

Министерство образования и науки российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

М.В. Тихонова

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА



Томск-2017

Министерство образования и науки российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой РЭТЭМ, д.т.н.

_____ В.И. Туев

«__» _____ 2017 г.

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

**(учебно-методическое пособие для организации практических занятий,
лабораторных работ и самостоятельной работы студентов)**

Разработчик:

Старший преподаватель каф. РЭТЭМ

_____ М.В. Тихонова

УДК 543

ББК 24.4

Тихонова М.В. Практикум по физико-химическим методам анализа: учебно-методическое пособие / М.В. Тихонова. – Томск: ТУСУР, 2017. - 72 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Техносферная безопасность». Включает теоретические основы аналитической химии и физико-химических методов анализа, методические указания по выполнению и оформлению лабораторных работ, примеры решения практических задач, задания для самостоятельной работы, вопросы для самоконтроля и темы рефератов.

© Тихонова М.В., 2017

©Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2017

Содержание

Введение	5
Реализация компетенций	6
Тема 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ИЗ СТАНДАРТНЫХ ВЕЩЕСТВ	7
Примеры решения задач	8
Задания для самостоятельной работы	12
Лабораторная работа №1 «Приготовление стандартных растворов»	14
Вопросы для самоконтроля	17
Тема 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	18
Примеры решения задач	20
Задания для самостоятельной работы	22
Лабораторная работа №2 «Определение концентрации веществ методом фотометрии»	27
Вопросы для самоконтроля	31
Тема 3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	32
Примеры решения задач	35
Задания для самостоятельной работы	39
Лабораторная работа №3 «Разделение и идентификация веществ методом бумажной хроматографии»	43
Вопросы для самоконтроля	47
Тема 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	48
Примеры решения задач	54
Задания для самостоятельной работы	64
Лабораторная работа №4 «Определение концентрации веществ методами кислотно-основного и потенциометрического титрования»	69
Вопросы для самоконтроля	72
Темы рефератов и требования к оформлению	72
Список литературы	74

Введение

Современные физико-химические методы анализа широко применяются в различных сферах деятельности: для анализа свойств технических объектов, материалов, продукции, для оценки состояния окружающей среды и контроля параметров рабочих мест на производстве. Данные методы используются в медицине, фармакологии, санитарии, пищевом производстве, криминалистике, нефтеперерабатывающей отрасли и др.

Физико-химические методы анализа основаны на протекании химических реакций, в результате которых меняются физические свойства вещества. Эти изменения регистрируются с помощью приборов, поэтому такие методы называют инструментальными. Наибольшее распространение получили спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа.

Преимуществами физико-химических методов анализа являются их экспрессность, простота выполнения, широкий диапазон определяемых концентраций. Методы анализа постоянно совершенствуются, приобретая новые возможности, благодаря автоматизации, компьютеризации, дистанционному управлению. Применение современных приборов позволяет сократить время анализа и работу аналитика, а также статистически обработать данные в течение короткого интервала времени.

Распространение получают портативные приборы, работа которых направлена на экспресс-анализ воды, почвы, воздуха на наличие вредных веществ. Актуальным направлением развития аналитической химии является разработка методов анализа, с помощью которых можно определять следовые примеси в исследуемых образцах.

Современному специалисту в области безопасности необходимо знать принципы основных методов исследования, применяемых для анализа качества продукции, определения параметров рабочих мест при специальной оценке условий труда.

Реализация компетенций

Целью изучения дисциплины «Физико-химические методы анализа» является формирование представлений об этапах и методах физико-химического анализа, позволяющих критически осмысливать условия состояния окружающей среды и применять полученные знания для решения нестандартных профессиональных задач.

Задачи изучения курса:

- Формирование представлений об основных этапах и методах физико-химического анализа.
- Изучение теоретических основ методов физико-химического анализа.
- Изучение основных методов качественного и количественного анализа веществ.
- Обзор области применения методов физико-химического анализа для анализа технических объектов, продукции и состояния окружающей среды.

Изучение дисциплины направлено на *формирование компетенции ОК-11* (способность к абстрактному и критическому мышлению, исследованию окружающей среды для выявления её возможностей и ресурсов, способность к принятию нестандартных решений и разрешению проблемных ситуаций).

По результатам изучения дисциплины студент должен:

- **знать:** основные этапы и методы физико-химического анализа; теоретические основы методов физико-химического анализа; методы качественного и количественного анализа веществ; области применения методов физико-химического анализа для анализа технических объектов, продукции и состояния окружающей среды;
- **уметь:** применять теоретические знания в целях исследования окружающей среды, для выявления её возможностей и ресурсов; применять теоретические знания для решения профессиональных задач;
- **владеть:** способностью к критическому мышлению, позволяющему оценить возможности и ресурсы окружающей среды; способностью разрешать проблемные ситуации; способностью принимать стандартные и нестандартные решения; навыками выполнения химических экспериментов, методами обработки результатов анализа.

Тема 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ИЗ СТАНДАРТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Раствор – это гомогенная система, образованная двумя или более компонентами. В состав раствора входят растворитель и растворённое вещество.

Растворитель – это вещество, концентрация которого выше, чем у других компонентов. При образовании раствора он сохраняет свое фазовое состояние. Чаще всего в качестве растворителя используется вода.

Растворение кристалла в жидкости происходит следующим образом. Когда твёрдое вещество вносится в жидкость, от его поверхности отрываются отдельные молекулы. Благодаря диффузии, они равномерно распределяются по всему объёму растворителя. Отделение молекул от поверхности твёрдого тела вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой, — притяжением со стороны молекул растворителя. Одновременно происходит и обратный процесс – **кристаллизация**. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав кристаллов. Когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации, устанавливается динамическое равновесие. Тогда количество вещества в растворе перестаёт увеличиваться, и раствор становится насыщенным.

Насыщенный раствор – это раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества. Насыщенные растворы применяются достаточно редко. Обычно используются растворы, содержащие определённое количество растворённого вещества. Растворы с низким содержанием растворённого вещества называются **разбавленными**, а с высоким содержанием – **концентрированными**. Концентрация раствора обычно условно обозначается C – это количество частиц растворённого вещества в определённом объёме системы. Наиболее распространёнными способами выражения концентрации являются:

1) **Массовая доля $\omega\%$** - отношение массы растворённого вещества к массе раствора.

$$\omega\% = \frac{m_{p.с-ва}}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

2) **Молярная концентрация C_M** – отношение количества молей n растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в моль/л.

$$C_M = \frac{n_{p.с-ва}}{V_{p-ра}}$$

Единица измерения моль/л может сокращенно обозначаться как М. Например, $C_M = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 1 \text{ М}$; $C_M = 0,5 \text{ моль/л} = 0,5 \text{ М}$.

3) **Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) C_n** – отношение количества моль-эквивалентов $n_{\text{Э}}$ растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в моль/л или моль-экв/л.

$$C_n = \frac{n_{\text{Э } p.с-ва}}{V_{p-ра}} = \frac{n_{p.с-ва}}{V_{p-ра}} \cdot \frac{1}{f}$$

где f – фактор эквивалентности вещества, который рассчитывается по формулам:

для кислоты $f = \frac{1}{k(H)}$, $k(H)$ – количество атомов водорода в кислоте;

для основания $f = \frac{1}{k(OH)}$, $k(OH)$ – количество гидроксогрупп в основании;

для соли $f = \frac{1}{k(Me) \cdot n(Me)}$, $k(Me)$ – число атомов металла, $n(Me)$ – заряд иона металла.

Единицы измерения нормальной концентрации также обозначают буквой **н**, например, $C_n = 1 \text{ моль/л} = 1 \text{ н}$; $C_n = 0,5 \text{ моль/л} = 0,5 \text{ н}$.

4) **Титр T** – отношение массы растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в г/мл.

$$T = \frac{m_{p.г-ва}}{V_{p-ра}}$$

Для приготовления растворов твёрдые вещества взвешивают на аналитических весах, то есть готовят **навеску**. В случае, если для приготовления раствора используется безводная соль, например, NaCl, то масса навески совпадает с массой растворённого вещества. Если используются **кристаллогидраты** (вещества, содержащие кристаллизационную воду в твёрдом состоянии), то масса навески будет больше, чем масса растворённого вещества в растворе. Например, при растворении в воде навески кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуется раствор безводной соли CuSO_4 , при этом масса соли в растворе меньше массы навески.

При приготовлении растворов методом разведения используется концентрированный раствор объёмом V_1 (**аликвота**), к которому добавляется определенный объём воды, в результате чего образуется более разбавленный раствор объёмом V_2 . Количество моль-эквивалентов растворенного вещества $n_{Э p.г-ва}$ в растворе при этом не изменяется. Выразив $n_{Э p.г-ва}$ из формулы нормальной концентрации и приравняв количество моль-эквивалентов растворенного вещества в исходном и приготовляемом растворах, можно получить закон эквивалентов:

$$C_n = \frac{n_{Э p.г-ва}}{V_{p-ра}}$$

$$n_{Э p.г-ва} = C_n \cdot V_{p-ра}$$

$$n_{Э p.г-ва}(1) = n_{Э p.г-ва}(2)$$

$$C_{n1} \cdot V_{1 p-ра} = C_{n2} \cdot V_{2 p-ра}$$

Этот закон применяется для расчёта объема концентрированного раствора, необходимого для приготовления растворов методом разбавления, а также для определения концентрации раствора методом титрования.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте навеску хлорида калия и воды, необходимых для приготовления 200 г раствора с массовой долей 14%.

Дано:

$$m_{p-ра} = 200 \text{ г}$$

$$\omega\% (\text{KCl}) = 14\%$$

$$m(\text{KCl}) - ?$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) - ?$$

Решение:

1. Известно, что конечный раствор должен иметь массовую долю 14%.

Массовая доля раствора будет равна:

$$\omega\% (\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Выразим отсюда массу растворённого вещества:

$$m(\text{KCl}) = \frac{\omega\% (\text{KCl}) \cdot m_{p-ра}}{100\%} = \frac{14\% \cdot 200 \text{ г}}{100\%} = 28 \text{ г}$$

2. Масса раствора равна:

$$m_{p-ра} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KCl})$$

3. Отсюда масса воды для приготовления раствора равна:

$$m(H_2O) = m_{p-pa} - m(KCl) = 200 - 28 = 172 \text{ г.}$$

Ответ: $m(H_2O) = 172 \text{ г}$, $m(KCl) = 28 \text{ г}$.

Задача 2. Рассчитайте, сколько грамм химически чистой соды нужно взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л. Какова молярная концентрация и титр раствора?

Дано:

$$V_{p-pa} = 200 \text{ мл}$$

$$C_n(Na_2CO_3) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$m(Na_2CO_3) - ?$$

$$C_M(Na_2CO_3) - ?$$

$$T(Na_2CO_3) - ?$$

Решение:

1. Концентрация приготовляемого раствора выражается как:

$$C_n(Na_2CO_3) = \frac{n(Na_2CO_3)}{V_{p-pa}} \cdot \frac{1}{f} = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)V_{p-pa}} \cdot \frac{1}{f}$$

Отсюда:

$$m(Na_2CO_3) = C_n M(Na_2CO_3) V_{p-pa} f$$

Рассчитаем эквивалент соли Na_2CO_3 :

$$f = \frac{1}{k(Na) \cdot n(Na)} = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}$$

2. Так как C_n измеряется в моль/л, объём раствора необходимо перевести в литры:

$$V_{p-pa} = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$$

3. Рассчитаем массу соды, содержащуюся в растворе:

$$m(Na_2CO_3) = 0,2 \cdot 106 \cdot 0,2 \cdot \frac{1}{2} = 2,12 \text{ г}$$

4. Молярная концентрация будет равна:

$$C_M(Na_2CO_3) = \frac{n(Na_2CO_3)}{V_{p-pa}} = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3)V_{p-pa}}$$

$$C_M(Na_2CO_3) = \frac{2,11}{106 \cdot 0,2} = 0,1 \text{ моль/л}$$

5. Рассчитаем титр раствора. Так как единицы измерения титра г/мл, объём раствора для расчета берем в мл:

$$T(Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{V_{p-pa}}$$

$$T(Na_2CO_3) = \frac{2,12}{200} = 0,0106 \text{ г/мл}$$

Ответ: $C_M(Na_2CO_3) = 0,1 \text{ моль/л}$, $T(Na_2CO_3) = 0,0106 \text{ моль/л}$, $C_M(Na_2CO_3) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Задача 3. Рассчитайте массу навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 500 мл раствора, титр которого равен 0,017 г/мл. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

Дано:

$$V_{p-pa} = 500 \text{ мл}$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,017 \text{ г/мл}$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - ?}{C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - ?}$$

Решение:

1. Титр раствора равен:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_{p-pa}}$$

Отсюда масса соли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{p-pa}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,017 \cdot 500 = 8,5 \text{ г}$$

2. Масса навески будет больше, чем масса соли в растворе, так как для его приготовления используется кристаллогидрат. Используем метод пропорции для расчета навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}$$

Рассчитаем массу навески:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{381 \cdot 8,5}{201} = 16,1 \text{ г}$$

3. Рассчитаем молярную концентрацию раствора. Объем раствора нужно перевести в литры:

$$C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)V_{p-pa}}$$

$$C_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{8,5}{201 \cdot 0,5} = 0,0845 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0845 \text{ моль/л}$, $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 16,1 \text{ г}$.

Задача 4. Рассчитайте объем 35% раствора серной кислоты ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$), необходимый для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л методом разведения.

Дано:

$$\omega_{(1)}\%(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35\%$$

$$\rho_{p-pa(1)} = 1,2 \text{ г/мл}$$

$$C_{н(2)}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ моль/л}$$

Решение:

Выразим концентрацию конечного раствора, который необходимо приготовить методом разбавления:

$$C_{н(2)}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{p-pa(2)}} \cdot \frac{1}{f} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)V_{p-pa(2)}} \cdot \frac{1}{f}$$

$$V_{p-pa(2)} = 250 \text{ мл}$$

$$V_{p-pa(1)} = ?$$

Отсюда масса кислоты в конечном растворе равна:

$$m(H_2SO_4) = C_{n(2)}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) \cdot V_{p-pa(2)} \cdot f$$

Рассчитаем эквивалент кислоты H_2SO_4 :

$$f = \frac{1}{k(H)} = \frac{1}{2}$$

Масса кислоты в приготовленном растворе равна:

$$m(H_2SO_4) = 0,2 \cdot 98 \cdot 0,25 \cdot \frac{1}{2} = 2,45 \text{ г}$$

2. В процессе приготовления раствора масса кислоты в нём не меняется, так как его лишь разбавляют водой. По условию задачи нужно узнать, в каком объёме начального раствора будет содержаться данная масса. Концентрация начального раствора выражена через массовую долю:

$$\omega_{(1)}\% (H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m_{p-pa}} \cdot 100\%$$

Отсюда находим массу первоначального раствора, в котором содержится нужное количество кислоты:

$$m_{p-pa} = \frac{m(H_2SO_4) \cdot 100\%}{\omega_{(1)}\% (H_2SO_4)}$$

$$m_{p-pa} = \frac{2,45 \cdot 100\%}{35\%} = 7 \text{ г}$$

3. Объём исходного раствора можно найти, зная его плотность:

$$\rho_{p-pa(1)} = \frac{m_{p-pa(1)}}{V_{p-pa(1)}}$$

$$V_{p-pa(1)} = \frac{m_{p-pa(1)}}{\rho_{p-pa(1)}}$$

$$V_{p-pa(1)} = \frac{7 \text{ г}}{1,2 \text{ г/мл}} = 5,83 \text{ мл}$$

Таким образом, необходимо взять 5,83 мл начального раствора и разбавить водой до объёма 250 мл.

Ответ: $V_{p-pa(1)} = 5,83 \text{ мл}$

Задача 5. Рассчитайте, какой объём 0,3М раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления раствора объёмом 350 мл и концентрацией 0,1н методом разведения.

Дано:

$$C_{M(1)}(H_2SO_4) = 0,3 \text{ M}$$

$$C_{н(2)}(H_2SO_4) = 0,1 \text{ н}$$

$$V_{p-pa(2)} = 350 \text{ мл}$$

$$V_{p-pa(1)} = ?$$

Решение:

1. Требуемый объём раствора можно определить из закона эквивалентов:

$$C_{н(1)}(H_2SO_4) \cdot V_{p-pa(1)} = C_{н(2)}(H_2SO_4) \cdot V_{p-pa(2)}$$

$$V_{p-pa(1)} = \frac{C_{н(2)}(H_2SO_4) \cdot V_{p-pa(2)}}{C_{н(1)}(H_2SO_4)}$$

2. Дана молярная концентрация начального раствора. Выразим из ее формулы количество вещества кислоты:

$$C_{M(1)}(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V_{p-pa(1)}}$$

$$n(H_2SO_4) = C_{M(1)} \cdot V_{p-pa(1)}$$

3. Выразим нормальную концентрацию.

$$C_{н(1)}(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V_{p-pa(1)}} \cdot \frac{1}{f} = C_{M(1)}(H_2SO_4) \cdot \frac{1}{f}$$

$$C_{н(1)}(H_2SO_4) = 0,3 \cdot 2 = 0,6 \text{ моль/л}$$

4. Используя закон эквивалентов, определим требуемый объём исходного раствора.

$$V_{p-pa(1)} = \frac{0,1 \cdot 0,35}{0,6} = 0,058 \text{ л} = 58 \text{ мл}$$

Ответ: $V_{p-pa(1)} = 58 \text{ мл}$.

Задания для самостоятельной работы

1. Расчеты с массовой долей

1. Рассчитать соотношение масс 35% раствора ортофосфорной кислоты и воды для приготовления 875 г 10% раствора.
2. Рассчитать массу $NaNO_3$, необходимую для приготовления 500 г водного раствора с массовой долей 0,9%.
3. Рассчитать соотношение масс 30% раствора соляной кислоты и воды для приготовления 600 г 20% раствора кислоты.
4. Рассчитать массу $Fe(NO_3)_3$, необходимую для приготовления 250 г раствора с массовой долей 5%.
5. Какую массу воды необходимо прибавить к 8 г $NaCl$ для получения раствора с массовой долей 18%?
6. Рассчитать массу KNO_3 , необходимую для приготовления 400 г раствора с массовой долей 15%.

7. Рассчитать соотношение масс 50% раствора NaOH и воды для приготовления 250 г 10% раствора щелочи.
8. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ потребуется для приготовления 6 л 8%-ного раствора (плотность раствора $\rho = 1,075$ г/мл)?

2. Приготовление растворов из кристаллогидратов веществ

1. В 250 мл раствора содержится 7,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Рассчитать молярную концентрацию раствора сульфата меди.
2. Рассчитайте, сколько граммов $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 400 г воды для получения 4%-ного раствора Na_2HPO_4 .
3. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ необходимо для приготовления 200 г 12%-ного раствора MgSO_4 ?
4. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 400 г 8%-ного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?
5. Чему равна масса 5%-ного раствора сульфата магния, если на приготовление этого раствора израсходовано 400 граммов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?
6. В каком объеме воды необходимо растворить 100 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 10% раствор Na_2CO_3 .
7. Определите массовую долю BaCl_2 в растворе, полученном растворением 61 г кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 339 мл воды.
8. 200 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворили в 800 г H_2O . Рассчитайте массовую долю сульфата железа в полученном растворе.

3. Перевод из одного способа выражения концентрации в другой

1. Вычислите молярную, нормальную концентрацию и титр 20% раствора хлорида кальция ($\rho = 1,178$ г/см³).
2. Определить молярную, нормальную концентрации и титр 10% раствора Na_2SO_4 ($\rho = 1,25$ г/см³).
3. Чему равна массовая доля, молярная концентрация эквивалента и титр 3М раствора NaOH (плотность 1,328 г/мл)?
4. Сколько граммов CuSO_4 содержится в 10 мл 0,2М раствора? Чему равна молярная концентрация эквивалента, титр и массовая доля раствора? Плотность раствора 1,1 г/мл.
5. Рассчитайте молярную и нормальную концентрацию, титр 7% раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,15$ г/см³)
6. Определить титр, молярную и нормальную концентрацию раствора, в котором содержится 90% азотной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³).
7. Титр раствора борной кислоты составляет 0,0017 г/мл. Рассчитать массовую долю, молярную и нормальную концентрации раствора, если его плотность равна 1,12 г/см³.
8. 3 г H_2SO_4 растворено в 50 мл воды. Чему равна молярная концентрация эквивалента, молярность, титр и массовая доля раствора, если его плотность составляет 1,01 г/см³?

4. Приготовление растворов методом разведения

1. Какой объем 20% раствора KOH (плотность равна 1,238 г/мл) требуется для приготовления 2 л 0,2М раствора KOH?
2. 5 мл 30% раствора NaOH ($\rho = 1,1$ г/см³) смешали с 1 л воды. Какова молярная концентрация полученного раствора?
3. Рассчитайте объем 0,2н раствора карбоната натрия, необходимый для приготовления 0,025М раствора объемом 60 мл.

4. Рассчитайте объём 20% раствора серной кислоты, необходимый для приготовления 0,02 н раствора объёмом 0,8 л.
5. Какой объём 50% раствора КОН ($\rho = 1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 0,1 М раствора КОН?
6. До какого объёма нужно разбавить раствор, содержащий 25 г CuSO_4 , чтобы молярная концентрация эквивалента полученного раствора была 0,5н?
7. Сколько миллилитров 0,5М раствора серной кислоты можно приготовить из 15 мл 2,5 н раствора?
8. Какой объём раствора серной кислоты с массовой долей 96% (плотность равна 1,835 г/мл) нужно взять для приготовления 5 л 0,5н раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

«ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ»

Цель работы: приготовление аналитических растворов заданной концентрации из стандартных веществ методом взятия навески и методом разведения.

Опыт 1. Взятие навески для приготовления раствора с заданной массовой долей.

Приборы и реактивы: плоскодонная колба с пробкой объёмом 100 мл, весы, стеклянные палочки, набор ареометров, мерный цилиндр объёмом 100 мл, кристаллогидрат сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллогидрат сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, калька, ножницы, воронка, аналитические весы.

Выполнение опыта:

1. Получив номер варианта у преподавателя, рассчитать навеску кристаллогидрата соли, необходимую для приготовления раствора объёмом 100 мл с заданной массовой долей:

№ варианта	Кристаллогидрат	Концентрация раствора	Плотность раствора (справочные данные при 20 °С), г/мл
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{CuSO}_4) = 2\%$	1,019
2	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{CoSO}_4) = 2\%$	1,019
3	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{NiSO}_4) = 4\%$	1,042
4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{CuSO}_4) = 4\%$	1,041
5	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{CoSO}_4) = 4\%$	1,041
6	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{NiSO}_4) = 2\%$	1,02
7	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{CoSO}_4) = 6\%$	1,063
8	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\omega(\text{NiSO}_4) = 6\%$	1,065

2. Включить весы, нажав на кнопку «ON/OFF», дождаться, пока на дисплее не установится цифра 0,00.
3. Вырезать из кальки лист необходимого размера для взвешивания соли, загнуть края кальки внутрь и взвесить её на весах, зафиксировав её массу с помощью кнопки RE-ZERO. При этом цифра на дисплее должна обнулиться.
4. С помощью фарфоровой ложки насыпать на кальку кристаллогидрат массой, соответствующей рассчитанной навеске.

- После измерения обнулить весы, повторно нажав на кнопку «RE-ZERO».
- В плоскодонную колбу налить примерно 50 мл дистиллированной воды из промывалки.
- Навеску соли осторожно высыпать в колбу.
- Добавить дистиллированную воду в колбу, доведя объём до метки 100 мл.
- Закрыть колбу пробкой и осторожно взбалтывать раствор до полного растворения соли.
- Полученный раствор вылить через воронку в мерный цилиндр и погрузить в него ареометр с соответствующим диапазоном измерения плотности.
- Измерить плотность полученного раствора, записать её значение и сравнить со справочным значением.
- Заполнить таблицу.

В№	Соль	Массовая доля, %	Объём раствора, мл	Масса навески, г	Плотность раствора, (справочная), г/мл	Плотность раствора (эксперимент), г/мл

Опыт 2. Приготовление раствора щёлочи с заданной молярной концентрацией

Приборы и реактивы: плоскодонная колба с пробкой объёмом 100 мл, весы, набор ареометров, мерный цилиндр объёмом 100 мл, гранулированный гидроксид калия КОН, калька, ножницы, воронка, аналитические весы.

Выполнение опыта:

- Получив номер варианта у преподавателя, рассчитать навеску гидроксида калия КОН, необходимую для приготовления раствора объёмом 100 мл с заданной молярной концентрацией:

№ варианта	Концентрация моль/л	Плотность раствора, (справочные данные при 20 °С), г/мл
1	0,23	1,010
2	0,33	1,015
3	0,43	1,020
4	0,54	1,025
5	0,64	1,030
6	0,74	1,035
7	0,85	1,040
8	0,95	1,045

- Способом, описанным в опыте №1 взвесить на весах щёлочь точно по рассчитанной навеске. Внимание! Во избежание ожога щёлочь запрещается брать голыми руками. Если реактив оказался рассыпан, его следует осторожно с помощью бумаги и утилизировать.
- В плоскодонную колбу налить примерно 50 мл дистиллированной воды из промывалки.
- Навеску гидроксида калия осторожно высыпать в колбу.
- Добавить дистиллированную воду в колбу, доведя объём до метки 100 мл.
- Закрыть колбу пробкой и осторожно взбалтывать раствор до полного растворения щёлочи.
- Полученный раствор вылить через воронку в мерный цилиндр и погрузить в него ареометр с соответствующим диапазоном измерения плотности.

8. Измерить плотность полученного раствора, записать её значение и сравнить со справочным значением.
9. Используя значения экспериментальной плотности раствора, пересчитать полученную концентрацию в другие способы выражения концентрации и заполнить таблицу:

В №	Молярная концентрация, моль/л	Объем раствора, мл	Масса навески, г	Плотность раствора (эксперимент.), г/мл	Плотность раствора (справочн.), г/мл	Нормальная концентрация, моль-экв/л	Титр, г/мл	Массовая доля, %

Опыт 3. Приготовление раствора кислоты с заданной нормальной концентрацией методом разведения

Приборы и реактивы: плоскодонная колба с пробкой объёмом 100 мл, набор ареометров, мерный цилиндр объёмом 100 мл, мерный цилиндр объёмом 25 мл, 1М раствор серной кислоты, воронка.

Выполнение опыта:

1. Получив номер варианта у преподавателя, рассчитать объём (аликвоту) 1М раствора H_2SO_4 , необходимый для приготовления растворов объёмом 100 мл с заданной нормальной концентрацией:

№ варианта	Нормальная концентрация моль/л
1	0,04
2	0,06
3	0,08
4	0,1
5	0,12
6	0,15
7	0,2
8	0,25

2. Отмерить с помощью мерного цилиндра аликвоту 1М раствора H_2SO_4 , рассчитанную в п.1.
3. В плоскодонную колбу налить примерно 50 мл дистиллированной воды из промывалки.
4. Используя воронку, осторожно вылить в колбу отмерянный объём раствора серной кислоты.
5. Добавить дистиллированную воду в колбу, доведя объём до метки 100 мл.
6. Закрыть колбу пробкой и осторожно взболтать раствор.
7. Полученный раствор вылить через воронку в мерный цилиндр и погрузить в него ареометр с соответствующим диапазоном измерения плотности.
8. Измерить плотность полученного раствора, записать её значение.
9. Используя значения экспериментальной плотности раствора, пересчитать полученную концентрацию в другие способы выражения концентрации и заполнить таблицу:

В.№	Нормальная концентрация, моль/л	Объём раствора, мл	Аликвота, мл	Плотность раствора (экспериментальная), г/мл	Молярная концентрация, моль/л	Титр, г/мл	Массовая доля, %

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое раствор? Дайте определение насыщенного, разбавленного и концентрированного раствора.
2. Как происходит процесс растворения твёрдых тел в жидких растворителях?
3. Что такое концентрация? Какие способы выражения концентрации вы знаете?
4. Как рассчитать эквивалент для кислоты, основания и соли?
5. Что такое навеска? Как рассчитать массу навески для приготовления раствора?
6. Что такое кристаллогидраты? Как рассчитать массу навески кристаллогидрата для приготовления раствора?
7. Приведите закон эквивалентов. Как рассчитать аликвоту концентрированного раствора для приготовления раствора заданной концентрации методом разведения?

Тема 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Фотометрические методы анализа – это совокупность методов молекулярно-абсорбционной спектроскопии, основанных на поглощении излучения веществом в УФ и видимой части спектра.

Фотокolorиметрия – это аналитический метод, позволяющий проводить исследование в видимой области спектра, в котором используются вещества, имеющие окраску.

При возбуждении частиц излучением с определенной длиной волны возможен электронный переход на ближайший энергетический уровень, и такой переход называется резонансным. Каждому веществу соответствует своя частота резонансного перехода, при которой происходит поглощение излучения. На этом явлении основаны фотометрические методы анализа. Монохроматическое излучение с определенной длиной волны λ , проходя через кювету с анализируемым раствором, поглощается частицами, что приводит к снижению его интенсивности. Чтобы учесть потери света, прошедшего через раствор, на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель (или раствор сравнения). При одинаковой толщине слоя в кюветах из одного материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков света, и уменьшение интенсивности будет зависеть только от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности излучения при прохождении его через раствор характеризует величина A , называемая **оптической плотностью**:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

где I - интенсивность потока света, прошедшего через раствор, I_0 - интенсивность падающего потока света.

Уменьшение интенсивности излучения подчиняется **закону Бугера-Ламберта-Бера**:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$$

где ε_λ - молярный коэффициент поглощения, $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; l – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы), см; C – молярная концентрация раствора, моль/л. Молярный коэффициент поглощения ε_λ – оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/л и с толщиной слоя 1 см. Это индивидуальная характеристика вещества, она зависит от его природы и длины волны. Закон Бера справедлив только для разбавленных растворов с концентрацией меньше 0,01 моль/л и только для монохроматического излучения. При выполнении закон Бера график зависимости оптической плотности от концентрации представляет собой прямую (рис.1). Поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ, поэтому оптическая плотность смеси равна сумме оптических плотностей всех веществ (**закон аддитивности**).

Для определения концентрации одного светопоглощающего вещества используются следующие методы:

1. Метод градуировочного графика (стандартных серий). Готовят серию стандартных растворов различной концентрации и измеряют оптическую плотность в одинаковых условиях. По полученным данным строят график зависимости $A_{cm} = f(C_{cm})$. График должен представлять собой прямую линию. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по графику находят соответствующее ей значение концентрации C_x .

2. Метод сравнения (метод стандартов) оптических плотностей стандартного и исследуемого раствора. Для анализа готовят раствор исследуемой пробы и стандартный раствор определяемого вещества, концентрация которого известна и близка к концентрации в анализируемом растворе.

Затем определяют оптические плотности этих растворов и вычисляют концентрацию вещества в пробе по формуле:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{cm}}$$

где C_x - концентрация вещества в анализируемом растворе; C_{cm} - концентрация вещества в стандартном растворе; A_x - оптическая плотность анализируемого раствора; A_{cm} - оптическая плотность стандартного раствора.

3. Метод молярного коэффициента поглощения.

Определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов A_{cm} , для каждого стандартного раствора рассчитывают молярный коэффициент поглощения по закону Бера и полученное значение усредняют:

$$\varepsilon = \frac{A_{cm}}{C_{cm} \cdot l}$$

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию определяемого компонента:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

4. Метод стандартных добавок.

Этот метод позволяет учесть влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора с неизвестной концентрацией:

$$A_x = \varepsilon_x l C$$

Затем в анализируемый раствор добавляют стандартный раствор, содержащий определяемый компонент с концентрацией C_{cm} и измеряют оптическую плотность полученной смеси:

$$A_{x+cm} = \varepsilon_x l (C_x + C_{cm})$$

Отсюда находят концентрацию определяемого компонента по формуле:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}$$

При определении концентрации компонентов в смеси двух светопоглощающих веществ, если эти вещества поглощают при разной длине волны, анализ сводится к определению каждого компонента в отдельности. Если спектры веществ перекрываются, то для анализа используют один из методов, основанных на законе аддитивности. Длины волн, при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения веществ А и В. Для этого находят области максимального поглощения компонента при минимальном поглощении другого. Молярные коэффициенты поглощения определяются заранее.

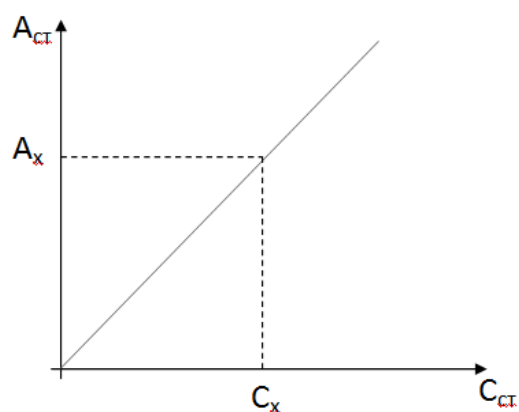


Рис.1. График зависимости оптической плотности от концентрации при выполнении закона Бера.

Примеры решения задач

Задача 1. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили серию растворов в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили оптическую плотность и получили следующие данные:

$V_{см}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,5	0,62	0,75

Определить концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическая плотность равна 0,30 и 0,50.

Решение:

1. Определение концентрации железа проводится с помощью метода градуировочного графика (стандартных серий).
2. Рассчитаем массу железа в аликвоте, используемую для приготовления серии растворов, если в 1 см^3 стандартного раствора содержится $10 \text{ мг } Fe^{3+}$:

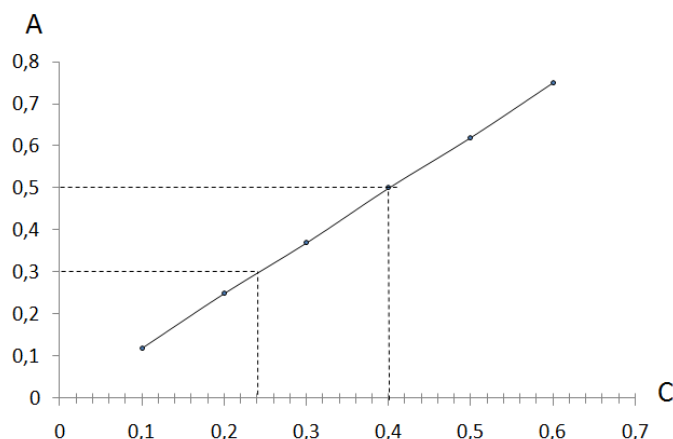
$V_{см}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$m(Fe^{3+}), \text{ мг}$	10	20	30	40	50	60

2. Рассчитаем концентрацию серии растворов, приготовленных в колбах на 100 см^3 :

$$C(Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+})}{V_{p-pa}}$$

$m(Fe^{3+}), \text{ мг}$	10	20	30	40	50	60
$C, \text{ г/см}^3$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
A	0,12	0,25	0,37	0,5	0,62	0,75

3. Построим градуировочный график по полученным значениям концентрации и оптической плотности. Опустим перпендикуляр от оси A на линию графика и определим концентрацию вещества. При оптической плотности 0,3 концентрация составляет $0,25 \text{ мг/см}^3$, при оптической плотности 0,5 концентрация составляет $0,40 \text{ мг/см}^3$.



Ответ: $C_1(Fe^{3+}) = 0,25 \text{ мг/см}^3$; $C_2(Fe^{3+}) = 0,40 \text{ мг/см}^3$

Задача 2. 0,25 г стали, содержащей в своем составе титан, растворили в 100 мл воды. В три колбы вместимостью 50 мл поместили по 25 мл этого раствора и добавили: в колбу №1 - стандартный раствор, содержащий 0,5 мг титана, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 ; в колбу №2 – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 ; в колбу №3 – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы H_2O_2 и H_3PO_4 добавляются для получения окрашенных соединений титана. Растворы разбавили до метки водой и фотометрическим методом определили значения оптической плотности двух первых растворов относительно третьего. Получили значения оптической плотности: в колбе №1 - 0,65, в колбе №2 - 0,25. Рассчитать массовую долю титана в сплаве.

Решение:

1. Для определения концентрации титана в данном случае использован метод добавок. Раствор навески стали без добавки находится в колбе №2, в колбе №1 – тот же самый раствор, но со стандартной добавкой титана. Раствор в колбе №3 является раствором сравнения и служит для определения оптической плотности растворов.

2. Определим концентрацию стандартного раствора титана, которая получится при добавлении его в колбу №1 ($V_1 = 50$ мл, $m_{доб}(Ti) = 0,5$ мг):

$$C_{см} = \frac{m_{доб}}{V_{p-ра}} = \frac{0,5 \text{ мг}}{50 \text{ мл}} = 0,01 \text{ мг/мл}$$

3. Так как в эксперименте был использован метод добавок, для расчета концентрации титана в колбе №2 C_x используем формулу:

$$C_x = \frac{C_{см} A_x}{A_{x+см} - A_x} = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,65 - 0,25} = 0,00625 \text{ мг/мл}$$

4. Определим массу титана в колбе №2 ($V_1 = 50$ мл):

$$C_x = \frac{m_1(Ti)}{V_{p-ра}}$$

$$m_1(Ti) = C_x \cdot V_{p-ра} = 0,00625 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \cdot 50 \text{ мл} = 0,3125 \text{ мг}$$

5. Изначально эта масса титана содержалась в аликвоте анализируемого раствора объемом 25 мл, которую помещали в колбу №2. Но это только часть навески стали, так как всю навеску растворяли в колбе на 100 мл. Рассчитаем, какое количество титана будет содержаться в 100 мл раствора, приготовленного путем растворения пробы:

$$\frac{0,3125 \text{ мг} - 25 \text{ мл}}{m_{пр}(Ti) - 100 \text{ мл}}$$

Отсюда

$$m_{пр}(Ti) = \frac{0,3125 \cdot 100}{25} = 1,25 \text{ мг}$$

6. Рассчитаем массовую долю титана в стали, переведя массу титана в пробе в г:

$$\omega\% (Ti) = \frac{m(Ti)}{m(стали)} \cdot 100\% = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{0,25 \text{ г}} \cdot 100\% = 0,5\%$$

Ответ: $\omega\% (Ti) = 0,5\%$.

Задача 3. Раствор $KMnO_4$ поместили в кювету с толщиной слоя 2 см. Измеренная оптическая плотность составила 0,8. Молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$ при длине волны 546 нм равен $2420 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равен $\Gamma(KMnO_4)$?

Решение:

1. Вычислим молярную концентрацию KMnO_4 , используя закон Бера:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$$
$$C_M = \frac{A_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot l} = \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитаем массу KMnO_4 , содержащуюся в 1 л раствора из формулы молярной концентрации:

$$C_M = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot V_{p-pa}}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = C_M \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot V_{p-pa} = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 158 \cdot 1 = 0,026 \text{ г}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{V_{p-pa}} = \frac{0,026 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$$

Ответ: $T(\text{KMnO}_4) = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$.

Задача 4. Рассчитать минимальную массу железа, которую можно определить по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см. Объем раствора равен 5 см³, молярный коэффициент поглощения 4000 л·см⁻¹·моль⁻¹; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором составляет 0,01.

Решение:

1. По закону Бера:

$$A_{min} = \varepsilon l C_{min}$$

$$C_{min} = \frac{A_{min}}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,01}{4000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

2. Рассчитаем массу железа, выразив её из формулы молярной концентрации:

$$C_M = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{Fe}^{3+})}{M(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{p-pa}}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = C_M \cdot M(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{p-pa} = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 56 \cdot 0,005 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$$

Ответ: $m(\text{Fe}^{3+}) = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$.

Задания для самостоятельной работы

1. Метод стандартных серий в фотометрии

1. Для определения примеси железа (III) в концентрированной серной кислоте 1 г кислоты поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавили реагент для получения окрашенного соединения и довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,56. Для стандартных растворов, содержащих 10, 20, 30 и 40

мг Fe в 100 мл в тех же условиях оптическая плотность составила: 0,16; 0,32; 0,49; 0,63. Определите массовую долю железа в кислоте.

2. Навеску стали массой 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор дистиллированной водой до 50 мл. 5 мл этого раствора обработали реагентом, разбавили водой и получили 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора составила 0,12. Затем приготовили стандартный раствор, содержащий 0,1124 мг $H_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 100 мл. Отобрали из этого раствора объемы аликвоты, из которых приготовили серию стандартных растворов объемом 100 мл, после чего была измерена их оптическая плотность:

V_{cm}, cm^3	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Вычислить массовую долю молибдена в стали.

3. Для фотометрического определения молибдена в минерале приготовили стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1 г его в мерной колбе вместимостью 500 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл этого раствора, обработали реактивом и довели до метки. Измерили оптические плотности стандартных растворов и получили 0,231; 0,465; 0,69; 0,94. Определить массовую долю MoO_3 в минерале, если навеска минерала массой 0,24 г растворена в мерной колбе вместимостью 100 мл, а к 10 мл этого раствора прибавили тот же реактив и объем довели до 50 мл. Оптическая плотность такого раствора 0,51.
4. Для определения содержания ионов NO_3^- в воде раствор KNO_3 с концентрацией 0,01 г/мл. Пробы раствора 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл обработали необходимыми реактивами, прибавили 0,1% раствор хромотроповой кислоты, довели объем до 100 мл концентрированной серной кислотой и измерили оптическую плотность. Она составила 0,1; 0,202; 0,418; 0,603; 0,802. Пробу анализируемой воды объемом 2,5 мл обработали аналогичным образом и измерили оптическую плотность полученного раствора. Она составила 0,55. Определить содержание ионов NO_3^- в воде, г/л.
5. Навеску фосфорного удобрения массой 0,3 г растворили и перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл. 10 мл полученного раствора поместили в мерную колбу на 50 мл, добавили реагент на фосфор и довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,18. Для стандартных растворов, содержащих 1, 2, 3 и 4 мг фосфора в 50 мл, в тех же условиях, оптическая плотность составила соответственно 0,08; 0,15; 0,24 и 0,33. Определите массовую долю фосфора в удобрении.
6. Для определения марганца навеску стали массой 0,2025 г растворили и получили 100 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- . Оптическая плотность полученного раствора составила 0,32. Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 100 мл поместили 10, 15, 20 мл стандартного раствора $KMnO_4$ с $T(Mn) = 0,0001090$ г/мл и разбавили до метки водой. Оптическая плотность растворов составила 0,23, 0,35, 0,47 соответственно. Определите массовую долю Mn в стали.
7. Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония. 0,1 г молибдата поместили в мерную колбу объемом 500 мл и довели до метки водой. Затем отобрали аликвоту 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл этого раствора и поместили в колбы объемом 50 мл, обработали реактивом, чтобы получить окрашенное соединение и довели до метки водой. Оптические плотности стандартных растворов составили 0,231; 0,465; 0,69; 0,94 соответственно. Определить массовую долю MoO_3 в минерале, если навеска массой 0,24 г растворена в мерной колбе вместимостью 100 мл, к 10 мл этого раствора

добавили тот же реагент и довели до метки 50 мл. Оптическая плотность этого раствора составила 0,51.

8. При определении кремния в виде кремниймолибденового комплекса были получены данные фотометрического титрования. При содержании SiO_2 в пробе в мг/см^3 : 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 оптическая плотность составила: 0,15; 0,29; 0,43; 0,59; 0,74; 0,9. Навеску образца 0,253 г растворили в кислоте, обработали реагентом и получили 100 мл окрашенного соединения. Оптическая плотность этого раствора составила 0,56. Определить содержание кремния в образце в %.

2. Метод стандартных добавок в фотометрии

1. При фотометрическом определении ванадия по методу добавок навеску стали массой 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50 мл. В две мерные колбы на 50 мл отобрали аликвоты раствора по 20 мл; в колбу №1 добавили стандартный раствор ванадия, содержащий 0,003 г ванадия; затем в обе колбы добавили раствор перекиси водорода для получения окрашенного соединения. Растворы в колбах довели до метки, измерили оптические плотности и получили оптическую плотность в колбе №2 - 0,20, оптическую плотность в колбе №1 - 0,48. Рассчитать массовую долю ванадия в сплаве.
2. В две мерные колбы на 100 мл поместили указанные в таблице объёмы сточной воды. В колбу №1 добавили 10 мл стандартного раствора CuSO_4 ($T = 0,001$ г/мл). В обе колбы добавили реагенты для получения окрашенных растворов и разбавили до метки водой. Фотометрическим методом определили оптические плотности этих растворов. Определить концентрацию меди в сточной воде для следующих вариантов:

Вариант	I	II	III	IV
$V, \text{см}^3$	10,0	20,0	30,0	40,0
A (колба №2)	0,24	0,28	0,32	0,40
A (колба №1)	0,38	0,42	0,46	0,54

3. При фотометрическом определении Al в промышленном растворе его аликвоту объемом 25 мл поместили в мерную колбу вместимостью 250 мл. Из полученного раствора отобрали аликвотные порции по 10 мл и добавили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбу №1 добавили стандартный раствор, содержащий $4 \cdot 10^{-5}$ г алюминия, в обе колбы добавили реагент и довели водой до метки. Вычислите содержание Al в промышленном растворе (г/л), если при фотометрировании полученных растворов получили следующие результаты оптической плотности: колба №1 - 0,44, а колба №2 - 0,31.
4. При фотометрическом определении Mn(II) в стали методом добавок пробу стали растворили в разбавленной азотной кислоте, прокипятили и отобрали две аликвотные части раствора в одинаковые мерные колбы. В одну из колб добавили стандартный раствор, содержащий 20 мг/мл Mn(II). В обеих колбах Mn(II) окислили до MnO_4^- с помощью перйодата калия и растворы довели до метки водой. Оптическая плотность полученных растворов составила: в колбе без добавки - 0,6; в колбе с добавкой - 0,8. Определить содержание Mn(II) в анализируемом растворе, г/л.
5. При определении содержания меди в сплаве методом добавок навеску сплава перевели в раствор и объем раствора довели в мерной колбе до 50 мл. Аликвоты растворов 10 мл перевели в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 100 мкг меди. В обе колбы ввели необходимые количества водного раствора

аммиака и растворы в колбах довели до метки дистиллированной водой. Определить массовую долю меди в сплаве, если при фотометрировании были получены следующие данные оптической плотности: без добавки - 0,54; с добавкой - 0,65. Масса сплава 0,488 г.

6. При фотометрическом определении меди в сплаве методом добавок навеску сплава массой 0,2 г растворили и поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл. В две мерные колбы вместимостью 50 мл отобрали аликвоты полученного раствора объемом 20 мл, в одну из них добавили 5 мл стандартного раствора соли меди с титром $T(\text{Cu}) = 0,001$ г/мл, в обе колбы добавили реагент и довели до метки водой. Вычислите массовую долю меди в сплаве, если при фотометрировании растворов получили результат оптической плотности: в колбе без добавки - 0,19, в колбе с добавкой - 0,39.
7. Для определения содержания железа в анализируемом образце методом добавок навеску 0,325 г растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора отобрали аликвоту 20 мл, добавили необходимые реагенты и довели объем раствора до 50 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой 0,2 мг железа равны 0,25 и 0,37 соответственно. Рассчитать массовую долю железа в образце.
8. Для определения титана в стали методом добавок навеску стали массой 0,2 г развели водой в колбе объемом 100,0 см³. К 25,0 см³ полученного раствора добавили реактивы и довели объем до 50,0 см³. Ко второй порции 25,0 см³ добавили 5,0 см³ стандартного раствора титана с концентрацией 0,050 мг/см³, реактивы и довели объем до 50,0 см³. Кювета с $l = 1,0$ см. Оптическая плотность первого раствора оказалась равной 0,32, а второго — 0,56. Каково процентное содержание титана в стали?

3. Закон Бугера-Ламберта-Бера

1. Сколько граммов соли, указанной в таблице, следует растворить в мерной колбе объёмом 1000 мл, чтобы получить раствор, при фотометрировании которого в кювете толщиной 1 см оптическая плотность будет равна 0,43.

Вариант	Формула вещества	ϵ
1	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4900
2	AgNO_3	5400
3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9400
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	750
5	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1900

2. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы, необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,51, молярный коэффициент поглощения равен 103.
3. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией железа 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,41 при толщине поглощающего слоя 3 см.
4. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,01 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения равен 100.
5. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения железа при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитать оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете длиной 2 см.

6. Вычислить молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора объемом 250 мл, содержащего 0,5 мг, составляет 0,15 при толщине поглощающего слоя 1 см.
7. Молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$ при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 2 см равна 0,8. Чему равна молярная концентрация раствора?
8. Для определения меди в сплаве из навески 0,3 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0,25. Определите массовую долю меди в сплаве, если молярный коэффициент поглощения соединения меди с аммиаком равен 400.
9. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,96 в кювете с $l = 3,0$ см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий $4,7 \text{ мкг/см}^3$ этого же вещества, имеет оптическую плотность $A = 0,57$ при измерении в кювете с $l = 2,0$ см?
10. Значение молярного коэффициента светопоглощения раствора моносульфосалицилата железа равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково должно быть содержание железа (мг/см^3) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, чтобы оптические плотности при измерении в кюветах с $l = 1,0$ см укладывались в интервал значений от 0,1 до 1,5.
11. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6} \%$. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения должно обладать комплексное соединение меди при ее фотометрическом определении, если навеска образца не превышает 1,0 г, объем измеряемого раствора $5,0 \text{ см}^3$, кювета с $l = 5,0$ см, минимальная оптическая плотность $A = 0,02$?
12. Результаты эксперимента показали, что оптическая плотность раствора с массовой концентрацией бензойной кислоты, равной $1,5 \text{ мг/100 см}^3$, составляет 0,245. Какой молярный коэффициент поглощения при измеряемой длине волны имеет бензойная кислота, молярная масса которой равна $122,1 \text{ г/моль}$?
13. Для α -фурилдиоксимата никеля в хлороформе молярный коэффициент поглощения равен $1,9 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Какое минимальное содержание Ni (%) в чистом алюминии может быть определено этим реактивом, если масса навески равна 1 г, объем экстракта $10,0 \text{ см}^3$, кювета с $l = 5,0$ см? Оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10 %, равна 0,02.
14. Молярный коэффициент поглощения висмута в виде его тиомочевинного комплекса равен $9,3 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 470 \text{ нм}$. Определите оптическую плотность раствора, содержащего $0,010 \text{ г/дм}^3 \text{ Bi}^{3+}$, измеренную в кювете с $l = 1,0$ см.
15. В образце легированной стали массой 1 г содержится марганец. После окисления марганца до марганцевой кислоты и разбавления раствора до $500,0 \text{ см}^3$ оптическая плотность при $\lambda = 540 \text{ нм}$ в кювете с $l = 2,0$ см оказалась равна 0,68. Каково процентное содержание марганца, если $\epsilon (\text{Mn}) = 3000 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$?
16. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,96 в кювете с $l = 3,0$ см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий $4,7 \text{ мкг/см}^3$ этого же вещества, имеет оптическую плотность $A = 0,57$ при измерении в кювете с $l = 2,0$ см?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

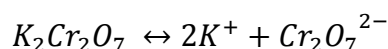
«ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ»

Цель работы: фотометрическое определение концентрации веществ методом стандартных серий (градуировочного графика).

Приборы и реактивы: фотоколориметр КФК-3-01, две кварцевые кюветы толщиной 1 см, пипетки на 10 мл, мерные колбы на 100 мл, 1М H₂SO₄, стандартный раствор KMnO₄ с концентрацией 0,28 мг/мл, стандартный раствор K₂Cr₂O₇ с концентрацией 0,3 мг/мл, дистиллированная вода, промывалка, мерный цилиндр объёмом 5 мл.

Опыт 1. Определение концентрации хрома в растворе фотометрическим методом

В растворе бихромата калия происходит процесс электролитической диссоциации на ионы:



Концентрацию раствора можно определить по спектру поглощения иона $Cr_2O_7^{2-}$, который придает раствору желтую окраску.

В видимой области спектра с длиной волны 430 нм поглощает только бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$, поэтому его определению не мешают другие компоненты раствора.



Рис.2. Фотоэлектрический фотометр КФК-3-01
1 – тумблер «СЕТЬ»; 2 – индикатор; 3 – клавиши для переключения режимов измерения; 4 – ручка установки длины волны; 5 – кюветное отделение; 6 – ручка перемещения кювет.

Определив оптическую плотность серии стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$, строят градуировочный график в координатах $A = f(C)$. Затем по оптической плотности исследуемого раствора определяют его концентрацию (рис. 1). Оптическую плотность раствора определяют с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3-01 (рис.2).

Выполнение опыта:

1. Включить фотоэлектрический фотометр (рис.2) в сеть 220В, затем включить питание тумблером 1 на задней панели прибора. После звукового сигнала на индикаторе 2 отображается символ завода-изготовителя «ОАО «ЗМЗ», затем сообщение «ПРОГРЕВ ПРИБОРА» и показания таймера. Через 10 минут прибор будет готов к работе.
2. Рассчитать объём аликвоты стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией 0,3 мг/мл, необходимый для приготовления серии стандартных растворов объёмом 100 мл следующих концентраций (по варианту):

№В	Концентрация $K_2Cr_2O_7$, мг/мл
1	$C_1 = 0,006$
2	$C_2 = 0,012$
3	$C_3 = 0,015$
4	$C_4 = 0,024$
5	$C_5 = 0,03$
6	$C_6 = 0,036$
7	$C_7 = 0,045$
8	$C_8 = 0,06$

3. С помощью пипетки или мерного цилиндра отобрать рассчитанный объем аликвоты стандартного раствора и поместить в колбу с надписью «Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ » с соответствующим вариантом номером объемом 100 мл.
4. Отмерить мерным цилиндром 5 мл серной кислоты, добавить в колбу и довести до метки дистиллированной водой, закрыть колбу пробкой и осторожно перемешать раствор.
5. Через 10 минут после включения фотометра прозвучит звуковой сигнал и на индикаторе появится сообщение «ГОТОВ К РАБОТЕ», «ВВЕДИТЕ РЕЖИМ». Автоматически прибором устанавливается режим измерения «Коэффициент пропускания». На индикаторе также отображается установленная длина волны λ в нм. Клавишами «D» (\uparrow) и «C» (\downarrow) на панели управления 2 выбрать режим «Оптическая плотность».
6. С помощью ручки 4 установить длину волны на максимум поглощения бихромат-иона $\lambda = 430$ нм. Ручку поворачивать плавно. На индикаторе появится соответствующая надпись.
7. В одну кварцевую кювету налить до риски дистиллированную воду («нулевой раствор»), во вторую – приготовленный стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, и осторожно протереть поверхность кювет фильтровальной бумагой, очистив от пыли и воды. Внимание! Кварцевое стекло очень хрупкое!
8. Открыть крышку кюветного отделения и поставить кювету с водой во второе гнездо кюветодержателя (считая от ручки перемещения кювет), кювету с раствором $K_2Cr_2O_7$ – в первое гнездо кюветодержателя. Кюветы устанавливаются по центру гнезд, параллельно друг другу, узкой гранью по направлению к ручке кюветодержателя.
9. Ручку перемещения кювет установить в крайнее положение, потянув на себя, при этом должен раздастся характерный щелчок. Теперь кювета с водой установлена на пути прохождения светового пучка.
10. Закрыть крышку кюветного отделения и подождать около 5 минут для обеспечения стабильности работы прибора.
11. Нажать клавишу #, после чего на индикаторе появится надпись «ГРАДУИРОВКА». Через какое-то время надпись исчезнет и появится значение оптической плотности $A = 0,000$.
12. Ручку перемещения кювет плавно переместить от себя до характерного щелчка, при этом в область прохождения светового пучка попадает кювета с приготовленным раствором.
13. На индикаторе появится измеренное значение оптической плотности стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$.
14. Занести полученное значение в таблицу.
15. Открыть крышку кюветодержателя, вытащить кювету с раствором $K_2Cr_2O_7$.
16. Раствор вылить, кювету ополоснуть дистиллированной водой из промывалки
17. Аналогичным образом повторить эксперимент, начиная с пункта 8 со всеми стандартными растворами (каждая микрогруппа - свой вариант).

18. После того, как получены данные для всех стандартных растворов, их нужно занести в таблицу и по ним построить градуировочный график $A_{ст} = f(C_{ст})$.
19. Налить в кювету раствор из колбы «Анализируемый раствор $K_2Cr_2O_7$ » с номером, соответствующим варианту. Провести измерение его оптической плотности и занести полученные данные в таблицу.
20. По градуировочному графику определить концентрацию бихромат-ионов в анализируемом растворе.
21. Рассчитать концентрацию хрома в анализируемом растворе в мг/мл.

Серия стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$			
№В	Объем аликвоты, мл	Концентрация раствора, мг/мл	Оптическая плотность, А
Анализируемый раствор			
№В	Оптическая плотность А	Концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, мг/мл	Концентрация Cr в растворе, мг/мл

Опыт 2. Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии

Определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии в растворе основано на различии спектров поглощения. В смеси $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ поглощать будут два иона - $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_4^- . Спектры поглощения этих ионов частично накладываются друг на друга (рис.3). Максимум поглощения MnO_4^- составляет 550 нм. При этой длине волны поглощением иона $Cr_2O_7^{2-}$ можно пренебречь, так как оно незначительно.

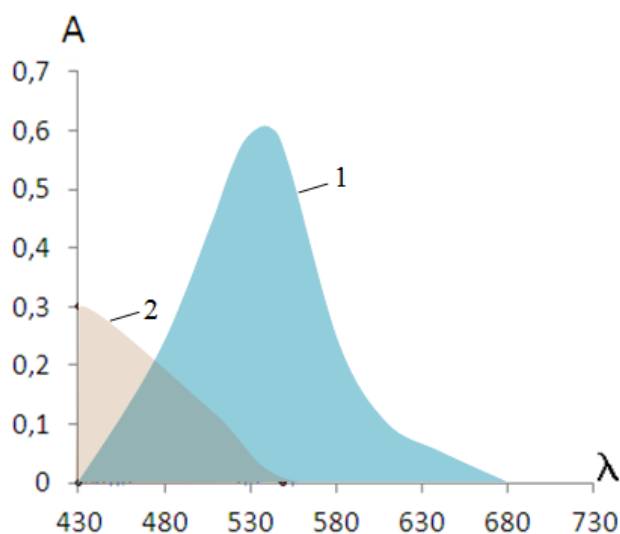


Рис.3. Спектр поглощения: 1 - $KMnO_4$; 2 - $K_2Cr_2O_7$.

Измеренная при этом оптическая плотность будет соответствовать оптической плотности $KMnO_4$, по ней можно определить его концентрацию.

$$A_{550}(p - p_a) = A_{550}(MnO_4^-)$$

В тоже время максимум спектра поглощения $Cr_2O_7^{2-}$ (430 нм) частично перекрывается со спектром поглощения MnO_4^- . При этой длине волны оптическая плотность раствора будет по закону аддитивности складываться из оптических плотностей двух ионов:

$$A_{430}(p - p_a) = A_{430}(MnO_4^-) + A_{430}(Cr_2O_7^{2-})$$

Чтобы определить концентрацию двух веществ в смеси, сначала для стандартных растворов $K_2Cr_2O_7$ определяют оптическую

плотность при 430 нм, а для стандартных растворов KMnO_4 - при 430 и 550 нм. Затем строят три калибровочных кривых (рис.4): 1 – для определения концентрации KMnO_4 при 550 нм; 2 – для определения концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 430 нм; 3 – для определения оптической плотности KMnO_4 при 430 нм.

Затем определяют оптические плотности для анализируемого раствора, представляющего собой смесь двух веществ при длинах волн 430 и 550 нм.

Используя калибровочную кривую 1, можно сразу по оптической плотности для $\lambda = 550$ нм определить концентрацию KMnO_4 в анализируемом растворе, так как при этой длине волны будет поглощать только ион MnO_4^- (1 этап).

Но при длине волны 430 нм за оптическую плотность раствора будут отвечать два иона. Зная концентрацию KMnO_4 в анализируемом растворе, по калибровочной кривой 3 определяют, какой вклад вносит в оптическую плотность этот ион при 430 нм (2 этап).

Исходя из этого можно вычислить оптическую плотность анализируемого раствора, обусловленную ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при 430 нм.

$$A_{430}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = A_{430}(p - p_a) - A_{430}(\text{MnO}_4^-)$$

По найденной оптической плотности можно определить концентрацию $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, используя калибровочную кривую 2 (3 этап).

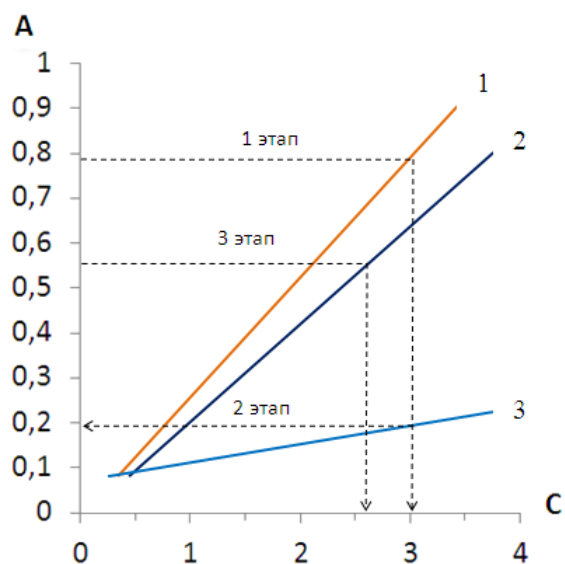


Рис.4. Калибровочные кривые для определения содержания марганца и хрома: 1 – KMnO_4 (550 нм); 2 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (430 нм); 3 - KMnO_4 (430 нм)

Выполнение опыта:

1. Рассчитать объём аликвоты стандартного раствора KMnO_4 с концентрацией 0,28 мг/мл, необходимый для приготовления серии стандартных растворов объёмом 100 мл следующих концентраций (по варианту):

№В	Концентрация раствора, мг/мл
1	$C_1 = 0,006$
2	$C_2 = 0,012$
3	$C_3 = 0,015$
4	$C_4 = 0,024$
5	$C_5 = 0,03$
6	$C_6 = 0,036$
7	$C_7 = 0,045$
8	$C_8 = 0,06$

2. С помощью пипетки или мерного цилиндра взять аликвоту и поместить в колбу с надписью «Стандартный раствор KMnO_4 » с соответствующим номером варианта объёмом 100 мл.
3. Отмерить мерным цилиндром 5 мл серной кислоты, добавить в колбу и довести до метки дистиллированной водой, закрыть колбу пробкой и осторожно перемешать.
4. Измерить оптическую плотность приготовленного стандартного раствора KMnO_4 по отношению к воде, аналогично предыдущему опыту, проведя предварительную калибровку

Тема 3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – метод анализа и разделения смеси веществ, позволяющий определять газообразные, жидкие и твёрдые вещества с молекулярной массой от 1 до 10^6 . Этот метод основан на явлении **сорбции** – поглощение вещества твёрдыми или жидкими поглотителями. Поглощаемое вещество называется **сорбатом**, а поглотители – **сорбентами**. **Адсорбция** – концентрирование вещества на поверхности твёрдого тела (**адсорбента**), **абсорбция** – поглощение вещества объёмом твёрдого вещества или жидкостью (**абсорбентом**). Способность вещества поглощаться поверхностью твёрдого тела называется **адсорбируемостью** и зависит от природы веществ, участвующих в процессе сорбции.

Хроматография основана на разделении компонентов анализируемой смеси между двумя фазами – **подвижной** (ПФ) и **неподвижной** (НФ). В **газожидкостной хроматографии** подвижной фазой является газ или пар (**газ-носитель**), а неподвижной фазой служит слой жидкости, нанесенный на твердый носитель.

Неподвижную фазу помещают в хроматографическую колонку, где анализируемая смесь внедряется в подвижную фазу и вместе с ней движется через колонку. При контактировании с неподвижной фазой скорость движения компонентов смеси становится разной, так они имеют разные свойства (растворимость, адсорбируемость). Вещества, имеющие хорошую адсорбируемость остаются в верхнем слое колонки; вещества, адсорбируемость которых мала, могут продвигаться дальше и обнаруживаются в среднем или нижнем слое.

Анализируемая проба с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку, а затем в детектор, где изменение состава компонентов преобразуется в электрический сигнал, поступающий на регистратор. Регистрирующий прибор фиксирует свойства потока **элюата** – раствора, получаемого на выходе из колонки, в зависимости от его объема или

времени прохождения через колонку. Такая зависимость называется **хроматограммой** и имеет вид кривых с **хроматографическими пиками**, которые характеризуют мгновенное изменение концентрации анализируемого вещества (рис.5). Пики на хроматограмме соответствуют отдельным компонентам анализируемой смеси. Основными параметрами хроматографического пика являются его ширина и высота. Высота пика h , перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Ширина пика μ - отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к сторонам пика. Ширина пика $\mu_{0,5}$ - ширина пика на половине его высоты.

Количественный хроматографический анализ основан на измерении высоты или площади пика, которые зависят от концентрации хроматографируемых веществ. Чаще всего для количественных расчетов измеряют площадь пика S . Для определения площади пика его высоту h умножают на ширину пика на половине его высоты $\mu_{0,5}$.

Для определения концентрации веществ используются следующие методы количественного анализа:

1) **Метод градуировочного графика (абсолютной калибровки).**

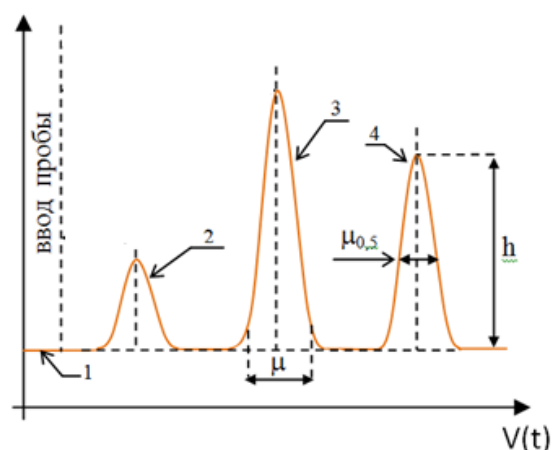


Рис. 5. Вид хроматограммы в газожидкостной хроматографии: 1 – нулевая линия; 2 – пик несорбируемого вещества; 3,4 – пики компонентов смеси.

Метод основан на построении графика зависимости площади или высоты пика от содержания вещества в хроматографируемой пробе.

$$g_i = K_{S_i} \cdot S_i$$

$$g_i = K_{h_i} \cdot h_i$$

где S_i - площадь пика i - компонента; h_i - высота пика h_i ; g_i - массовое содержание i - компонента в анализируемой смеси.

Абсолютный коэффициент чувствительности K_i для i - компонента называют угловым калибровочным коэффициентом:

$$K_{S_i} = \frac{g_i}{S_i}; K_{h_i} = \frac{g_i}{h_i}$$

Сначала производят измерение высоты или площади пиков для серии стандартных смесей и строят градуировочный график $S_i(h_i) = f(g_i)$. Далее определяют те же параметры пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят содержание анализируемого компонента в смеси g_i .

Концентрацию компонента рассчитывают по формулам:

$$w\% = \frac{g_i \cdot 100\%}{a}$$

$$C_i = \frac{g_i}{V_i}$$

где a - общая масса хроматографируемой смеси; V_i - объем хроматографируемой смеси, л; g_i - масса i - компонента в анализируемой смеси, г; $w\%$ - массовая доля i - компонента в анализируемой смеси, в %; C_i - массовая концентрация i - компонента в анализируемой смеси, в г/л.

2) Метод нормировки.

Метод нормировки основан на том, что вещества, взятые в одинаковом количестве, дают одну и ту же площадь пика независимо от их строения. Если вещества химически сходны и чувствительность детектора к ним одинакова, сумму площадей всех пиков S_0 можно принять за 100%. Концентрацию i - компонента рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{S_i}{S_0} \cdot 100\%$$

где S_i - площадь пика i - компонента; S_0 - общая площадь пиков всех компонентов; $w\%$ - массовая доля i - компонента в анализируемой смеси, %.

Однако если анализируемые компоненты имеют природу, по отношению к которой чувствительность детектора различна, то при хроматографировании равных количеств компонентов смеси регистрируемые пики будут отличаться по параметрам. Тогда используют метод нормировки с *относительными калибровочными (поправочными) коэффициентами*.

Для этого проводят анализ смеси из определяемого компонента i и вещества-стандарта. Затем рассчитывают относительные калибровочные коэффициенты по формулам:

$$K_{S_i} = \frac{S_{ст} \cdot w_i\%}{S_i \cdot w_{ст}\%}$$

$$K_{h_i} = \frac{h_{ст} \cdot w_i\%}{h_i \cdot w_{ст}\%}$$

K_{S_i} , K_{h_i} - калибровочные коэффициенты анализируемого вещества; S_i , h_i - площадь и высота пика анализируемого компонента; $S_{ст}$, $h_{ст}$ - площадь и высота пика вещества-стандарта.

Концентрацию i – компонента в смеси рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_1} \cdot S_1 + K_{S_2} \cdot S_2 + \dots + K_{S_i} \cdot S_i} \cdot 100\%$$

где $K_{S_1}, K_{S_2}, K_{S_i}$ - калибровочные коэффициенты для компонентов смеси; S_1, S_2, S_i - площади пиков соответствующих компонентов.

3) Метод внутреннего стандарта.

Сначала хроматографируют серию смесей с известным массовым соотношением определяемого компонента и вещества-стандарта. Считается, что полученное соотношение площадей пиков пропорционально массовому соотношению:

$$\frac{S_i}{S_{ст}} = \frac{g_i}{g_{ст}}$$

где $S_{ст}$ и S_i - площадь пика вещества-стандарта и i – компонента соответственно; $g_{ст}$ и g_i – массовое содержание вещества-стандарта и i – компонента соответственно.

Затем строят градуировочный график зависимости $\frac{S_i}{S_{ст}} = f\left(\frac{g_i}{g_{ст}}\right)$, который представляет собой прямую линию.

Концентрацию i – компонента рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_{ст}} \cdot S_{ст}} \cdot r \cdot 100\%$$

r - отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Бумажная восходящая хроматография основана на том, что анализируемое вещество наносят микропипеткой на стартовую линию хроматографической бумаги, подсушивают и в вертикальном состоянии помещают полоску бумаги в закрытый сосуд (хроматографическую камеру), на дно которого размещена ПФ.

Капиллярными силами подвижная фаза поднимается вверх по бумаге с постепенно замедляемой скоростью. При движении в порах бумаги растворитель по-разному взаимодействует с компонентами смеси. Компоненты движутся вверх с разной скоростью, что приводит к их пространственному разделению. Разделяемые компоненты образуют различные зоны в виде пятен (рис.6).

Хроматографирование заканчивают в тот момент, когда растворитель пройдет около 10 см от нулевой линии до линии фронта (верхней границы пластинки). Положение фронта отмечают карандашом и полоску высушивают на воздухе.

По окончании хроматографирования определяют основную характеристику пятна – подвижность R_f , которая характеризует относительную скорость перемещения компонентов в тонком слое (рис.7).

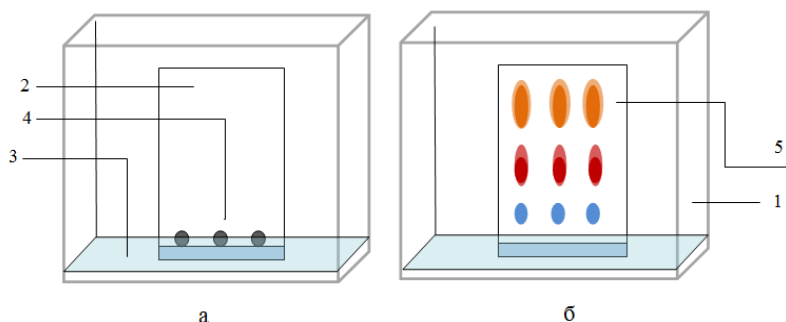


Рис. 6. Восходящая бумажная хроматография: а – начало хроматографирования; б – через 10 минут после начала хроматографирования (1 – хроматографическая камера; 2 – полоска хроматографической бумаги; 3 – слой растворителя (подвижная фаза); 4 – хроматографические пятна на стартовой линии; 5 – распределение пятен после хроматографирования).

$$R_f = \frac{x}{x_f}$$

где x - смещение зоны компонента (расстояние от точки старта до середины пятна); x_f - смещение фронта растворителя (расстояние от точки старта до верхней границы пластинки, пройденное растворителем).

Радиально-горизонтальная (круговая) хроматография на бумаге проводится следующим образом. Анализируемую смесь помещают в центр бумажного листа круглого формата. Неподвижная фаза непрерывно подается в центр листа. В результате разделения и проявления получают круговые зоны компонентов смеси (рис.8). Если зоны вещества окрашены, то они наблюдаются визуально. Если зоны бесцветны, то их проявляют с помощью реагента, который, вступая в реакцию с определяемыми веществами, дает окрашенный продукт; при этом реагент наносят с помощью пульверизатора или кисточки. Если

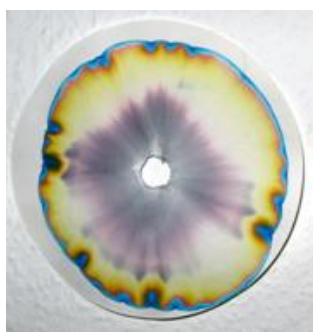
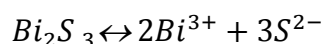


Рис. 8. Круговая хроматография.

примерный состав смеси известен, идентифицировать вещества можно следующими методами:

- 1) По окраске продукта реакции, который образуется в результате взаимодействия вещества-проявителя с определяемым веществом.
- 2) Сравнение величин R_f с известными.
- 3) Хроматографирование «со свидетелем» (на линию старта наносят капли растворов веществ, содержащихся в анализируемой смеси, затем после хроматографирования сравнивают положение пятен «веществ-свидетелей» и компонентов смеси и делают вывод о наличии того или иного компонента в пробе).

Метод **осадочной хроматографии** основан на различной растворимости веществ, которые образуются в результате реакции компонентов смеси и ПФ. Растворимость веществ характеризует значение произведения растворимости (ПР), которое определяется как произведение равновесных концентраций ионов данного вещества:



$$ПР = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = 1 \cdot 10^{-97}$$

Чем больше ПР вещества, тем лучше оно растворяется и тем меньше будет его адсорбируемость. При проведении радиально-горизонтальной хроматографии на бумаге дальше от центра фильтра будут находиться зоны веществ, обладающих большими значениями ПР.

Примеры решения задач

Задача 1. При хроматографировании стандартных образцов с массовой долей фенола 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10%, растворенных в органическом растворителе, получены хроматографические пики площадью соответственно 12; 23; 36; 47; 61 мм². Через этот же растворитель (плотность 0,85

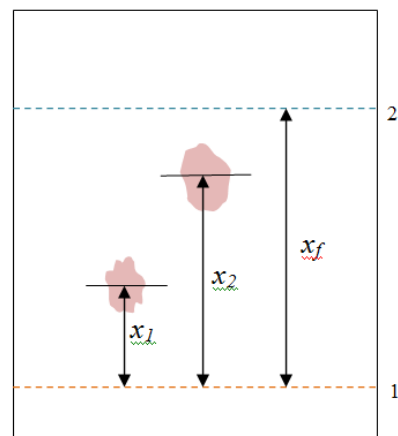


Рис. 7. Движение компонентов смеси в процессе хроматографирования.: 1 – стартовая (нулевая) линия; 2 – линия фронта растворителя в конце хроматографирования; x_1 , x_2 – расстояние, которое проходят с момента начала хроматографирования компоненты 1 и 2.

г/см³) объёмом 10 мл пропустили 1 м³ анализируемой смеси, содержащей пары фенола. При хроматографировании получили пик фенола площадью 30 мм². Определить концентрацию фенола в газовой смеси, г/л.

Дано:

Подвижная фаза (ПФ) - органический растворитель (р-ль)

$$\rho(\text{р-ля}) = 0,85 \text{ г/см}^3$$

Анализируемый образец - смесь с содержанием фенола (ф).

Данные для стандартной серии смесей:

$\omega\%$ (ф)	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
S, мм ²	12	23	36	47	61

Данные для анализируемой смеси:

$$V(\text{р-ля}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{смеси с фенолом}) = 1 \text{ м}^3.$$

Площадь пика фенола при хроматографировании анализируемой смеси:

$$S(\text{ф}) = 30 \text{ мм}^2.$$

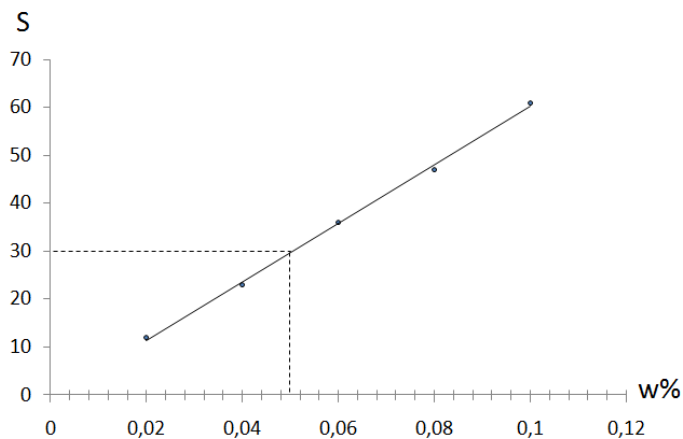
C (ф) - ?

Решение:

1. Для анализа использован метод градуировочного графика. По данным стандартной серии образцов построим градуировочный график в координатах $S_i = f(\omega\%)$.

2. Используя градуировочный график, по площади полученного пика фенола для анализируемой смеси определяем его концентрацию в элюате, полученном на выходе из колонки. Она составляет 0,05%.

3. При пропускании газовой смеси через растворитель, происходит явление адсорбции, поэтому вся масса фенола, изначально содержащаяся в газовой смеси, оказывается в объеме растворителя, пропущенном через колонку. То есть массовая доля 0,05% - это содержание фенола в растворителе на выходе из колонки (элюате). Найдем массу растворителя и массу фенола, содержащуюся в нем:



$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} = 10 \cdot 0,85 = 8,5 \text{ г}$$

$$m(\text{ф}) = \frac{\omega\%(\text{ф}) \cdot m_{\text{р-ля}}}{100\%} = \frac{0,05\% \cdot 8,5 \text{ г}}{100\%} = 0,00425 \text{ г}$$

Та же масса фенола содержалась изначально в парах смеси, прошедшей через растворитель, $m(\text{ф}) = g(\text{ф})$. Найдем концентрацию паров фенола в газовой смеси:

$$C(\Phi) = \frac{g(\Phi)}{V_i} = \frac{0,00425 \text{ г}}{10^3 \text{ л}} = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

Ответ: $C(\Phi) = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$.

Задача 2. Смесь эфиров массой 4,8 г проанализировали на содержание этилацетата хроматографическим методом. В качестве внутреннего стандарта в смесь добавили 0,125 г бутанола. Площади пиков этилацетата и бутанола составили 75 и 92 мм². Определить массовую долю этилацетата в анализируемой смеси, если $K_S(\text{ЭА}) = 0,79$, $K_S(\text{Б}) = 0,77$.

Дано:

Анализируемый образец - смесь эфиров с содержанием этилацетата (ЭА).

$g(\text{смеси}) = 4,8 \text{ г}$.

Внутренний стандарт - бутанол (Б).

$g(\text{Б}) = 0,125 \text{ г}$.

Площади пиков:

$S(\text{Б}) = 92 \text{ мм}^2$.

$S(\text{ЭА}) = 75 \text{ мм}^2$.

Коэффициенты чувствительности детектора к веществам:

$K_S(\text{ЭА}) = 0,79$.

$K_S(\text{Б}) = 0,77$.

$w\%(\text{ЭА})$ -?

Решение:

1. В данном случае использован метод внутреннего стандарта. Отсюда массовую долю компонента можно рассчитать по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_{ст}} \cdot S_{ст}} \cdot r \cdot 100\%$$

$$r = \frac{g_{ст}}{g_{пр}}$$

$g_{ст}$ - масса вещества-стандарта; $g_{пр}$ - масса пробы.

2. Выразим и рассчитаем массовую долю ЭА:

$$w\%(\text{ЭА}) = \frac{K_{S_{ЭА}} \cdot S_{ЭА}}{K_{S_{Б}} \cdot S_{Б}} \cdot \frac{g_{Б}}{g_{пр}} \cdot 100\%$$

$$w\%(\text{ЭА}) = \frac{K_{S_{ЭА}} \cdot S_{ЭА}}{K_{S_{Б}} \cdot S_{Б}} \cdot \frac{g_{Б}}{g_{пр}} \cdot 100\% = \frac{0,79 \cdot 75 \cdot 0,125}{0,77 \cdot 92 \cdot 4,8} \cdot 100\% = 2,17\%$$

Ответ: $w\%(\text{ЭА}) = 2,17\%$.

Задача 3. Определить массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент	Пропан (C ₃ H ₈)	Бутан (C ₄ H ₁₀)	Пентан (C ₅ H ₁₂)	Циклогексан (C ₆ H ₁₂)
$S_i, \text{мм}^2$	175	203	182	35
K_{S_i}	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение:

По методу нормировки сумму площадей всех пиков S_0 принимают за 100%. Концентрацию i – компонента рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{S_i}{S_0} \cdot 100\%$$

В данном случае чувствительность детектора к разным компонентам смеси различна, и коэффициенты чувствительности имеют различные значения. Поэтому для решения задачи используется метод нормировки с учетом калибровочных коэффициентов. Концентрация i – компонента рассчитывается по формуле:

$$w\% = \frac{K_{S_i} \cdot S_i}{K_{S_1} \cdot S_1 + K_{S_2} \cdot S_2 + \dots + K_{S_i} \cdot S_i} \cdot 100\%$$

$$w\%(\text{пропан}) = \frac{0,68 \cdot 175}{0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + 0,85 \cdot 35} \cdot 100\% = 28,86\%$$

$$w\%(\text{бутан}) = \frac{0,68 \cdot 203}{0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + 0,85 \cdot 35} \cdot 100\% = 33,47\%$$

$$w\%(\text{пентан}) = \frac{0,69 \cdot 182}{0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + 0,85 \cdot 35} \cdot 100\% = 30,45\%$$

$$w\%(\text{цикл}) = \frac{0,85 \cdot 35}{0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + 0,85 \cdot 35} \cdot 100\% = 7,21\%$$

Ответ: $w\%$ (пропан) = 28,86%; $w\%$ (бутан) = 33,47%; $w\%$ (пентан) = 30,45%; $w\%$ (цикл) = 7,21%.

Задача 4. При идентификации аминокислот в концентрате из белкового гидролизата фронт растворителя (смесь *n*-бутанола, уксусной кислоты и воды) переместился от центра хроматографической бумаги на 55 мм. После опрыскивания хроматограммы раствором нингидрина получили три синих концентрических кольца с центрами, удаленными от стартовой линии на 20, 25 и 45 мм. В идентичных условиях хроматографировали растворы аминокислот и получили следующие коэффициенты подвижности: аспарагиновая кислота – 0,36; лизин – 0,46; валин – 0,64; аланин – 0,82; тирозин – 0,92. Какие аминокислоты содержатся в концентрате из белкового гидролизата?

Дано:

ПФ - растворитель (*n*-бутанол, уксусная кислота, вода).

Анализируемые образцы - смесь аминокислот в растворе белка.

Расстояние от нулевой линии до фронта растворителя для анализируемой пробы и стандартной серии:

$$x_f = 55 \text{ мм.}$$

Проявитель - нингидрин.

Коэффициенты подвижности для стандартной серии:

$$R_f (\text{АК}) = 0,36$$

$$R_f (\text{Л}) = 0,46$$

$$R_f (\text{В}) = 0,64$$

$$R_f (\text{АЛ}) = 0,82$$

$$R_f (\text{Т}) = 0,92$$

Расстояние пятен от линии фронта в анализируемой пробе:

$$x_1 = 20 \text{ мм}$$

$$x_2 = 25 \text{ мм}$$

$$x_3 = 45 \text{ мм}$$

Какие аминокислоты содержатся в анализируемой пробе?

Решение:

1. Рассчитаем коэффициенты подвижности веществ в анализируемой пробе:

$$R_f = \frac{x}{x_f}$$

$$R_{f1} = \frac{20}{55} = 0,36$$

$$R_{f2} = \frac{25}{55} = 0,46$$

$$R_{f3} = \frac{45}{55} = 0,82$$

2. Сравнив полученные коэффициенты подвижности с коэффициентами подвижности стандартных веществ, можно сделать вывод, что в концентрате содержатся аспарагиновая кислота, лизин и аланин.

Задания для самостоятельной работы

1. Метод абсолютной калбировки

1. При хроматографировании 5 мкл стандартных растворов валериановой кислоты с массовой концентрацией $8 \cdot 10^{-4}$; $16 \cdot 10^{-4}$; $23 \cdot 10^{-4}$; $32 \cdot 10^{-4}$; $40 \cdot 10^{-4}$ мг/мл получили пики соответствующей высоты 12, 23, 37, 49, 61 мм. Для определения содержания кислоты в образце лекарственного препарата массой 50 мг провели ее количественное извлечение диэтиловым эфиром. Объем полученного раствора кислоты (экстракта) составил 25 мл. 1 мл полученного экстракта перенесли в колбу вместимостью 50 мл и довели до метки эфиром. На хроматограмме 5 мкл последнего раствора валериановой кислоты соответствовал пик 42 мм. Определите массовую долю валериановой кислоты в препарате.

2. Для контроля содержания формальдегида в воздухе 10000 л воздуха пропустили через 1 л абсорбента со степенью извлечения 80%. Из полученного раствора отбиралась проба объемом 1 мкл и вводилась в хроматограф. Был обнаружен пик формальдегида с площадью 234 мм². Калибровочный график формальдегида строился по данным для стандартных растворов объемом 0,1 мкл с концентрациями 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5 мг/л. Площади их пиков будут равны соответственно 13, 27, 38, 50 и 67 мм². Определить содержание формальдегида в воздухе.
3. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску 0,248 г NiCl₂·6H₂O растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0; 20,0 мл аликвоты и разбавили водой в колбе на 50 мл. Исследуемый раствор объемом 1 мл также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Определить содержание никеля в исследуемом растворе, если высота пиков стандартных растворов равна соответственно 25,5; 37,5; 61,3 мм, а высота пика исследуемого раствора 49 мм.
4. Навеску химически чистого Fe₂O₃ массой 0,1596 г растворили в кислоте, перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл и довели до метки водой (раствор №1). Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили 1,0; 2,0; 3,0 мл раствора №1 и развели до метки водой. На хроматографическую бумагу нанесли по 0,05 мл стандартных растворов и после проявления получили окрашенные зоны железа шириной 2,8; 6,0; 8,7 мм. 10 мл исследуемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл и при хроматографировании 0,05 мл получили окрашенную зону железа шириной 5,5 мм. Определите массовую концентрацию железа в исследуемом растворе в г/л.
5. При анализе технического образца анилина навеску массой 0,042 г растворили в 50 мл бутилацетата. 5 мкл этого раствора хроматографировали. На хроматограмме анилина соответствовал пик площадью 70 мм². При хроматографировании 5 мкл стандартных растворов с массовой концентрацией анилина в бутилацетате 0,4; 0,6; 1,0 мг/мл получены пики площадью соответственно 38, 58, 97 мм². Определите массовую долю анилина в образце.
6. Для определения аминокислоты методом тонкослойной хроматографии провели анализ стандартных образцов с массой кислоты 5,10,15 мкг, содержащихся в 0,01 мл. На пластинке получили площади окрашенных зон 14,1; 23,6; 36,2 мм². Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю кислоты в анализируемой навеске.
7. Для контроля содержания канцерогена бензапирен в воде 100 л речной воды пропустили через картридж для микроконцентрирования со степенью извлечения 97%. Далее, бензапирен был извлечен из пробы путем десорбции гексаном в объеме 10 мкл. Из полученного раствора отбиралась проба объемом 1 мкл и вводилась в хроматограф. Был обнаружен пик бензапирена с площадью 190 мм². Калибровочный график бензапирена строился по данным для стандартных растворов объемом 1 мкл с концентрациями 0,01, 0,02, 0,05, 0,1 и 0,2 мг/л. Площади их пиков будут равны соответственно 46, 93, 234, 470 и 931 мм². Определить содержание бензапирена в речной воде.
8. Калибровочный график фенола был построен по стандартным растворам с концентрациями 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 и 0,5 мг/л. Хроматографический анализ показал, что площади пиков стандартных растворов будут равны соответственно 35, 72, 143, 212 и 358 мм². Из отходов лакокрасочных производств была отобрана проба массой 1 г и растворена в 1 л воды. После

растворения полученный раствор подвергся хроматографическому анализу, который показал наличие пика фенола площадью 182 мм^2 . Определить содержание фенола в отходах.

2. Метод нормировки

1. Определить массовую долю этана и метана в газовой смеси, если площади пиков этих компонентов равны: этан - 80 мм^2 , метан - 40 мм^2 , а калибровочные коэффициенты 1,23 и 1,15 соответственно. Чувствительность детектора к компонентам смеси одинакова.
2. Рассчитать массовую долю компонентов в смеси по данным газовой хроматографии. Площади пиков, мм^2 : бензол - 20,6; толуол - 22,9; этилбензол - 30,5; кумол - 16,7. Калибровочные коэффициенты: бензол - 0,78; толуол - 0,79; этилбензол - 0,82; кумол - 0,84.
3. Рассчитать массовую долю компонентов в смеси, если площади пиков, полученные методом газовой хроматографии составили: динитробензол - 305 мм^2 ; нитробензол - 12 мм^2 . Калибровочные коэффициенты равны 1,22 и 1,07 соответственно.
4. Определить массовую долю о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола в смеси, если чувствительность к детектору для этих веществ одинакова, а при хроматографировании получены следующие данные. Высота пика: о-ксилол - 70; м-ксилол - 95; п-ксилол - 30 мм. Ширина пика на половине высоты 12,15,17 мм соответственно.
5. На хроматограмме обнаружены пики о-ксилола, 1-этил-2-метилбензола, 1-изопропил-3-метилбензола, а также кумола. Высота пиков равна соответственно 128, 253, 27 и 58 мм. Ширина пиков на половине высоты 2,4, 5,8, 2,7 и 4,9 мм соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси, если чувствительность детектора к ним одинакова.
6. Рассчитать массовые доли спиртов в смеси, если их площади пиков составили: этиловый спирт - 100; пропанол - 200; бутанол - 40 мм^2 . Чувствительность детектора к компонентам смеси одинакова.
7. Методом хроматографического анализа смеси пропилбензола, изопропилбензола и толуола были установлены площади пиков этих соединений - 118, 254 и 198 мм^2 соответственно. Затем были хроматографированы стандартные смеси с концентрацией веществ 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 123, 134 и 130 мм^2 для пропилбензола, изопропилбензола и толуола соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять толуол.
8. Хроматографический анализ показал, что в смеси содержится толуол, стирол и кумол с площадями пиков 151, 219 и 91 мм^2 соответственно. Затем были проведен анализ стандартных смесей с концентрацией толуола 2 мг/л, стирола и кумола 3 мг/л, а также бензола 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 63, 94 88 и 37 мм^2 для толуола, стирола, кумола и бензола соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять бензол.

3. Метод внутреннего стандарта

1. Из 200 мл промышленной воды извлекли м-нитрофенол путем добавления 40 см^3 диэтилового эфира ($\rho = 0,71 \text{ г/см}^3$). При хроматографировании получили пик площадью 90 мм^2 . Стандартный образец, содержащий 2,5% м-нитрофенола в эфире, дал пик площадью 75 мм^2 .

Определите массовую концентрацию м-нитрофенола в промышленной воде в г/л, если объемы стандартного и исследуемого раствора, введенные в хроматограф, одинаковы.

- В хроматографическую колонку были введены стандартные смеси 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана с концентрацией 10, 15, 20, 10 и 5 мг/л. Получены пики площадью соответственно 105, 144, 197, 99 и 50 мм². Далее, в неизвестную смесь был введен гептан в качестве стандарта в количестве 115 мкмоль. На хроматограмме были обнаружены пики с площадями 218, 33, 20, 116 и 47 мм² для 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана соответственно. Найти количество вещества компонентов смеси.
- В ходе анализа фракции смолы пиролиза на содержание толуола и стирола в исследуемую пробу массой 0,6781 г добавили н-октан в качестве внутреннего стандарта массой 0,1389 г. Площади пиков составили: н-октан - 49 мм²; стирол - 40 мм²; толуол - 78 мм². Определить массовую долю толуола и стирола в смоле.
- При анализе методом газовой хроматографии смеси толуола (1), этилбензола (2), ксилола (3), стирола (4) к анализируемой пробе массой 2,034 г добавлено 0,4168 г н-октана в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков компонентов составили $S_1 = 146$ мм²; $S_2 = 120$ мм²; $S_3 = 234$ мм²; $S_4 = 121$ мм²; $S_{\text{н-октан}} = 146$ мм². Коэффициенты относительной чувствительности равны соответственно $K_1 = 0,97$; $K_2 = 1,01$; $K_3 = 1,06$; $K_4 = 1,05$. Определить массовую долю компонентов в смеси.
- Продукты окисления изобутанола содержат ацетон, трет-бутанол и другие вещества, не регистрируемые на хроматограмме. Для определения содержания ацетона и трет-бутанола к анализируемой смеси в качестве вещества-стандарта добавили н-гептан (7 массовых частей на 100 массовых частей исходной смеси). Коэффициенты чувствительности равны: $K_{\text{ацет}} = 1,10$; $K_{\text{трет-бутанол}} = 1,57$; $K_{\text{гепт}} = 1,28$. Площадь пиков составила соответственно $S_{\text{ацет}} = 24$ мм²; $S_{\text{трет-бут}} = 210$ мм²; $S_{\text{н-гепт}} = 128$ мм². Определите массовые доли ацетона и трет-бутанола в пробе.
- Реакционную смесь массой 12,75 г после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта, масса которого составила 1,25 г. Определите массовую долю непрореагировавшего толуола по следующим данным. Площади пиков: толуол - 307 мм²; этилбензол - 352 мм². Калибровочные коэффициенты: толуол - 1,01; этилбензол - 1,02.
- При анализе смеси газов были обнаружены 2-метилпентан, метиламин, 2-метилбутан и пропан. Площадь их пиков на хроматограмме составила 132, 84, 219 и 114 мм² соответственно. В смесь был добавлен гексан в качестве вещества-стандарта с концентрацией 10 мг/л. Площадь пика гексана составила 126 мм². Рассчитать концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что калибровочные коэффициенты для этих веществ равны 1,13, 1,26, 1,32 и 1,48 соответственно.
- К 10 мл анализируемой смеси было добавлено вещество-стандарт н-бутанол в количестве 1 мл с концентрацией 20 мг/л. На хроматограмме полученной смеси были обнаружены пики изопропанола, н-бутанола, изо-пентанола, пропилацетата и метилметакрилата, имеющих площадь 92, 48, 15, 22 и 34 мм² соответственно. Калибровочные коэффициенты равны 0,87, 1,04, 1,17 и 1,22 для изопропанола, изопентанола, пропилацетата и метилметакрилата соответственно. Найти концентрацию компонентов в смеси.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

«РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ»

Цель работы: проведение качественного анализа, идентификация и разделение ионов методом бумажной хроматографии.

Опыт 1. Разделение неорганических катионов и определение коэффициентов подвижности методом восходящей бумажной хроматографии

Приборы и реактивы: разделительная хроматографическая камера (цилиндр с крышкой и держателем), фильтровальная бумага, растворитель (смесь, содержащая 87% ацетона, 5% воды и 1% концентрированной соляной кислоты); проявители - растворы 0,1М $K_4[Fe(CN)_6]$, 10% NH_4SCN , анализируемая смесь, содержащая ионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , капилляры.

Выполнение опыта:

1. Из хроматографической бумаги вырезать 2 полоски шириной 1,5 см и длиной 20 см. Полоски пронумеровать карандашом в верхней части.
2. Провести карандашом стартовую линию (см. рис.7) на расстоянии примерно 1,5 см от нижнего края полосок.
3. Получить у преподавателя анализируемый раствор (по номеру варианта), предположительно содержащий ионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} .
4. С помощью капилляра или пипетки нанести одну каплю раствора в центр проведённой линии на полосках таким образом, чтобы диаметр пятна не превышал 3 мм.
5. Образовавшиеся пятна обвести карандашом и высушить бумагу на открытом воздухе. Бумага должна быть плоской, нельзя сгибать, скручивать и изменять ее форму.
6. Поместить в разделительную камеру полоски бумаги, закрепив с помощью держателей таким образом, чтобы они не касались стенок цилиндра и друг друга. По цилиндру заметить уровень растворителя, который необходимо налить, чтобы нижний край полоски был погружен в него не более чем на 0,5 см. Осторожно вытащить крышку с полосками за края крышки в строго вертикальном положении и налить в камеру растворитель до нужного уровня (примерно 10-15 мл).
7. Если есть необходимость, нужно расправить полоски, чтобы бумага приобрела плоскую форму. Полоски опустить в разделительную камеру и закрыть крышку. Следите за тем, чтобы пятно не касалось растворителя, а полоски бумаги – стенок цилиндра и друг друга.
8. Подождать, когда растворитель под действием капиллярных сил поднимется по бумаге вверх на 10-15 см. При комнатной температуре это занимает 30-60 минут.
9. Полоски достать из камер, отметить карандашом фронт растворителя и высушить их на открытом воздухе. Внимание! Органические растворители летучи и быстро испаряются, поэтому фронт растворителя нужно отметить сразу после извлечения из цилиндра.
10. Для идентификации ионов в смеси полоску №1 обработать раствором проявителя $K_4[Fe(CN)_6]$, а полоску №2 – раствором проявителя NH_4SCN и снова высушить. Для этого можно использовать капилляр, положив полоски горизонтально на стол. Следует слегка смачивать полоску, проводя по ней капилляром, реагент сам распространится по бумаге. Внимание! Не опускайте использованный капилляр повторно в раствор проявителя.

11. По цвету окрашенных зон, которые появились на полосках, с помощью таблицы 1 провести идентификацию ионов в смеси. Занести результаты эксперимента в таблицу 2 и сделать вывод о составе анализируемого раствора.

Таблица 1. Идентификация ионов после разделения хроматографической смеси.

Определяемый катион	Проявитель	Цвет зоны	Уравнение реакции
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	Синий	1) $[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$ 2) $Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]$ синий
Cu^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный	$Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ буро-красный
Fe^{3+}	NH_4SCN	Красный	$Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$ красный
Co^{2+}	NH_4SCN	Голубой	$Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$ голубой

12. С помощью линейки измерить расстояние от стартовой линии до центра окрашенных зон на хроматограмме. Рассчитать коэффициенты подвижности для каждого иона (см.теорию) и занести данные в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты наблюдений и состав анализируемой смеси.

№ В	Номер полоски	Определяемый ион	Проявитель	Наблюдаемый цвет зоны	Идентификация иона (наличие или отсутствие)	x_f	x	R_f
	1							
	2							

Опыт 2. Разделение и идентификация смеси неорганических анионов методом радиально-горизонтальной хроматографии

Приборы и реактивы: фильтровальная бумага, 0,1М раствор $FeCl_3$, раствор крахмала, 0,1М $K_4[Fe(CN)_6]$, 0,1М KI, 0,1М KSCN, пульверизатор, чашки Петри, капилляры.

Выполнение опыта:

- Получить у преподавателя анализируемый раствор (по номеру варианта), предположительно содержащий смесь анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , SCN^- .
- Круглый бумажный фильтр пропитать раствором $FeCl_3$, погрузив ненадолго в чашку Петри. Положить фильтр сверху на пустой стакан соответствующего диаметра, чтобы поверхность бумаги была строго горизонтальной и высушить на открытом воздухе. Не следует пересушивать бумагу, в противном случае произойдет испарение подвижной фазы. Фильтр должен быть слегка влажным.

3. В центр подсушенного фильтра с помощью капилляра или пипетки нанести каплю исследуемого раствора. Бумага должна быть горизонтально столу (ни в коем случае нельзя класть бумагу на стол), а капилляр или пипетку нужно держать строго вертикально. Капле дают свободно упасть на поверхность бумаги с высоты 5 мм.
4. В центр хроматограммы с помощью капилляра аналогичным образом добавить 1 каплю дистиллированной воды. Дождаться, когда она полностью впитается и добавить еще одну каплю воды. Каждую новую каплю вносить после окончательного впитывания предыдущей. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма с окрашенными зонами. Расположение зон зависит от адсорбируемости ионов. Чем больше адсорбируемость, тем ближе к центру хроматограммы находится окрашенная зона.
5. Промывание хроматограммы водой окончательно формирует хроматографические зоны, если образующийся осадок имеет собственную окраску (для ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^- (таблица 3)).
6. Если осадок бесцветен или его окраска совпадает с окраской подвижной фазы, то хроматограмму необходимо проявить специальными реагентами. Ионы I^- проявляют с помощью раствора крахмала. Для этого хроматограмму подсушивают на открытом воздухе, а затем с помощью пульверизатора распыляют раствор крахмала и снова высушивают. По появлению окраски после полного высушивания фильтра определяют наличие ионов I^- .
7. Провести идентификацию ионов на основании данных таблицы 3. Сделать вывод о качественном составе смеси. Результат занести в таблицу 4.

Таблица 3. Идентификация ионов после разделения хроматографической смеси.

Определяемый анион	Проявитель	Цвет зоны	Уравнение реакции
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$FeCl_3$	Синий	1) $[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$ 2) $Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$ <i>синий</i>
I^-	$FeCl_3$, крахмал	Жёлтый (совпадает с окраской подвижной фазы на первичной хроматограмме) Синий - после проявления крахмалом	1) $2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$ <i>жёлтый</i> 2) $I_2 + \text{крахмал} \rightarrow \text{синяя окраска}$
SCN^-	$FeCl_3$	Красно-бурый	$Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$ <i>красно-бурый</i>

Таблица 4. Результаты наблюдений и состав анализируемой смеси.

№ В	Определяемый ион	Проявитель	Наблюдаемый цвет зоны и ее расположение (в центре, на периферии)	Идентификация иона (наличие или отсутствие)

Опыт 3. Разделение смеси катионов методом осадочной бумажной хроматографии

Приборы и реактивы: фильтровальная бумага, растворы 0,1М AgNO₃, 0,1М Hg(NO₃)₂, 0,1М Pb(NO₃)₂, 0,1М KI, 0,1М NaOH, капилляры, чашки Петри, анализируемые растворы, содержащий смесь Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺.

Выполнение опыта:

1. Получить у преподавателя анализируемый раствор (по номеру варианта), предположительно содержащий смесь катионов Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺.
2. Бумажный фильтр пропитать раствором 0,1М KI, поместив не надолго в чашку Петри.
3. Вытащить фильтр и высушить на открытом воздухе аналогично опыту №2.
4. С помощью капилляра или пипетки нанести каплю исследуемой смеси в центр фильтра. В результате реакций образуются окрашенные осадки. Расположение зон зависит от адсорбируемости ионов. Чем лучше адсорбируется ион, тем меньше растворимость образующегося соединения, тем ближе окрашенная зона к центру хроматограммы.
5. Проводят идентификацию ионов на основе данных таблицы 5. При этом бледно-жёлтая окраска AgI может быть не видна из-за того, что её маскирует окраска PbI₂. Если на хроматограмме явно определяется ион Pb²⁺, то для идентификации иона Ag⁺ в центр фильтра вносят каплю раствора NaOH. Если в составе смеси имелся ион Pb²⁺, осадок PbI₂ растворится, при этом произойдёт обесцвечивание. При наличии иона Ag⁺ в центре хроматограммы появится бледно-жёлтое пятно, которое постепенно чернеет из-за образования оксида серебра Ag₂O.
6. Сделать вывод о качественном составе смеси и занести результаты в таблицу 6.
7. На основании данных эксперимента сделать вывод о том, какой из осадков растворяется лучше. Подтвердить это справочными значениями ПР.

Таблица 5. Идентификация катионов после разделения хроматографической смеси.

Определяемый катион	Проявитель (подвижная фаза)	Цвет зоны (цвет осадка)	Уравнение реакции
Ag ⁺	KI	Бледно-жёлтый в центре	$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$ бледно-жёлтый
	NaOH	Чёрный в центре после реакции	$2AgI + 2NaOH \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O + 2NaI$ чёрный
Pb ²⁺	KI	Ярко-жёлтый в центре	$Pb^{2+} + 2I^- \leftrightarrow PbI_2 \downarrow$ ярко-жёлтый

Hg^{2+}	KI	Оранжевый в центре	$Hg^{2+} + 2I^{-} = HgI_2 \downarrow$ оранжевый
-----------	----	--------------------	--

Таблица 6. Результаты наблюдений и состав анализируемой смеси.

№ В	Определяемый ион	Проявитель	Продукт реакции, величина ПР	Цвет зоны и её расположение (в центре, на периферии)	Идентификация иона (наличие или отсутствие)

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность хроматографического анализа?
2. Дайте определение понятиям «сорбция», «сорбат».
3. Что такое адсорбция и абсорбция?
4. На чем основан метод хроматографии?
5. Что из себя представляет подвижная и неподвижная фаза?
6. Почему возможно разделение веществ в хроматографической колонке?
7. На чем основан метод газожидкостной хроматографии?
8. Что такое элюат?
9. Что такое хроматограмма и за что отвечают хроматографические пики?
10. Каковы основные характеристики хроматографического пика?
11. Какие методы количественно анализа применяются в газожидкостной хроматографии?
12. Как определить концентрация компонента методом абсолютной калибровки?
13. В чем заключается метод нормировки?
14. На чем основан метод внутреннего стандарта?
15. Опишите методику восходящей и радиальной бумажной хроматографии.
16. Что такое подвижность? Как ее можно рассчитать?
17. Как провести идентификацию веществ методом бумажной хроматографии: а) если вещества окрашены; б) если не имеют окраски?

Тема 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В реальных растворах всегда присутствуют взаимодействия между частицами, имеющие различную природу. Поэтому в величины, характеризующие состав таких систем и их свойства, вносятся поправки. Для описания количественных свойств растворов вместо концентрации используется **активность** вещества a .

Активность частиц отражает взаимодействия между ними и может быть представлена в виде:

$$a_i = C_i f_i$$

где a_i , - активность иона; C_i - концентрация ионов данного вида; f_i - коэффициент активности иона. При расчетах активность ионов часто выражают с помощью моляльной концентрации:

$$a_{m_i} = \gamma_{m_i} m_i$$

a_{m_i} - активность иона; m_i - моляльная концентрация ионов данного вида, моль/кг; γ_{m_i} - моляльный коэффициент активности иона.

Концентрация ионов в растворе может отличаться от концентрации электролита. Она определяется как

$$m_+ = \nu_+ m$$

$$m_- = \nu_- m$$

где m_-, m_+ - моляльные концентрации аниона и катиона; ν_+, ν_- - число катионов и анионов, на которые распадается молекула электролита; m - моляльная концентрация электролита, моль/кг.

В связи с этим одной из характеристик раствора, влияющих на его свойства, является **средняя ионная моляльность** m_{\pm} :

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

где ν - общее число частиц, которое образуется при распаде одной молекулы электролита.

Поэтому активность отдельных заряженных ионов, на которые распадается электролит, экспериментально определить нельзя. Обычно экспериментально определяют средний ионный коэффициент активности $\gamma_{m_{\pm}}$ (по изменению физико-химических свойств при образовании раствора - повышению температуры кипения, по понижению температуры замерзания, по понижению давлению пара), а затем рассчитывают среднюю ионную активность электролита $a_{m_{\pm}}$ по формуле:

$$a_{m_{\pm}} = \gamma_{m_{\pm}} m_{\pm}$$

Эти величины связаны с активностями и коэффициентами активности отдельных ионов следующими формулами:

$$a_{m_{\pm}} = (a_{m_+}^{\nu_+} a_{m_-}^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$\gamma_{m_{\pm}} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

где a_{m_+} - активность катиона; a_{m_-} - активность аниона; γ_+ - коэффициент активности катиона; γ_- - коэффициент активности аниона; ν_+, ν_- - число катионов и анионов, на которые распадается молекула электролита; ν - общее число ионов, образующееся при распаде молекулы электролита.

Для описания свойств растворов с учётом взаимодействия частиц растворённого вещества и растворителя Льюисом и Ренделлом было введено понятие **ионной силы** раствора, которая рассчитывается с учётом концентраций и зарядов всех ионов, находящихся в растворе:

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

где I - ионная сила раствора; m_i - моляльная концентрация ионов данного вида, моль/кг; z_i - заряд иона. При малых концентрациях $m \approx C_M$, поэтому ионную силу можно записать как:

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

где C_i - молярная концентрация ионов данного вида в растворе, которая может отличаться от молярной концентрации электролита по аналогии с моляльностью. для 1,1 - электролита ионная сила раствора всегда совпадает с его концентрацией, а для других типов электролитов она всегда больше концентрации.

Для значений ионной силы раствора $< 0,01$ выполняется **первое приближение теории Дебая-Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}$$

Значение h для водного раствора электролита при 298 К равно $0,512 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$.

С учетом ионной силы для вычисления коэффициентов активности отдельных ионов используют выражение:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}$$

Уравнение второго приближения теории Дебая-Хюккеля справедливо вплоть до значений ионной силы $\leq 0,1$:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

Для водных растворов электролитов $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}$. Величина a - минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ионы разного знака.

Упрощённой формой уравнения второго приближения является уравнение **Гюльтенберга**, где $aB = 1$ для всех электролитов при 25 °С:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Выражение применимо для $I \leq 0,1$.

Третье приближение Дебая и Хюккеля учитывает изменение диэлектрической проницаемости при образовании раствора:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + CI$$

Коэффициент C учитывает уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом концентрации раствора и определяется опытным путём. Применяется для расчетов при больших концентрациях раствора.

Удельная электропроводность раствора электролита κ – это электрическая проводимость объёма раствора, заключенного между двумя электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Эта величина определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции. Удельная электропроводность раствора зависит от природы электролита и растворителя, температуры, давления и концентрации.

В растворах сильных бинарных электролитов, где заряды катиона и аниона, а также их концентрации одинаковы ($z_+ = z_-$, $c_+ = c_-$), выражение можно преобразовать:

$$\kappa = z_i C_i F (u_+ + u_-)$$

где u_+ - электрическая подвижность катиона; u_- - электрическая подвижность аниона.

В случае слабых бинарных электролитов, у которых не все молекулы распадаются на ионы, удельная электропроводность рассчитывается с учётом степени диссоциации электролита α :

$$\kappa = \alpha z_i C_i F (u_+ + u_-)$$

Молярная электропроводность λ_M – это электропроводность объёма раствора электролита, содержащего 1 моль растворённого вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м.

Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью соотношением:

$$\lambda_M = \frac{\kappa}{C}$$

где λ_M - молярная электропроводность, См·м²/моль; C – концентрация раствора, моль/м³; κ – удельная электропроводность, См/м.

При вычислении молярной электропроводности нужно указывать формульную единицу. Например, при температуре 25 °С значение λ_M (Ag_2SO_4) при бесконечном разведении равно $284 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Но при этом на 1 моль Ag значение λ_M ($\frac{1}{2} Ag_2SO_4$) = $142 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

Молярную электропроводность для сильных бинарных электролитов можно рассчитать по формуле:

$$\lambda_M = z_i F (u_+ + u_-)$$

Для слабых бинарных электролитов учитывается степень диссоциации α :

$$\lambda_M = \alpha z_i F (u_+ + u_-)$$

Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность объёма раствора электролита, содержащего 1 моль-эквивалент растворённого вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м. Эквивалентную электропроводность можно вычислить по формуле:

$$\lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ C} = \frac{\kappa}{z_- \nu_- C}$$

где λ - эквивалентная электропроводность, См·м²/моль-экв, κ – удельная электропроводность, См/м, ν_+ , ν_- - число катионов и анионов, образующихся при распаде молекулы электролита, z_- , z_+ - заряды аниона и катиона соответственно, C – концентрация раствора, моль/м³.

Электропроводность зависит от концентрации раствора. λ^0 - это **электропроводность раствора при бесконечном разведении**, которая соответствует полной диссоциации электролита на ионы и отсутствию межионного взаимодействия.

Величина λ_i^0 называется **предельной подвижностью (предельной электропроводностью) ионов**. При условии полной электролитической диссоциации, когда отсутствует межионное взаимодействие, можно считать, что каждый ион движется независимо от других ионов с максимальной скоростью. Это достигается в бесконечно разбавленных растворах сильных и слабых электролитов. В этом случае выполняется **закон независимого движения ионов (закон Кольрауша)**, согласно которому электропроводность при бесконечно разведении можно вычислить по правилу аддитивности:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Величины λ_+^0 , λ_-^0 - предельные подвижности катиона и аниона соответственно. Предельная подвижность является специфической величиной для данного вида иона, зависит от природы растворителя, а также температуры. Предельные подвижности определены для большинства ионов и являются справочными данными.

С ростом концентрации раствора при переходе из бесконечно разбавленных к разбавленным растворам, происходит снижение электропроводности. Это отражает коэффициент электрической проводимости f_λ :

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha f_\lambda$$

где λ - электропроводность разбавленного раствора, λ^0 - электропроводность бесконечно разбавленного раствора, α - степень диссоциации электролита.

В бесконечно разбавленных и разбавленных растворах слабых электролитов подвижности ионов практически не изменяются ($f_\lambda = 1$), но их отличается степень диссоциации, поэтому:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

Если в растворе присутствует больше, чем два вида ионов, то удельная электропроводность рассчитывается по формуле:

$$\kappa = \sum C_i \lambda_i z_i$$

где C_i - концентрация -иона в растворе, λ_i - подвижность иона, z_i - заряд иона.

Эквивалентную электропроводность раствора, содержащего смесь электролитов, можно рассчитать как:

$$\lambda = \frac{1}{C} \sum C_i \lambda_i z_i$$

где C - общая концентрация электролита в растворе, моль/м³.

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциал, сила тока, количество электричества, электропроводность и др.), значения которых пропорциональны количеству определяемого вещества и зависят от его природы.

Методы электрохимического анализа основаны на гетерогенной реакции, которая протекает на границе раздела фаз электрод-раствор. В простейшем случае **электрод** представляет собой стержень или пластину, изготовленные из металла или какого-либо материала, который погружается в раствор **электролита**. В качестве электролита выступают вещества, которые в растворах или в расплавах распадаются на ионы и могут проводить электрический ток. Электролитами являются растворы или расплавы кислот, солей, щелочей. Электрохимическая реакция проводится в **электрохимической ячейке**, состоящей из ёмкости, в которую налит раствор электролита и двух или трёх электродов.

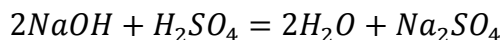
Индикаторный (рабочий) электрод – легкополяризуемый электрод, на котором протекает окислительно-восстановительная электрохимическая реакция. Чаще всего индикаторный электрод изготавливают из Pt, Ag, Hg, а также из других материалов. Индикаторный электрод действует как датчик, так как реагирует на изменение концентрации определяемого вещества. В процессе анализа этот электрод не оказывает влияния на состав и свойства раствора.

Электрод сравнения – это неполяризуемый электрод, потенциал которого должен быть устойчивым во времени и не меняться при прохождении небольшого тока в момент протекания реакций в анализируемом растворе. Относительно электрода сравнения проводится отсчёт какого-либо параметра индикаторного электрода.

Методы титриметрического анализа (титриметрия) основаны на точном измерении объёма реагента, потраченного на реакцию с определяемым веществом.

Реагент, с помощью которого определяют концентрацию вещества в анализируемом растворе, называется **титрантом**. Для анализа применяют его **стандартный раствор (рабочий раствор)**, концентрация которого точно известна.

Для определения концентрации раствора щёлочи или кислоты применяют **метод кислотно-основного титрования** (рис. 9). Например, чтобы определить концентрацию раствора NaOH , определённый объём (**аликвоту**) этого раствора помещают в плоскодонную колбу. Бюретку закрепляют в штативе и наливают туда стандартный раствор кислоты с известной концентрацией. Постепенно, по каплям, из бюретки добавляют раствор титранта в колбу, в результате чего начинается протекать химическая реакция:



В начале титрования раствор в колбе имеет щелочную реакцию с $\text{pH} > 7$. Но капля за каплей кислота будет нейтрализовывать щёлочь, и её количество в колбе будет уменьшаться. Тогда pH раствора будет постепенно снижаться. В какой-то момент щёлочь окончательно нейтрализуется, и среда раствора со щелочной изменится на нейтральную, pH станет равен 7. Визуально этот переход можно зафиксировать с помощью кислотно-основных **индикаторов**. Этот интервал перехода окраски индикатора называется **областью перехода**. Значение pH , при котором наблюдается резкое изменение окраски, называется **pT индикатора**, которое находится обычно посередине области перехода.

Несколько капель индикатора добавляют в колбу с титруемым раствором до начала титрования. Титрование заканчивают при резком изменении окраски индикатора. В конце титрования рабочий раствор добавляют по каплям, чтобы не пропустить момент изменения окраски.

В этот момент титруемое вещество и титрант находятся в колбе в **эквивалентных соотношениях** (указанных в уравнении реакции). Такое состояние называется **точкой эквивалентности**. В данном случае точка эквивалентности наступает, когда соотношение щёлочи и кислоты в колбе равно 2:1. При дальнейшем добавлении титранта в колбе избыток кислоты приводит к дальнейшему снижению pH , среда становится кислой.

Окончив титрование, проводят точное измерение объёма израсходованного титранта по бюретке. Для этого перед началом титрования отмечают уровень жидкости в бюретке до и после титрования по нижнему краю уровня жидкости (мениску) (рис. 10). Далее определяют концентрацию титруемого раствора по закону эквивалентов:

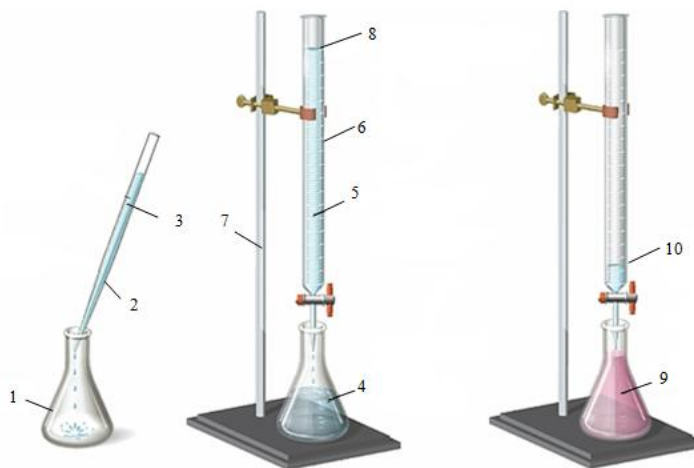


Рис.9 . Установка для титрования: 1 - плоскодонная колба; 2 - пипетка; 3 - раствор с неизвестной концентрацией; 4 - аликвота раствора с добавлением индикатора; 5 - стандартный (рабочий) раствор; 6 - бюретка; 7 - штатив; 8 - начальный уровень рабочего раствора в бюретке; 9 - раствор, изменивший окраску после титрования; 10 - конечный уровень рабочего раствора в бюретке.

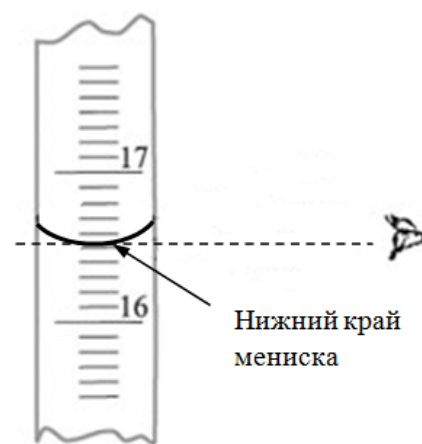


Рис.10. Измерение объёма титранта в бюретке.

$$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$$

где C_{H1} , C_{H2} – молярная концентрация эквивалента титруемого раствора и титранта, моль/л; V_1 и V_2 – объём титруемого раствора в колбе и объём титранта, пошедший на титрование, мл.

По данным титрования можно рассчитать:

1) Водородный показатель:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

2) Константу диссоциации электролита по закону разведения Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$$

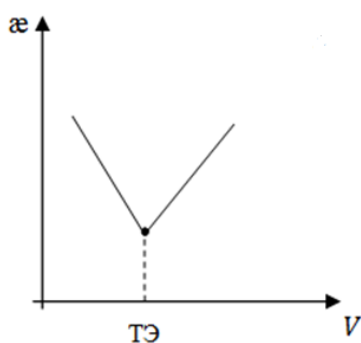


Рис.11. Кондуктометрическая кривая

Кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности раствора от концентрации ионов в нём. **кондуктометрическое титрование (КТ)**. Этот метод основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит изменение электропроводности раствора. Кондуктометрическое титрование не требует применения индикаторов. Применение кондуктометрического титрования основано на том, что в процессе реакции одни ионы в растворе заменяются на другие, и их подвижности существенно отличаются, что влияет на изменение электропроводности. Зависимость электропроводности раствора от объёма титранта называется **кондуктометрической кривой**. По её перегибу

определяют конец титрования – точку эквивалентности (рис.11).

Определив объём титранта, пошедшего на химическую реакцию по ТЭ, рассчитывают концентрацию определяемого вещества.

Потенциометрическое титрование основано на химической реакции, протекающей между анализируемым веществом и титрантом. Для анализа подбирают индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов и который обратим по отношению к ионам титранта. Электрод сравнения должен иметь постоянный потенциал. В ходе анализа к исследуемому раствору из бюретки добавляют определенный объём титранта. Так как в результате реакции происходит изменение концентрации ионов в растворе, то изменяется и потенциал индикаторного электрода. По мере добавления рабочего раствора следят за изменением потенциала индикаторного электрода или ЭДС ячейки. Измерения проводят с помощью специальных приборов – **потенциометров (рН-метров)**. В точке эквивалентности происходит резкое изменение потенциала электрода. В начале титрант добавляют небольшими порциями, по мере приближения к конечной точке титрования порции уменьшают. Для определения точки эквивалентности применяют три метода:

1) Построение **потенциометрической кривой**. Это график зависимости потенциала электрода от объёма титранта (рис.12 а).

2) Построение дифференциальной зависимости $\Delta E / \Delta V$ от ΔV . Такая кривая имеет острый максимум в конечной точке титрования (рис.12 б).

3) Метод Грана (рис.12 в). Строится зависимость $\Delta V/\Delta E$ от ΔV . Перед точкой эквивалентности и до неё, кривая Грана линейна, а точка пересечения линий будет являться точкой эквивалентности. По кривым потенциометрического титрования определяют объём титранта, пошедший на титрование, а затем определяют концентрацию анализируемого раствора по закону эквивалентов.

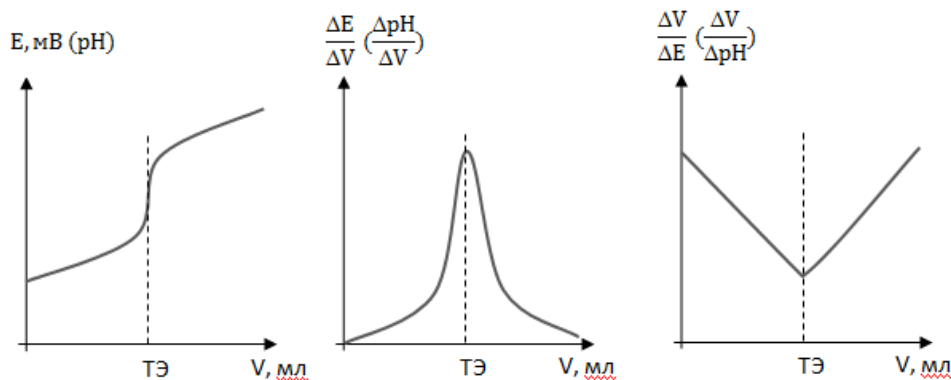


Рис. 12. Вид потенциометрических кривых: а - интегральная кривая; б - дифференциальная кривая; в - кривая Грана.

Примеры решения задач

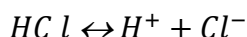
Задача 1. Вычислите рН водных растворов при 298 К: а) 10^{-2} М НСl; б) 10^{-2} М НСl при добавлении 0,08 М NaCl; в) 10^{-2} М НСl + 0,08 М CaCl₂.

Решение:

рН раствора зависит от активности ионов водорода в растворе и рассчитывается по формуле:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(f_{H^+} \cdot C_{H^+}) = -\lg C - \lg f_{H^+}$$

а) НСl – это 1,1-электролит, в растворе он диссоциирует на ионы:



Значение ионной силы для 1,1-электролита равно концентрации $I = C$. Так как ионная сила раствора 0,01, то средний ионный коэффициент активности можно рассчитать только по уравнению второго приближения Дебая-Хюккеля. В условии задачи дана температура 298 К, поэтому расчет можно сделать по уравнению Гюльтенберга:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$I = 0,02$, а $0,512$ моль^{-1/2}·кг^{1/2}.

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1 \cdot 1 \cdot 0,512 \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} = -0,0465$$

Коэффициент активности водорода вычисляется по формуле:

$$\lg f_{H^+} = \frac{v_+}{v_-} \lg f_{\pm}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \lg f_{H^+} &= \lg f_{\pm} \\ \lg f_{H^+} &= -0,0465 \end{aligned}$$

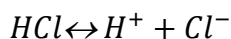
Отсюда $f_{H^+} = 0,9$.

Рассчитаем pH:

$$pH = -\lg 0,02 - \lg 0,9 = 1,74$$

Ответ: pH = 1,74

б) Рассчитаем значение ионной силы раствора, учитывая диссоциацию электролитов на ионы:



Отсюда $C_{HCl} = C_{H^+} = C_{Cl^-} = 0,01M$, $C_{NaCl} = C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 0,08M$.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 1^2) = 0,09M$$

Так как ионная сила в данном случае больше 0,01, то здесь можно использовать только уравнение Гюльтенберга для расчета среднего ионного коэффициента активности HCl :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1 \cdot 1 \cdot 0,512 \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = -0,118$$

$$\lg f_+ = \frac{v_+}{v_-} \lg f_{\pm}$$

$$\lg f_+ = \lg f_{\pm}$$

$$\lg f_{H^+} = -0,18$$

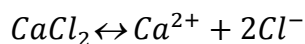
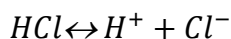
Отсюда $f_{H^+} = 0,76$.

Рассчитаем pH, учитывая, что $C_{H^+} = 0,01M$:

$$pH = -\lg 0,01 - \lg 0,76 = 2,12$$

Ответ: pH = 2,12

в) Электролиты в растворе диссоциируют на ионы:



Отсюда $C_{HCl} = C_{H^+} = C_{Cl^-} = 0,01M$, $C_{Ca^{2+}} = C_{CaCl_2} = 0,08M$, $C_{Cl^-} = 2C_{CaCl_2} = 0,16M$.

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,08 \cdot 2^2 + 0,16 \cdot 1^2) = 0,25$$

Средний ионный коэффициент активности для HCl рассчитывается по уравнению Гюнтельберга, так как ионная сила больше 0,01 и температура равна 298К.

$$lgf_{\pm} = -\frac{1 \cdot 1 \cdot 0,512 \sqrt{0,25}}{1 + \sqrt{0,25}} = -0,17$$

$$lgf_{+} = \frac{\nu_{+}}{\nu_{-}} lgf_{\pm}$$

$$lgf_{+} = lgf_{\pm}$$

$$lgf_{H^{+}} = -0,17$$

Отсюда $f_{H^{+}} = 0,67$.

Рассчитаем pH:

$$pH = -\lg 0,01 - \lg 0,67 = 2,17$$

Ответ: pH = 2,17

Задача 2. Водный раствор, содержащий 5% CaCl₂, имеет при 298 К плотность 1,039 г/см³ и удельную электрическую проводимость 6,43·10⁻² См/см. Определить молярную и эквивалентную электрическую проводимость.

Дано:

$$\omega\% = 5\%$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\rho = 1,039 \text{ г/см}^3$$

$$\kappa = 6,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$$

$$\lambda \text{ -? } \lambda_M \text{ -?}$$

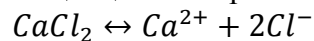
Решение:

1. Молярная и эквивалентная электрическая проводимость определяются по формулам:

$$\lambda_M = \frac{\kappa}{C}$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{z_{+} \nu_{+} C} = \frac{\kappa}{z_{-} \nu_{-} C}$$

В растворе происходит диссоциация электролита на ионы:



Отсюда $z_{+} = 2$, $z_{-} = 1$, $\nu_{+} = 1$, $\nu_{-} = 2$. По условию задачи $\kappa = 6,43 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Молярная концентрация раствора неизвестна, ее можно вычислить по формуле:

$$C(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)V_{p-pa}}$$

3. Для нахождения молярной концентрации определим массу CaCl₂, приняв массу раствора за 100 г:

$$\omega\% (\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m_{p-pa}} \cdot 100\%$$

Отсюда

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{\omega\% (\text{CaCl}_2) \cdot m_{p-pa}}{100\%} = \frac{5\% \cdot 100 \text{ г}}{100\%} = 5 \text{ г}$$

4. Найдём объём раствора:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Отсюда

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100 \text{ г}}{1,039 \text{ г/см}^3} = 96,24 \text{ см}^3$$

5. Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$C(\text{CaCl}_2) = \frac{5 \text{ г}}{0,09624 \text{ л} \cdot 111 \text{ г/моль}} = 0,468 \text{ моль/л}$$

6. Переведем концентрацию электролита в моль/м³:

$$C(\text{CaCl}_2) = 468 \text{ моль/м}^3$$

7. Вычислим λ_M :

$$\lambda_M = \frac{6,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}}{468 \text{ моль/м}^3} = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}^2 \cdot \text{моль}$$

8. Вычислим λ :

$$\lambda = \frac{6,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}}{2 \cdot 1 \cdot 468 \text{ моль/м}^3} = 6,86 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}^2 \cdot \text{моль-экв}$$

Ответ: $\lambda = 6,86 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}^2 \cdot \text{моль-экв}$, $\lambda_M = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}^2 \cdot \text{моль}$.

Задача 3. Вычислите удельную электропроводность раствора, содержащего хлорид цинка ($C = 0,1\text{M}$) и соляную кислоту; pH раствора равен 0. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) = 54 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.

Дано:

$$C_M(\text{ZnCl}_2) = 0,1\text{M}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) = 54 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

$$\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

$$\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

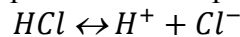
α - ?

Решение:

1. Для определения удельной электропроводности смеси электролитов используем формулу:

$$\kappa = \sum C_i \lambda_i z_i$$

Вычислим концентрации ионов в растворе:



для ZnCl_2 : $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{ZnCl}_2} = 0,1\text{M}$, $C_{\text{Cl}^-} = 2C_{\text{ZnCl}_2} = 0,2\text{M}$.

Так как $\text{pH}=0$, вычислим концентрацию ионов для электролита HCl :

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

Отсюда

$$-\lg C_{\text{H}^+} = 0$$

$$C_{\text{H}^+} = 1\text{M}, \quad C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{H}^+} = 1\text{M}$$

Ионы Cl^- содержатся в обоих электролитах.

Суммируем их концентрацию:

$$C_{\text{Cl}^-} = 1\text{M} + 0,2\text{M} = 1,2\text{M}$$

2. Переведем концентрации в моль/м³:

$$C_{\text{Cl}^-} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{\text{H}^+} = 1 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

3. Рассчитаем удельную электропроводность:

$$\kappa = (1,2 \cdot 10^3 \cdot 76,4 \cdot 10^{-4} \cdot 1 + 1 \cdot 10^3 \cdot 350 \cdot 10^{-4} \cdot 1 + 0,2 \cdot 10^3 \cdot 54 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 46,32 \text{ См/м}$$

Ответ: $\kappa = 46,32 \text{ См/м}$.

Задача 4. Рассчитайте константу диссоциации, степень диссоциации, концентрацию ионов водорода, pH раствора масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при разведении 128 л/моль, если при 298 К

удельная электропроводность равна $1,273 \cdot 10^{-3}$ См/м, а предельные подвижности ионов равны $\lambda^0(H^+) = 350 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль и $\lambda^0(C_3H_7COO^-) = 32,6 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

Дано:

$$v(C_3H_7COOH) = 128 \text{ л/моль}$$

$$\lambda^0(H^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль}$$

$$\lambda^0(C_3H_7COO^-) = 32,6 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль}$$

$$\alpha = 1,273 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$$

$$C(H^+) - ?$$

$$pH = 0$$

$$\alpha - ?$$

$$K_d(C_3H_7COOH) - ?$$

Решение:

1. Масляная кислота - слабый электролит. Для нахождения степени диссоциации слабого электролита можно использовать формулу:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$$

Электропроводность λ^0 при бесконечном разведении находим по формуле:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 350 \cdot 10^{-4} + 32,6 \cdot 10^{-4} = 382,6 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2/\text{моль}$$

2. Рассчитаем электропроводность раствора λ , учитывая, что $z_+ = 1, \nu_+ = 1$:

$$\lambda = \frac{\alpha}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\alpha}{c}$$

Разведение - это величина, обратная концентрации, отсюда

$$\lambda = \alpha \cdot v$$

Переведем единицы измерения:

$$v = 128 \text{ л/моль} = 128 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$$

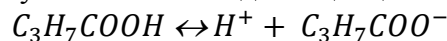
Рассчитаем электропроводность раствора:

$$\lambda = 1,273 \cdot 10^{-2} \text{ См/м} \cdot 128 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 16,2 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}^2 \cdot \text{моль}$$

3. Рассчитаем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{16,2 \cdot 10^{-4}}{382,6 \cdot 10^{-4}} = 0,042$$

4. Концентрация ионов водорода в растворе слабого электролита рассчитывается с учетом степени диссоциации:



$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = \frac{\alpha}{v} = \frac{0,042}{128} = 3,28 \cdot 10^4 \text{ моль/л}$$

5. Рассчитаем pH:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 3,28 \cdot 10^4 = 4,5$$

Раствор имеет слабокислую реакцию.

6. Константа диссоциации электролита:

$$K_d = \frac{[H^+][C_3H_7COO^-]}{[C_3H_7COOH]}$$

Она рассчитывается по закону разведения Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C = \frac{\alpha^2}{v(1 - \alpha)}$$

$$K_d = \frac{0,042^2}{128 \cdot (1 - 0,042)} = 1,43 \cdot 10^{-5}$$

Так как $K_d \ll 1$, масляная кислота является слабым электролитом.

Ответ: $K_d = 1,43 \cdot 10^{-5}$, $pH = 4,5$, $C_{H^+} = 3,28 \cdot 10^4$.

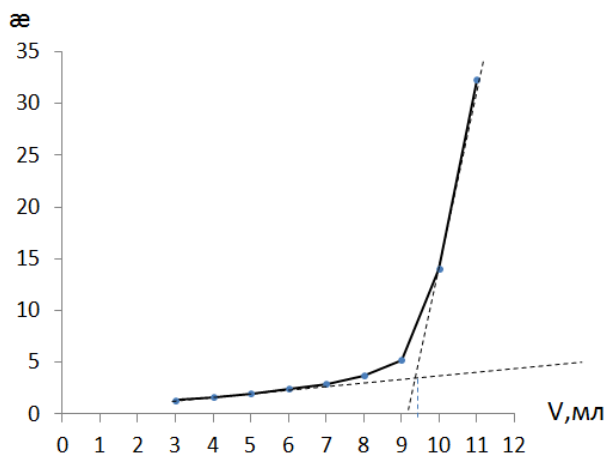
Задача 5. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли аликвоту раствора уксусной кислоты объемом 20 мл. Раствор оттитровали кондуктометрически 0,1н раствором NaOH и получили следующие значения удельной электропроводности:

V(NaOH), мл	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
κ , См/м	1,33	1,6	2,0	2,4	2,9	3,7	5,2	14,0	32,3

Определить массу уксусной кислоты в колбе.

Решение:

1. Построим кондуктометрическую кривую в координатах κ - V(NaOH).
2. По пересечению касательных определим точку эквивалентности. В этой точке объем титранта V(NaOH) = 9,5 мл.
3. По закону эквивалентов рассчитаем концентрацию кислоты в растворе.



$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_n(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Отсюда

$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 9,5 \text{ мл}}{20 \text{ мл}} = 0,0475 \text{ моль/л}$$

4. Изначально раствор этой концентрации брали из колбы объемом 100 мл. Рассчитаем эквивалент кислоты CH_3COOH :

$$f = \frac{1}{k(H)} = \frac{1}{1} = 1$$

$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{p-ra}} \cdot \frac{1}{f}$$

Тогда

$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{p-ra}} = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{p-ra}}$$

Рассчитаем массу кислоты, содержащуюся в колбе.

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{p-ra}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0475 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 60 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,285 \text{ г}$$

Ответ: $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,285 \text{ г}$.

Задача 6. Для серии стандартных растворов NaOH получили данные по электропроводности.

$C_n(\text{NaOH})$, моль/л	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
κ , См/м	209	203	196	187	178

Определить молярную концентрацию и массовую долю раствора NaOH, если его удельная электропроводность составляет 200 См/м. Плотность раствора 1,2 г/мл.

Решение:

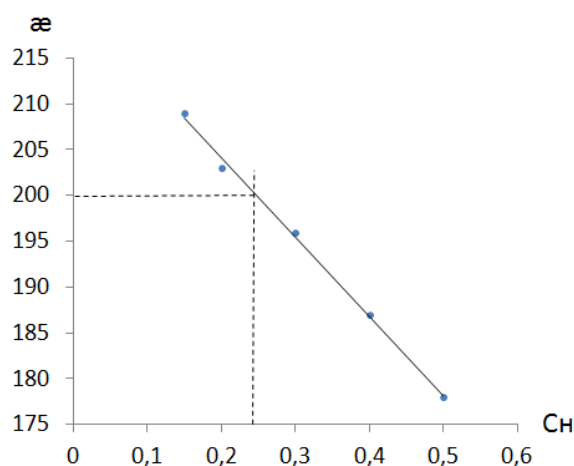
1. Построим градуировочный график в координатах $\kappa - C_n(\text{NaOH})$.

2. По графику определяем значение концентрации раствора, $C_n(\text{NaOH}) = 0,24$ моль/л.

3. Рассчитаем молярную концентрацию:

$$C_n(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{p-pa}} \cdot \frac{1}{f}$$

$$f = \frac{1}{k(\text{OH})} = \frac{1}{1} = 1$$



Тогда молярная концентрация будет равна нормальной:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{p-pa}} = 0,24 \text{ моль/л}$$

4. Вычислим массовую долю NaOH в растворе:

$$\omega\%(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{p-pa}} \cdot 100\%$$

Возьмем объем раствора 1 л и рассчитаем его массу:

$$m_{p-pa} = V_{p-pa} \rho_{p-pa}$$

$$m_{p-pa} = 1000 \text{ мл} \cdot 1,2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 1200 \text{ г}$$

Вычислим из формулы молярной концентрации массу растворенного вещества:

$$C_n(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{p-pa}}$$

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_{p-pa}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,24 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 40 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ л} = 9,6 \text{ г}$$

Отсюда

$$\omega\%(\text{NaOH}) = \frac{9,6 \text{ г}}{1200 \text{ г}} \cdot 100\% = 0,8\%$$

Ответ: $\omega\%(\text{NaOH}) = 0,8\%$, $C(\text{NaOH}) = 0,24$ моль/л.

Задача 7. Навеску железосодержащей руды массой 0,324 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл и оттитровали Fe (II) потенциметрически 0,05н раствором KMnO₄. По полученным результатам построить интегральную и дифференциальную кривую титрования и рассчитать массовую долю железа в руде.

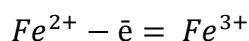
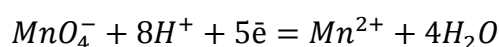
V(KMnO ₄), мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145

Реакция, протекающая при титровании:



Решение:

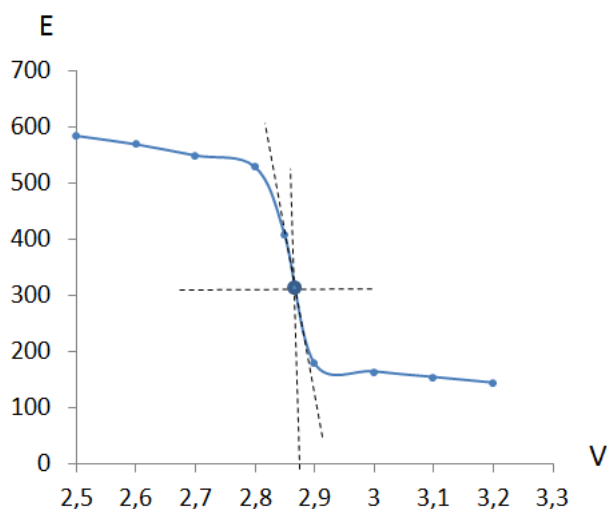
1. При потенциметрическом титровании протекает окислительно-восстановительная реакция:



Определим фактор эквивалентности веществ, участвующих в ОВР как 1/число \bar{e} :

$$f(\text{KMnO}_4) = 1/5, f(\text{FeSO}_4) = 1.$$

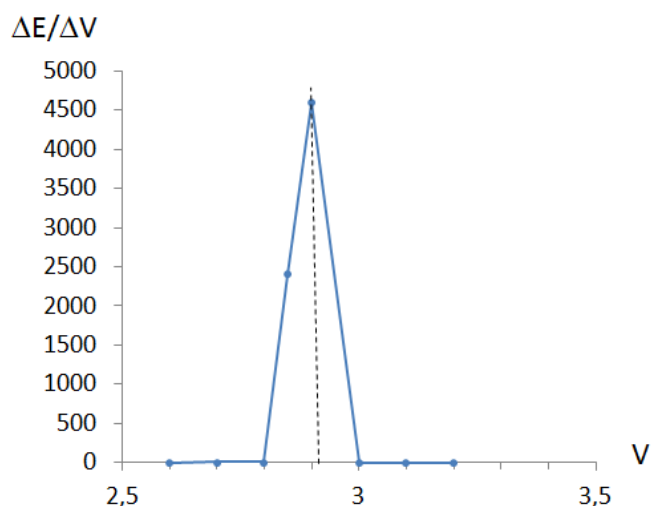
2. Построим интегральную кривую в координатах E - V(KMnO₄).



По точке перегиба находим объем, соответствующий точке эквивалентности V(KMnO₄) = 2,87 мл.

3. Построим дифференциальную кривую $\Delta E/\Delta V - V$. Для этого преобразуем исходные данные.

V(KMnO ₄), мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
ΔV , мл	-	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145
ΔE , мВ	-	15	20	20	10	230	15	10	10
$\Delta E/\Delta V$	-	1,5	2	2	2400	4600	1,5	1	1



По графику видно, что объем титранта составил $V(\text{KMnO}_4) = 2,91$ мл. Используем это значение как более точное.

4. Найдем концентрацию раствора FeSO_4 по закону эквивалентов:

$$C_H(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C_H(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

$$C_H(\text{FeSO}_4) = \frac{C_H(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)}$$

$$C_H(\text{FeSO}_4) = \frac{0,05 \cdot 2,91}{10} = 0,01455 \text{ моль/л}$$

Так как $f(\text{FeSO}_4) = 1$, то $C_H(\text{FeSO}_4) = C_M(\text{FeSO}_4) = 0,01455$ моль/л.

5. Такая же концентрация будет содержаться в колбе объемом 200 мл. Рассчитаем массу FeSO_4 , которая содержится в колбе:

$$C_M(\text{FeSO}_4) = \frac{n(\text{FeSO}_4)}{V_{p-pa}} = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4) \cdot V_{p-pa}}$$

$$m(\text{FeSO}_4) = V \cdot C_M \cdot M(\text{FeSO}_4) = 0,2 \cdot 0,01455 \cdot 152 = 0,44 \text{ г}$$

6. Рассчитаем массу железа в колбе:

$$\frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4)} = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}$$

$$m(\text{Fe}) = \frac{m(\text{FeSO}_4) \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{FeSO}_4)} = \frac{0,44 \cdot 56}{152} = 0,162 \text{ г}$$

7. Рассчитаем массовую долю железа в руде:

$$\omega\% = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{руды})} \cdot 100\% = \frac{0,162}{0,324} \cdot 100\% = 50\%$$

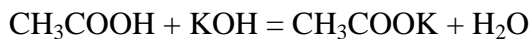
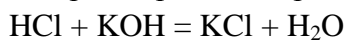
Ответ: $\omega\% = 50\%$.

Задача 8. Для определения концентрации уксусной и соляной кислот в их смеси 5 мл анализируемого раствора поместили в стакан для титрования и оттитровали потенциометрически 0,05н раствором КОН. Построить кривые титрования и определить концентрацию кислот в растворе.

V, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8
pH	2,35	2,4	2,45	2,55	2,9	3,55	4,8	4,95	5,45	6,1	9,4	11,1	11,3	11,5

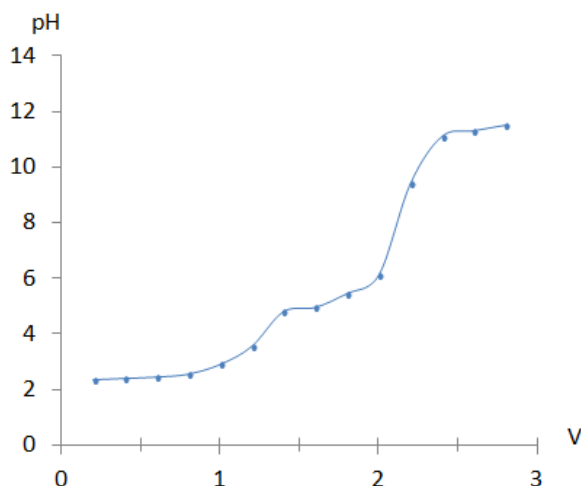
Решение:

1. При титровании протекают кислотно-основные реакции:



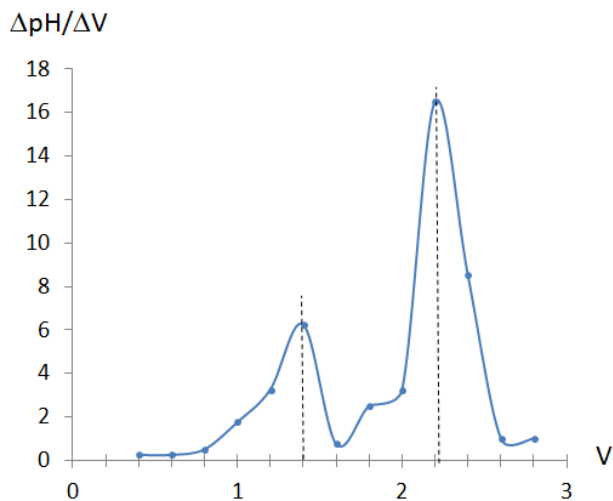
Фактор эквивалентности для кислот определяется как $f = \frac{1}{k(H)}$, где $k(H)$ – количество атомов водорода в кислоте. Тогда $f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1; f(\text{HCl}) = 1$.

2. Для нахождения объема титранта построим интегральную кривую в координатах pH – V:



На интегральной кривой видно две точки перегиба. Первый скачок соответствует сильной кислоте HCl, второй – слабой CH₃COOH. Более точно определить точки эквивалентности можно, построив дифференциальную кривую в координатах ΔpH/ΔV – V.

V, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6
ΔV	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
pH	2,35	2,4	2,45	2,55	2,9	3,55	4,8	4,95	5,45	6,1	9,4	11,1	11,3
ΔpH	-	0,05	0,05	0,1	0,35	0,65	1,25	0,15	0,5	0,65	3,3	1,7	0,2
ΔpH/ΔV	-	0,25	0,25	0,5	1,75	3,25	6,25	0,75	2,5	3,25	16,5	8,5	1



- По пикам определяем точки эквивалентности. Для соляной кислоты объем титранта находим по графику $V(\text{KOH})_1 = 1,4$ мл. Для уксусной кислоты объем титранта рассчитывают по разности значений объемов в точках эквивалентности $V(\text{KOH})_2 = 2,22 - 1,4 = 0,82$ мл.
- Определяем концентрацию кислот по закону эквивалентов.

$$C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_n(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})_1$$

$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_n(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})_2$$

$$C_n(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})_1}{V(\text{HCl})} = \frac{0,05 \cdot 1,4}{5} = 0,014 \text{ моль/л}$$

$$C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_n(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})_2}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{0,05 \cdot 0,82}{5} = 0,0082 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_n(\text{HCl}) = 0,014$ моль/л, $C_n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0082$ моль/л.

Задания для самостоятельной работы

1. Определение pH раствора

- Вычислите pH водных растворов при 298 К: а) 0,04М HCl ; б) 0,04М $\text{HCl} + 0,02\text{М CaCl}_2$.
- Рассчитайте pH водных растворов при 298 К: а) $4 \cdot 10^{-3}\text{М HNO}_3 + 2 \cdot 10^{-3}\text{М Ca(NO}_3)_2$.
- Определите pH водных растворов при 298 К: а) 0,02М HBr ; б) 0,02М $\text{HBr} + 0,08\text{М KBr}$.
- Найдите значение pH водных растворов при 298 К: а) 0,1М HClO_4 ; б) 0,1М $\text{HClO}_4 + 0,02\text{М Mg(ClO}_4)_2$.
- Рассчитайте pH водных растворов при 298 К: а) $0,2 \cdot 10^{-3}\text{М H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{М Mg(NO}_3)_2$.

2. Расчет электропроводности

- Найдите молярную и эквивалентную электропроводности 2% раствора хлорида натрия при 293 К, если его плотность $1,0125 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а удельная электропроводность равна 3,325 См/м.
- Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности 4% раствора AgNO_3 при 293 К, если его плотность $1,0327 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 2,187 См/м.
- Найдите молярную и эквивалентную электропроводности 2% раствора CdSO_4 при 291 К, если его удельная электрическая проводимость 1,1034 См/м, плотность раствора $1,019 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности 2% раствора CuSO_4 при 293 К, если его удельная электропроводность 1,1034 См/м, плотность раствора $1,019 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- Рассчитайте молярную и эквивалентную электропроводности 10% раствора AlCl_3 при 291 К, если его плотность $1,0164 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 3,565 См/м.
- Вычислите молярную и эквивалентную электропроводности 2% раствора NiSO_4 при 291 К, если плотность раствора $1,02 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная электропроводность 1,678 См/м.

3. Предельные подвижности ионов

1. Вычислите удельную электропроводность раствора, содержащего FeCl_2 ($C_M = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$) и соляную кислоту; $\text{pH} = 2$. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}) = 53,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.
2. Вычислите удельную электропроводность раствора, содержащего нитрат кальция ($C_M = 10^{-2} \text{M}$) и азотную кислоту; $\text{pH} = 0,5$. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 59,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 71,5 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.
3. Вычислите удельную электропроводность раствора, состоящего из хлорида меди ($C_M = 10^{-1} \text{M}$) и соляной кислоты; $\text{pH} = 1$. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) = 56,6 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.
4. Вычислите удельную электропроводность раствора, представляющего смесь сульфата цинка ($C_M = 0,1 \text{M}$) и серной кислоты; $\text{pH} = 0$. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}) = 54 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{SO}_4^{2-}) = 80 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.
5. Найдите удельную электропроводность раствора, содержащего 0,1 М бромид бария и кислоту HBr , $\text{pH} = 0$. Предельные подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$: $\lambda^0(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}) = 63,6 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{Br}^-) = 78,1 \cdot 10^{-4}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4}$.

4. Степень и константа диссоциации слабого электролита

1. Вычислите степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации гидроксида аммония при разведении 128 л/моль, если при 298 К удельная электропроводность раствора равна $1,05 \cdot 10^{-2} \text{См/м}$, а предельные подвижности ионов NH_4^+ и OH^- , соответственно равны $73,5 \cdot 10^{-4}$ и $198,3 \cdot 10^{-4}$, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.
2. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты при разведении 256 л/моль и 298 К равна $8,48 \cdot 10^{-3} \text{См/м}$. Вычислите степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации кислоты, зная предельные подвижности ионов: $\lambda^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 35,8 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.
3. Удельная электропроводность раствора хлоруксусной кислоты при разведении 1024 л/моль и 298 К равна $2,594 \cdot 10^{-2} \text{См/м}$. Найдите степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации кислоты, если предельные подвижности ионов равны: $\lambda^0(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.
4. Удельная электропроводность раствора муравьиной кислоты при разведении 64 л/моль и температуре 298 К равна $6,75 \cdot 10^{-2} \text{См/м}$. Рассчитайте степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации кислоты, зная подвижности ионов: $\lambda^0(\text{HCOO}^-) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.
5. Определите степень диссоциации, pH раствора и константу диссоциации уксусной кислоты при разведении 32 л/моль, если при 298 К удельная электрическая проводимость раствора равна $2,8754 \cdot 10^{-2} \text{См/м}$, а предельные подвижности ионов $\lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 350 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

5. Кондуктометрическое титрование

1. При титровании 50 мл соляной кислоты 2М раствором КОН получили результаты:

V(КОН), мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,00	23,5
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Построить кондуктометрическую кривую, определить точку эквивалентности и концентрацию соляной кислоты в г/л.

2. Навеску технического бромида натрия 0,6737 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Довели объем водой до метки, отобрали аликвоту 25 мл и оттитровали ее кондуктометрически 0,1 М раствором нитрата серебра. Результаты титрования представлены в таблице.

V(AgNO ₃), мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	1.1	1	0,9	0,8	1	1.25	1.65	1.85	2.05	2.45

Определите массовую долю бромида натрия.

3. При титровании 50 мл хлороводородной кислоты раствором NaOH получили следующие данные:

V(NaOH), мл	$\kappa \cdot 10^3$, См/м (по вариантам)		
	I	II	III
	$C_M(\text{NaOH}) = 0,1\text{M}$	$T(\text{NaOH}) = 0,004$ г/мл	w% (NaOH) = 2,5%
0	1,5	-	4,49
2	1,09	1,42	3,00
4	0,672	0,85	1,52
6	0,633	0,7	1,5
8	0,991	1,15	2,25
10	1,35	1,62	3,04

Построить кондуктометрическую кривую и определить точку эквивалентности. Определить нормальную концентрацию соляной кислоты.

4. Раствор соляной кислоты объемом 10 мл перенесли в мерную колбу объемом 250 мл. После доведения до метки водой 10 мл полученного раствора оттитровали кондуктометрически 0,1М раствором гидроксида натрия. Определить массовую долю кислоты в исходном растворе, если его плотность составила 1,2 г/мл.

V(NaOH), мл	0	1	2	3	4	5	6	7
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	31,5	24	17	8,5	10,5	14	17,5	21

6. Метод стандартных серий в кондуктометрии и потенциометрии

1. При измерении электрической проводимости водных растворов CaCl₂ с различной концентрацией вещества были получены данные:

w%(CaCl ₂)	0,5	2,5	5	7,5	10
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	7	2,92	1,8	1,28	0,94

Построить градуировочный график и найти нормальную концентрацию анализируемого раствора CaCl₂, если его удельная электрическая проводимость $2 \cdot 10^3$ См/м.

2. Для ряда стандартных растворов CH_3COOH получены следующие значения удельной электропроводности:

$C_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	0,083	0,42	0,83	1,25	1,67
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	1,75	0,73	0,45	0,32	0,24

Построить градуировочный график и найти титр исследуемого раствора CH_3COOH , если удельная электропроводность равна $1 \cdot 10^3$ См/м.

3. Для водного раствора KCl нашли следующую зависимость:

w% (KCl)	5	10	15	20	25
$\kappa \cdot 10^3$, См/м	0,092	0,18	0,26	0,336	0,402

Построить градуировочный график и определить титр анализируемого раствора KCl , если его удельная электрическая проводимость $0,22 \cdot 10^3$ См/м (плотность раствора принять за 1 г/мл).

4. В стандартных растворах соли калия были измерены электродные потенциалы калийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода. Получили результаты и по ним построили градуировочный график в координатах $E - (-\lg C)$:

$C(\text{K}^+)$, моль/л	0,1	0,001	0,001	0,0001
E , мВ	100	46	-7	-60

Навеску образца, массой 0,2 г, содержащую калий, растворили в колбе объемом 100 мл и измерили электродный потенциал. Он составил 60 мВ. Вычислить массовую долю калия в образце.

5. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью кадмия были измерены потенциалы кадмийселективного электрода относительно хлорсеребряного электрода.

$a(\text{Cd}^{2+})$, моль/л	0,1	0,001	0,001	0,0001	0,00001
$-E$, мВ	75	100	122	146	170

Исследуемый раствор соли кадмия объемом 10 мл разбавили водой до 50 мл в мерной колбе и измерили электродный потенциал. Он составил -130 мВ. Определить активность исследуемого раствора соли кадмия, моль/л.

6. Навеску KNO_3 массой 1,003 г растворили в 100 мл воды. Из этого раствора приготовили серию стандартных растворов определенной концентрации и измерили электродный потенциал:

$C(\text{KNO}_3)$, моль/л	0,001	0,001	0,0001	0,00001
E , мВ	63	111	164	215

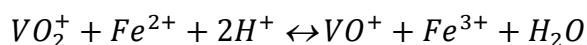
Исследуемый раствор объемом 10 мл добавили в колбу на 100 мл и довели до метки водой, а затем измерили его потенциал. Определить массу нитрат-ионов в исследуемом растворе, если его потенциал составил 155 мВ.

7. Потенциометрическое титрование

1. Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и определите концентрацию уксусной кислоты (г/л), если при титровании 10 мл анализируемого раствора кислоты 0,1 М раствором гидроксида калия получены следующие данные:

$V(\text{KOH})$, мл	10	18	19	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	-276	-331	-350	-368	-410	-510	-610	-650	-668

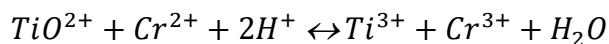
2. Навеску стали 2 г, содержащую ванадий, перевели в раствор и оттитровали потенциометрически 0,1 н раствором сульфата железа (II). При титровании протекает реакция:



Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$, определите массовую долю ванадия в стали по результатам потенциометрического титрования:

V(FeSO ₄), мл	2	10	18	19,8	20	20,2	22
E, мВ	1058	999	940	901	885	841	830

3. Из навески 0,6 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1М раствором $CrCl_2$.



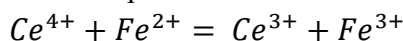
Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$. Вычислите массовую долю титана в сплаве по результатам потенциометрического титрования:

V(CrCl ₂), мл	2	10	18	19,8	20	20,2	22
E, мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351

4. Навеску стали массой 2,5 г, содержащую хром, подвергли окислению и перевели хром в $Cr_2O_7^{2-}$. Затем оттитровали 0,103М раствором $FeSO_4$. Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$, вычислите массовую долю хрома в стали по результатам потенциометрического титрования:

V (FeSO ₄),мл	0	5	10	20	30	35	36	37	37,5	38	38,3	38,4	39	43
E, мВ	650	700	800	820	860	879	885	887	887	885	884	505	495	480

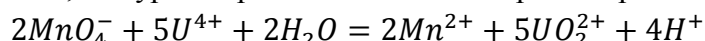
5. Из навески сплава массой 1,2 г железо перевели в Fe^{2+} и оттитровали 0,1М раствором $Ce(SO_4)_2$.



Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$. Вычислите массовую долю железа в сплаве по результатам потенциометрического титрования:

V Ce(SO ₄) ₂ ,мл	20	10	18	19,8	20	20,2	22
E, мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

6. Из навески руды массой 0,08 г уран перевели в U^{4+} и оттитровали раствором 0,01М $KMnO_4$.



Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$. Вычислите массовую долю урана в руде по результатам потенциометрического титрования:

V KMnO ₄ ,мл	2	10	18	19,8	20	20,2	22
E, мВ	301	330	359	389	1173	1486	1498

7. Для определения содержания хлорид-ионов в красителе его навеску массой 0,502 г поместили в мерную колбу 50 мл, растворили в воде и довели до метки водой. Аликвоту 10 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,0197М $AgNO_3$. Получили следующие результаты:

V (AgNO ₃), мл	0,1	0,3	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,1
E, мВ	-85	-70	-55	-35	-15	-5	10	30	50	80	105	165	255	305	330	345

Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$. Определите массовую долю хлорид-ионов в красителе.

8. Навеску смеси двух аминокислот - аланина ($M=89$ г/моль) и фенилаланина ($M=165$ г/моль) массой 0,3702 г растворили в ледяной уксусной кислоте и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50 мл. Аликвоту 5 мл полученного раствора оттитровали потенциметрически 0,0881М раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V (HClO_4), мл	2	2,2	2,6	3	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,6	5
E, мВ	401	405	416	434	445	470	556	596	612	624	639	649

Построить кривую потенциметрического титрования и определить массовые доли кислот в смеси.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ»

Цель работы: определить реакцию среды, значение водородного показателя и концентрацию веществ в растворе с помощью методов кислотно-основного и потенциметрического титрования.

Опыт 1. Определение концентрации раствора сильного электролита методом кислотно-основного титрования.

Приборы и реактивы: бюретка, штатив, стаканы на 400 мл, колба плоскодонная на 50 мл, мерный цилиндр на 25 мл, 0,25н NaOH, 0,25н H_2SO_4 , растворы H_2SO_4 и NaOH с неизвестной концентрацией, индикаторная бумага – метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, универсальный индикатор.

Выполнение опыта:

1. Получить у преподавателя раствор вещества с неизвестной концентрацией (по варианту).
2. С помощью индикаторов определить реакцию среды в растворе. Для этого полоски индикаторной бумаги погрузить ненадолго в раствор, а затем сравнить цвет с указанным в таблице (см. теорию) или по эталону на тубусе универсального индикатора. Сделать вывод о реакции среды. Определить, какое вещество находится в растворе - H_2SO_4 или NaOH и указать приблизительное значение pH. Заполнить таблицу 1.

Таблица 1. Определение реакции среды и pH раствора.

В№	Индикатор	Цвет	Среда	pH
	Метиловый оранжевый			
	Фенолфталеин			
	Лакмус			
	Универсальный			

3. Если раствор является кислотой, то его в качестве титранта будет 0,25н раствор NaOH. Если это щелочь, то ее нужно титровать 0,25н раствором H_2SO_4 (рис.9)
4. Закрепить бюретку в штативе и, используя воронку, заполните ее раствором титранта до верхней метки, повернув кран таким образом, чтобы содержимое не выливалось.

5. Поставьте стакан и откройте кран, чтобы проверить, как работает бюретка. Попробуйте отрегулировать скорость выливания раствора (он должен выливаться по каплям) с помощью крана. Из носика бюретки нужно удалить воздух.
6. Обратите внимание на шкалу бюретки. Точное значение объема показывает нижний мениск (см.рис.10). Попробуйте как можно точнее определить положение мениска в разные моменты времени.
7. Отмерить мерным цилиндром аликвоту раствора неизвестной концентрации объемом 20 мл и поместить в плоскодонную колбу на 50 мл.
8. Добавить в колбу 2-3 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор щелочи окрасится в оранжевый цвет, а раствор кислоты – в красный.
9. Подложить под колбу фильтровальную бумагу, чтобы было лучше видно изменение окраски индикатора и поставить таким образом, чтобы раствор из бюретки попадал в колбу. Не ломайте бюретку! От носика бюретки до верха колбы должно оставаться небольшое расстояние.
10. По бюретке отметьте первоначальный уровень титранта, запишите значение объема.
11. Открыв кран бюретки, начните титрование таким образом, чтобы титрант по каплям поступал в колбу. При этом нужно слегка помешивать содержимое колбы. При резком изменении цвета индикатора титрование прекращают. В растворе кислоты окраска меняется с красной на желтую, в растворе щелочи – наоборот. Внимание! Не пропустите момент конца титрования, чтобы не перелить титрант, добавляйте его по каплям.
12. Отметить конечный уровень титранта в бюретке.
13. По разности конечного и начального уровня рассчитать объем титранта, потраченный на реакцию.
14. Добавить титрант в бюретку и повторить эксперимент еще два раза.
15. Усреднить полученное значение объема титранта и занести в таблицу 2.

Таблица 2. Объем титранта, пошедший на реакцию.

В№	Анализируемое вещество -	Титрант -			
	Объем аликвоты, мл	V _{нач}	V _{конеч}	V _{титр}	V _{ср}

16. Рассчитать молярную концентрацию неизвестного раствора по закону эквивалентов.
17. Сравнить полученное значение с теоретическим и вычислить относительную погрешность определения концентрации. Данные занести в таблицу 3.

Таблица 3. Концентрация и pH раствора.

В№	Анализируемое вещество	C _м (эксп), моль/л	C _м (теор), моль/л	Относительная погрешность, %	pH

18. После того как все микрогруппы проведут титрование, титрант нужно слить из бюретки и закрыть кран. Наполните бюретку водой и слейте ее. Промойте бюретку таким образом три раза.
19. Рассчитайте значение водородного показателя в растворе через значение концентрации, полученное экспериментально. Занесите данные в таблицу 3.

Опыт 2. Определение концентрации раствора сильной кислоты методом потенциометрического титрования

Приборы и реактивы: рН-метр-иономер, бюретка, штатив, стакан на 250 мл, мерный цилиндр на 100 мл, растворы HCl с неизвестной концентрацией, 0,25н NaOH, промывалка, дистиллированная вода.

Выполнение опыта:

1. Аликвоту раствора с неизвестной концентрацией (использованный в опыте №1) объемом 100 мл поместить в стакан объемом 250 мл.
2. Налить в бюретку раствор титранта (использованного в опыте 1) и отметить его первоначальный уровень.
3. Ополоснуть электроды дистиллированной водой из промывалки, подставив пустой стакан.
4. Поставить стакан с анализируемым раствором таким образом, чтобы электроды, закрепленные в штативе, были погружены в него, но не доставали до дна стакана. При этом носик бюретки должен находиться над стаканом.
5. Подключив рН-метр к источнику питания, нажмите кнопку «ВКЛ». На табло появится надпись «Выбор режима».
6. Нажмите кнопку «ИЗМ», чтобы начать измерение. На экране появится результат измерения рН или потенциала в мВ.
7. Сначала нужно измерить рН раствора. Если он не отображается на экране, следует нажать клавишу рХ. Подождать, пока не установится значение на табло (это может занять несколько минут). Занести полученное значение в таблицу 4.
8. Переключить рН-метр в режим измерения потенциала, нажав на кнопку МВ («милливольты»).
9. Добавлять титрант из бюретки небольшими порциями, отмечая уровень жидкости в бюретке и фиксируя значение потенциала. Он должен изменяться плавно. Внимание! Для установления равновесия в системе может пройти значительное время. После добавления каждой порции следует подождать, пока на табло не установится определенное значение потенциала. Когда потенциал начнет резко меняться, следует добавлять титрант маленькими порциями.
10. После резкого скачка потенциала, когда его значение снова будет плавно снижаться, продолжать титрование некоторое время, фиксируя объем титранта в бюретке и значение потенциала. Полученные результаты занести в таблицу 4.
11. После окончания титрования ополоснуть электроды дистиллированной водой из промывалки.
12. После окончания измерений всеми микрогруппами выключить рН-метр, нажав кнопку ОТКЛ.
13. По результатам потенциометрического титрования построить интегральную и дифференциальную кривую и определить точку эквивалентности (рис.12).
14. Рассчитать концентрацию раствора по закону эквивалентов, занести результаты в таблицу 4. Сравнить полученное значение концентрации с теоретическим. Рассчитать относительную ошибку определения концентрации потенциометрическим методом.
15. Сделать вывод о том, какой метод наиболее точен для определения концентрации сильного электролита.

Таблица 4. Результаты потенциометрического титрования.

В№	Анализируемый раствор -		Титрант -				
	Объем аликвоты, мл	рН	Концентрация титранта	$V_{нач}$	$V_{конеч}$	$V_{титр}$	E, мВ

Вопросы для самоконтроля

1. Как рассчитать ионную силу раствора?
2. Что такое активность вещества, коэффициент активности?
3. Как зависит коэффициент активности от концентрации раствора? Приближения теории Дебая-Хюккеля.
4. Что такое предельная подвижность ионов? Как рассчитывается показатель рН, степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита?
5. Что такое удельная, молярная и эквивалентная электропроводность раствора? Как их можно рассчитать для сильных и слабых электролитов?
6. В чем сущность метода кислотно-основного титрования?
7. Что такое индикатор? Как определить реакцию среды в растворе.
8. На чем основаны методы электрохимического анализа? Типы электродов.
9. В чем сущность метода кондуктометрического титрования? Как определить концентрацию вещества этим методом?
10. На чем основан метод потенциометрического титрования? Как определить точку эквивалентности и концентрацию вещества в растворе?

ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ И ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ

1. Ионообменная хроматография.
2. Тонкослойная хроматография.
3. Термический анализ.
4. Кулонометрия.
5. Электрогравиметрия.
6. Вольтамперометрия.
7. Люминисцентный анализ.
8. Масс-спектрометрия.
9. Нефелометрия.
10. Турбидиметрия.
11. Полярография.
12. Амперометрия.
13. Рентгеновская спектроскопия.
14. Оже-спектроскопия.

15. ИК-спектроскопия.

Объём реферата - не менее 5 стр, шрифт 14 пт, интервал 1,5, с использованием схематичных рисунков. В конце реферата должен быть указан список использованной литературы. Каждая микрогруппа (по два человека) делает презентацию с фотографиями и выступает с докладом по теме на 5-7 минут.

Содержание реферата:

- 1) Сущность метода (какое физическое явление, химическая реакция лежит в основе данного метода, написать уравнения реакций и т.д.).
- 2) Устройство прибора, установки для анализа.
- 3) Подготовка пробы, объем пробы для анализа (в каком агрегатном состоянии используется анализируемая смесь, как ее подготавливают к анализу и т.д.).
- 4) Методика проведения анализа (кратко).
- 5) Практический результат анализа (для каких объектов, в какой области можно применять данный метод анализа).

Список литературы

1. Тихонова М.В. Физико-химические методы анализа: Учебное пособие [электронный ресурс] / Тихонова М.В. - Томск: ТУСУР, 2017. - 71 с.
2. Физико-химические методы исследований: практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т; сост.: Ю.И. Коваль. – Новосибирск, 2015. – 165 с.
3. Задачник по физико-химическим методам анализа: Учебное пособие для студентов вузов /Ю. С. Ляликов, М. И. Булатов, В. И. Бодю, С. В. Крачун. – М. : Химия , 1972. - 271 с.
4. Физико-химические методы анализа: практическое руководство/ Алесковский В. Б. и др. - Л.: Изд-во «Химия»,1971. - 424 с.
5. Задачник по аналитической химии/ Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.Ф. Базалей и др.; под ред. Н.Ф. Клещева. - М.: Химия, 1993. - 224 с.
6. Сборник задач по аналитической химии/ Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова, Н.Г. Дмитриева, Р.П. Морозова; под ред. М.И. Базанова; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006. - 120 с.
7. Сборник задач по электрохимии: Учеб. пособие для вузов/ Н.А. Колпакова, Л.С. Анисимова, Н.А. Пикула и др.; под ред. Н.А. Колпаковой. - М.: Высшая шк., 2003. - 143 с.
8. Л.С.Анисимова, Н.П.Пикула, Е.В.Михеева. Практикум по физической и коллоидной химии./Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 108 с.
9. Практикум по электрохимии / Н.И. Белая, А.В. Белый, Л.Н. Полищук, В.И. Кожокаръ, А.М. Михальчук. Учебно-методическое пособие. - Донецк: ДонНУ, 2010 – 114 с.
10. Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Б.И. Подловченко и др.; Под ред. Б.Б. Дамаскина. — М.: Выш. шк., 1991.— 288 с.
11. Балмасов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии/ А.В. Балмасов, Ю.Я. Лукомский; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2008. - 84 с.