄ OH | в точке эквивалентности |
| 4 | H ₃ BO ₃ | NaOH | при оттитровании 50% кислоты |
| 5 | FeSO ₄ | KBrO ₃ | в точке эквивалентности |
| 6 | KMnO ₄ | CrSO ₄ | при оттитровании 99% KMnO ₄ |
| 7 | KI | KIO ₃ | при оттитровании 75% KI |
| 8 | KClO ₃ | AsCl ₃ | в точке эквивалентности |

4. Построить кривые изменения потенциалов при 20°C в процессе титрования указанных в таблице 13 систем. При титровании методом нейтрализации используют хингидронный и 0,1 н. кало-

мельный электроды, при титровании методом окисления - восстановления - платиновый и насыщенный каломельный электроды.

Таблица 13 - Условия для задачи №4

| Вариант | Титруемый раствор | Титрант |
|---------|---|-----------------------------------|
| 1 | 0,1 н. H_2SO_4 | 1 н. NaOH |
| 2 | 1 н. C_6H_5COOH | 1 н. KOH |
| 3 | 1 н. H_3AsO_4 | 1 н. NaOH (все скачки титрования) |
| 4 | 0,1 н. $CO(NH_2)_2$ | 0,1 н. CH_3COOH |
| 5 | 0,1 н. Na_2SO_3 | 0,1 н. KIO_3 |
| 6 | 1 н. $KBrO$ | 1 н. $CrSO_4$ |
| 7 | Смесь равных объемов 0,1 н. H_2SO_4 и 0,1 н. ClH_2CCOOH | 0,1 н. KOH |
| 8 | Смесь равных объемов 0,1 н. VSO_4 и $CuSO_4$ | 0,1 н. $FeSO_4$ |

Индивидуальные задания

1. Чему равен потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н. растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25°C.

2. Вычислить потенциал алюминиевого электрода в растворе, содержащем 13,35 г хлорида алюминия в 500 мл раствора, относительно водородного и насыщенного каломельного электрода при 30°C.

3. Вычислить потенциал хингидронного электрода в растворе с $pH=5,7$ относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ) при 18°C.

4. Разность потенциалов между водородным электродом и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 в при 25°C.

Определить pH раствора.

5. Вычислить потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 19,5 г хромата калия и 15 г хлорида хрома в 200 мл, относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ) при температуре раствора 18°C.

6. К 0,05 н. раствору нитрата свинца добавлено эквивалентное количество иодида калия.

Вычислить потенциал свинцового электрода относительно нормального каломельного электрода, если температура опыта 30°C.

7. Э.Д.С. цепи $\text{Ag}|\text{AgNO}_3|$ каломельный электрод (0,1 н. НКЭ) при 18°C равна 350 мВ.

Определить концентрацию нитрата серебра в растворе (в моль/л).

8. На сколько милливольт изменится потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ), если к 50 мл 0,1 н. раствора HCl прилить 20 мл 0,2 н. раствора аммиака? Температура опыта 20°C.

9. Вычислить потенциал при титровании 0,05 н. раствора фенола 0,1 н. раствором КОН в точке эквивалентности и в точке, когда оттитровано 50% фенола. В качестве индикаторного электрода использовали хингидронный электрод, в качестве электрода сравнения - насыщенный каломельный. Температура опыта 18°C.

10. Построить кривую изменения потенциалов при 20°C для осаждения Ag_2CrO_4 из 1 н. раствора нитрата серебра 1 н. раствором хромата калия, если первоначальный объем раствора нитрата серебра 100 мл, а $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}$.

Список использованных источников

1. **Алесковский, В.Б.** Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / В.Б. Алесковский [и др.]; Химия. М., 1964. 298 с.
2. **Бабко, А.К.** Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / А.К. Бабко [и др.]; Высшая школа. М., 1968. 357 с.
3. **Барковский В.Ф.** Практикум по физико-химическим методам анализа [Текст]: учеб. / В.Ф. Барковский [и др.]; Высшая школа. М., 1968. 458 с.
4. **Бейтс, Р.** Определение рН. Теория и практика [Текст]: учеб. пер. с англ. / Р.Г. Бейтс; под ред. Б.Н. Никольского, М.М. Шульца; Химия. Л., 1968. 398 с.
5. **Гейровский, Я.** Основы полярграфии [Текст]: учеб. пер. с чеш / под ред. С.Г. Майрановского; Мир. М., 1965. 559 с.
6. **Заринский, В.А.** Высокочастотный химический анализ [Текст]: учеб. / В.А. Заринский, В.И. Ермаков; Наука. М., 1970. 200 с.
7. **Зозуля, А.П.** Кулонометрический метод анализа [Текст]: учеб. / А.П. Зозуля; Химия, Л., 1968, 159 с.
8. **Краткий справочник физико-химических величин** [Текст]: учеб. изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой; Химия. Л., 1983. 232 с.
9. **Крешков, А.П.** Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ [Текст]: учеб. изд. 8-е, перераб. / А.П. Крешков; Химия. М., 1971. 456 с.
10. **Крюкова, Т.А.** Полярграфический анализ [Текст]: учеб. / Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В.Арефьева; Госхимиздат. М., 1959. 772 с.
11. **Лопатин, Б.А.** Кондуктометрия [Текст]: учеб. / Б.А. Лопатин; СО АН СССР. Новосибирск, 1964. 280 с.
12. **Ляликов, Ю.С.** Задачник по физико-химическим методам анализа [Текст]: учеб. / Ю.С. Ляликов, М.И. Булатов, В.И. Бодю, С.В. Крачун; Химия. М., 1972. 268 с.
13. **Ляликов, Ю.С.** Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / Ю.С. Ляликов, М.И. Булатов, В.И. Бодю, С.В. Крачун; Химия. М., 1964. 366 с.