

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ**

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА,
методические указания и контрольные задания
к изучению дисциплины “Физико-химические измерения” для
студентов направления 6.051002 – метрология, стандартизация и
сертификация, специализации МГ901**

Днепропетровск НМетАУ 2014

УДК 669: 658. 652. 012.7

Рабочая программа, методические указания и контрольные задания к изучению дисциплины «Физико-химические измерения» для студентов направления 6.051002 – метрология, стандартизация и сертификация, специализации МГ901 / Сост.: Л.В. Камкина, В.В. Величко, Н.М. Великонская. – Днепропетровск: НМетАУ, 2014. – 50 с.

Изложены рабочая программа, основные методы и законы аналитической химии, приведены методы расчетов по основным разделам аналитической химии и аналитического контроля металлургического производства. Представлены решения типовых задач, контрольные задания по всем основным разделам аналитического контроля, цель которых: углубление теоретических знаний, освоение методов расчета результатов аналитического контроля в металлургическом производстве, обработка результатов контроля, умение делать выводы из полученных результатов.

Предназначена для студентов направления 6.051002 – метрология, стандартизация и сертификация, специализации МГ901 заочной формы обучения.

Составители: Л.В. Камкина, д-р техн. наук, проф.
В.В. Величко, канд. хим. наук, доц.
Н.М. Великонская, ст. препод.

Ответственный за выпуск Л.В. Камкина, д-р техн. наук, проф.

Подписано к печати 04.04.2014. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. Печать плоская
Уч.- изд. л. 2,94. Усл. печ. л. 2,90. Тираж 100 экз. Заказ №

Национальная металлургическая академия Украины
49005, Днепропетровск – 5, пр. Гагарина, 4

Редакционно-издательский отдел НМетАУ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Распределение учебных часов по дисциплине «Физико-химические измерения» для студентов направления 6.051002 – метрология, стандартизация и сертификация, специализации МГ901.....	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	6
1.1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов.....	6
1.1.1. Решение типовых задач.....	8
1.1.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	13
1.2. Равновесие в системах осадок – раствор. Произведение.....	13
1.2.1. Решение типовых задач.....	15
1.2.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	17
1.3. Гравиметрический (весовой) метод анализа.....	18
1.3.1. Решение типовых задач.....	20
1.4. Титриметрический (объёмный) метод анализа.....	22
1.4.1. Решение типовых задач.....	24
1.4.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	26
2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	27
2.1. Потенциометрический анализ.....	28
2.2. Электрогравиметрический анализ.....	29
2.3. Полярографический анализ.....	30
2.4. Решение типовых задач.....	32
2.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	37
3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	39
3.1. Фотометрический метод анализа.....	39
3.2. Эмиссионный спектральный анализ.....	41
3.3. Решение типовых задач.....	42
3.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы.....	47
ЛИТЕРАТУРА.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Экономические показатели металлургического предприятия зависят от качества выпускаемой продукции, которое неразрывно связано с её химическим составом. Решить задачу выпуска продукции необходимого качества возможно только с привлечением химических, физико-химических и физических методов аналитического контроля.

Специалисту-метрологу необходимо иметь полное представление об общей аналитической методологии контроля качества металлургической продукции: отбор и подготовка средней пробы, идентификация основных компонентов, входящих в материалы, сопоставление различных методов анализа для выбора оптимальных условий контроля, знание метрологии химического анализа, умение использовать результаты анализов для регулирования технологии процессов и качества выпускаемых продуктов производства.

Содержание данной дисциплины охватывает основные методы, лежащие в основе современной службы метрологии, стандартизации аналитического контроля качества выпускаемой продукции.

Для освоения студентами основных положений аналитической химии и аналитического контроля производства материал изложен в 3 темах, в каждой из которых присутствует базовый конспект, решение типовых задач и варианты (10) контрольных задач и вопросов.

Вариант выполняемой контрольной работы определяется по двум последним цифрам шифра студенческого билета. Если последние две цифры 00, студент выполняет вариант 10.

Распределение учебных часов по дисциплине «Физико-химические измерения» для студентов направления 6.051002 – метрология, стандартизация и сертификация, специализации МГ901

	Всего	Семестр	
		VII	VIII
Всего часов по учебному плану	216	72	144
в том числе:			
аудиторные занятия	32	12	20
из них:			
- лекции	16	8	8
- лабораторные занятия	12	4	8
- практические занятия	4	-	4
- семинары	-	-	-
Самостоятельная работа	184	60	124
Количество и семестр выдачи контрольных работ	2	1	1
Итоговый контроль (экзамен, зачет)		зачет	экзамен

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Растворы. Способы выражения концентрации растворов

Наиболее часто применяемым объектом в анализе являются растворы. Раствор – система, состоящая из растворителя и одного или нескольких растворенных компонентов. Наиболее важная характеристика растворов: концентрация – количество единиц массы растворённого вещества в единице объёма раствора или в единице массы растворителя (раствора).

В зависимости от выбранной единицы измерения концентрации раствора делятся на объёмные и массовые.

Объёмные концентрации – количество единиц массы растворенного вещества в единице объёма раствора. Эти концентрации очень удобны в расчетах, но зависят от температуры.

В зависимости от единиц массы растворенного вещества и единиц объёмов раствора находят применение следующие концентрации:

1. Молярная концентрация или молярность - количество молей растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора. Обозначается: C_M , M . Размерность моль/л.

Молярная концентрация рассчитывается по уравнению

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \quad (1.1)$$

где C_M - молярная концентрация, моль/л; m - масса растворенного вещества, г; M - молярная масса растворенного вещества, г/моль; V - объём приготовленного раствора, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров к литрам.

2. Молярная концентрация эквивалента или нормальность – количество моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора. Обозначается: C_N , N , H . Размерность: моль-экв/л.

Рассчитывается по уравнению

$$C_N = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot \Xi}, \quad (1.2)$$

где C_N - нормальная концентрация раствора, моль-экв/л; m - масса растворенного вещества, г; Ξ - молярная масса эквивалента, г; V - объём приготовленного раствора, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров к литрам.

3. Титр раствора – количество граммов растворенного вещества, содержащееся в одном миллилитре раствора. Обозначается: T . Размерность: г/мл. Рассчитывается по уравнению

$$T = \frac{m}{V}, \quad (1.3)$$

где T - титр раствора, г/мл; m - масса растворенного вещества, г; V - объём полученного раствора, мл.

В количественном анализе часто применяется концентрация - титр раствора по определяемому веществу. Она показывает, сколько граммов определяемого вещества соответствует одному миллилитру раствора титранта. Обозначается: $T_{B/A}$. Размерность: г,А/мл,В. Рассчитывается по уравнению

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot \Theta_A}{\Theta_B \cdot V}, \quad (1.4)$$

где $T_{B/A}$ - титр раствора вещества В по определяемому веществу А, г,А/мл,В; m_B - масса растворенного вещества В, г; V - объём полученного раствора, мл; Θ_A и Θ_B - молярные массы эквивалентов веществ А и В, г.

Массовые концентрации – количество единиц массы растворенного вещества в единице массы раствора или растворителя. Эти концентрации не изменяются при изменении температуры, но неудобны в работе, так как требуют длительной и трудоёмкой операции взвешивания.

1. Моляльная концентрация, или моляльность, показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в одном килограмме растворителя. Обозначается: C_m , m_i . Размерность: моль/кг. Рассчитывается по уравнению

$$C_r = \frac{m}{M \cdot q}, \quad (1.5)$$

где C_m - моляльность, моль/кг, m - масса растворенного вещества, г; q - масса растворителя, кг.

2. Молярная доля показывает, какую часть от общего количества молей раствора составляет растворенное вещество или растворитель. Обозначается: X_i . Рассчитывается по уравнению

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.6)$$

где X_i - молярная доля i -го компонента; n_i - количество молей i -го компонента в растворе, моль; $\sum n_i$ - сумма молей всех компонентов раствора, моль.

Если раствор бинарный, то есть состоит из растворенного вещества и растворителя, в этом случае сумма мольных долей растворителя и растворенного вещества равна 1.

$$X_i + X_o = 1, \quad (1.7)$$

где X_o - мольная доля растворителя.

При умножении мольной доли компонента раствора на 100, получают мольную долю в процентах ($X_i, \%$)

$$X_i, \% = X_i \cdot 100. \quad (1.8)$$

3. Массовая доля в процентах показывает количество граммов растворенного вещества в 100 г раствора. Обозначается: $w, \%$. Рассчитывается по уравнению

$$w, \% = \frac{m_{p.v.}}{m_{p-ra}} \cdot 100, \quad (1.9)$$

где $m_{p.v.}$ - масса растворенного вещества, г; m_{p-ra} - масса раствора, г.

При переходе от объёмной концентрации к массовой и наоборот, необходимо учитывать плотность раствора.

Плотность раствора – масса единицы раствора. Обозначается: ρ или d . Единица измерения: г/см³, г/мл³, кг/дм³, кг/м³. Рассчитывается по уравнению

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1.10)$$

где ρ – плотность раствора, г/мл; m - масса раствора, г; V - объём раствора, мл.

1.1.1. Решение типовых задач

Задача 1. Определить молярную и моляльную концентрацию 87,69% раствора серной кислоты, плотность которого 1.8 г/мл.

Решение.

Рассчитаем молекулярную массу серной кислоты.

$$M_{H_2SO_4} = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль}.$$

Тогда количество молей серной кислоты в 87,69% растворе будет составлять

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}},$$

где $n_{H_2SO_4}$ - количество молей H_2SO_4 , моль; $m_{H_2SO_4}$ - масса серной кислоты, г; $M_{H_2SO_4}$ - молярная масса серной кислоты, г/моль.

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{87,69}{98} = 0,895 \text{ моль.}$$

Определим массу растворителя – воды, приходящуюся на 87,69г или 0,895моль кислоты.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ - масса воды в 100 г раствора, г; $m_{\text{р-ра}}$ - масса раствора, 100 г; $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - масса серной кислоты в 100 г раствора (процентная концентрация), г.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 87,69 = 12,31 \text{ г.}$$

Рассчитаем моляльность данного раствора.

0,895 моль H_2SO_4 приходится на 12,31г воды,

x моль H_2SO_4 приходится на 1000г воды,

$$m_i = x = \frac{0,895 \cdot 1000}{12,31} = 72,7 \text{ моль / кг.}$$

Определим, какой объём занимает 100г данного раствора.

$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100}{1,8} = 55,55 \text{ мл.}$$

Рассчитаем молярность данного раствора.

В 55,55 мл раствора содержится 0,895 моль H_2SO_4 ,

а в 1000 мл раствора содержится x моль H_2SO_4

$$x = \frac{0,895 \cdot 1000}{55,55} = 16,1 \text{ моль / л.}$$

Сократив эти рассуждения, можно получить прямые формулы расчета молярности и моляльности раствора.

$$C_M = \frac{w \cdot 10 \cdot \rho}{M}; \quad (1.11)$$

$$C_m = \frac{w \cdot 1000}{M(100 - w)}. \quad (1.12)$$

Задача 2. Вычислить нормальную и процентную концентрацию соляной кислоты, образующейся при растворении 7,3г хлористого водорода в 150мл воды. Плотность раствора принять равной плотности воды.

Решение.

Так как плотность воды равна 1 г/см^3 , можно считать её объём равным массе. Поэтому масса полученного раствора

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}} = 150 + 7,3 = 157,3 \text{ г.}$$

Определим количество моль-эквивалентов HCl в 7,3г (так как соляная кислота имеет один ион водорода, её нормальность равна молярности), рассчитав молярную массу $M_{\text{HCl}} = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г/моль}$.

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{7,3}{36,5} = 0,2 \text{ моль-экв.}$$

Затем находим молярную концентрацию эквивалента (нормальность).

В 157,3 мл раствора содержится 0,2 моль-экв HCl,

а в 1000 мл раствора содержится X моль-экв HCl

$$X = \frac{0,2 \cdot 1000}{157,3} = 1,27 \text{ моль-экв/л.}$$

Рассчитаем массовую долю HCl в процентах данного раствора по уравнению (1.9)

$$w_{\text{HCl}, \%} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 = \frac{7,3}{157,3} \cdot 100 = 4,64\%.$$

Задача 3. Определить массовую долю в процентах, моляльность, титр раствора и мольную долю растворенного вещества после растворения в 200мл воды 8г едкого натра. $\rho_{\text{р-ра}} = 1 \text{ г/см}^3$.

Решение.

Чтобы рассчитать массу полученного раствора, определим массу H_2O .

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \cdot 1 = 200 \text{ г.}$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}} = 200 + 8 = 208 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю NaOH в процентах в полученном растворе по уравнению (1.9)

$$w_{\text{NaOH}, \%} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 = \frac{8}{208} \cdot 100 = 3,85\%.$$

Для определения моляльности раствора рассчитаем молярную массу NaOH $M = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль}$. Затем находим количество моль едкого натра.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ моль.}$$

Определяем моляльность полученного раствора из пропорции

0,2 моль NaOH растворено в 200г воды,

X моль NaOH растворено в 1000г воды

$$X = \frac{0,2 \cdot 1000}{200} = 2 \text{ моль/кг.}$$

Рассчитаем титр раствора по уравнению (1.3)

$$T = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{8}{208} = 0,038 \text{ г/мл}.$$

Находим количество молей воды ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}$).

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ моль}.$$

Рассчитаем мольную долю растворенного вещества по уравнению (1.6)

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,2}{0,2 + 11,1} = 0,018.$$

Задача 4. Определить необходимое количество силикованадия, содержащего 48% ванадия для получения 10 тонн стали, содержащей 1,5% ванадия.

Решение.

Рассчитываем количество ванадия, содержащегося в 10 тоннах стали, содержащей 1,5% ванадия по пропорции

1,5 тонны ванадия содержится в 100 тоннах стали,

X тонн ванадия содержится в 10 тоннах стали,

$$x = \frac{1,5 \cdot 10}{100} = 0,15 \text{ т} = 150 \text{ кг}.$$

Находим необходимое количество силикованадия, в котором содержится 150 кг ванадия.

48 кг ванадия содержится в 100 кг силикованадия,

150 кг ванадия содержится в X кг силикованадия,

$$x = \frac{150 \cdot 100}{48} = 312,5 \text{ кг}.$$

Задача 5. Определить процентную концентрацию и моляльность раствора, полученного при сливании 200 мл 50% раствора серной кислоты, плотностью 1,4 г/мл, с 2 л 10,6% раствора серной кислоты, плотностью 1,07 г/мл.

Решение.

Находим массу 50% и 10,6% растворов H_2SO_4 .

$$m_{50} = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г}; \quad m_{10,6} = 2000 \cdot 1,07 = 2140 \text{ г}.$$

Определим массу образовавшегося раствора.

$$m_{50} + m_{10,6} = 280 + 2140 = 2420 \text{ г}.$$

Рассчитываем содержание кислоты в 50% растворе.

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{50 \cdot 280}{100} = 140 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Подобный расчет проведем и для 10,6% раствора.

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w \cdot m_{\text{p-ра}}}{100} = \frac{10,6 \cdot 2140}{100} = 226,84 \text{ г}.$$

Находим количество кислоты и воды в полученном растворе.

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 140 + 226,84 = 366,84 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{p-ра}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2420 - 366,84 = 2053,16 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Рассчитываем массовую долю H_2SO_4 в процентах.

$$w_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \% = \frac{m_{\text{к-ты}} \cdot 100}{m_{\text{p-ра}}} = \frac{366,84 \cdot 100}{2420} = 15,16 \%.$$

Рассчитываем молярную концентрацию, вычислив предварительно количество молей кислоты в полученном растворе ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$).

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{366,84}{98} = 3,743 \text{ моль}.$$

Отсюда молярность раствора

$$C_m = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,743 \cdot 1000}{2053,16} = 1,82 \text{ моль/кг}.$$

1.1.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Сколько граммов едкого калия содержится в 200 мл 0,092 Н раствора?
2. Какой объём 56 % раствора серной кислоты плотностью 1,46 г/мл потребуется для приготовления 5 л 2 Н раствора?
3. Сколько миллилитров 2 Н раствора углекислого натрия потребуется для приготовления 250 мл 0,35 Н водного раствора Na_2CO_3 ?
4. 1 л насыщенного раствора CaSO_4 содержит 2 г соли. Найти его молярную, моляльную и процентную концентрации.
5. Определить количество граммов серной кислоты в 100 мл 5 М её раствора плотностью 1,29 г/мл.
6. Определить массовую долю в процентах и мольную долю 5 М раствора серной кислоты плотностью 1,29 г/мл.
7. Определить массовую долю H_2SO_4 в процентах раствора, полученного сливанием 200 мл 5 М раствора серной кислоты плотностью 1,29 г/мл с 350 мл воды.
8. Определить массовую долю в процентах и титр раствора после растворения в 400 мл воды 100 мл 8,8 М раствора фосфорной кислоты плотностью 1,425 г/мл.
9. Вычислить моляльность и массовую долю в процентах 10 М раствора фосфорной кислоты плотностью 1,480 г/мл.
10. Вычислить нормальность и титр раствора, полученного при растворении 14,6 г хлористого водорода в 200 мл воды.

1.2. Равновесие в системах осадок – раствор. Произведение растворимости

При растворении вещества раствор содержит при данной температуре определенное количество частиц растворенного вещества. Увеличение количества этих частиц в насыщенном растворе влечет за собой появление твердой фазы (осадка).

Малорастворимые соли в растворе ведут себя, как сильные электролиты. Они полностью распадаются на ионы, и между твердой фазой и ионами раствора устанавливается равновесие



Это динамическое гетерогенное равновесие описывается правилом произведения растворимости – в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение активностей его ионов при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением активности (ПРа):

$$\text{ПРа} = a_{\text{Me}^+} \cdot a_{\text{A}^-}, \quad (1.13)$$

для очень малорастворимых соединений произведение растворимости записывается $\text{ПР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-]$. (1.14)

$$\text{Для электролита } \text{Me}_m\text{A}_n \quad \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n} = a_{\text{Me}^{+n}}^m \cdot a_{\text{A}^{m-}}^n \quad (1.15)$$

$$\text{или } \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n} = [\text{Me}^{+n}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n. \quad (1.16)$$

Если $[\text{Me}^{+n}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n > \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}$ – раствор пересыщенный, осадок присутствует;

если $[\text{Me}^{+n}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n = \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}$, то раствор насыщенный, осадка нет;

если $[\text{Me}^{+n}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n < \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}$ – раствор не насыщен.

Важной характеристикой гетерогенного равновесия труднорастворимого соединения является растворимость этого соединения S , моль/л. Поскольку молярная масса осадка равна M , г/моль, то растворимость осадков в г/л вычисляют по уравнению

$$S', \text{ г/л} = M, \text{ г/моль} \cdot S, \text{ моль/л}. \quad (1.17)$$

Для бинарного электролита MeA растворимость равна

$$S_{\text{MeA}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{MeA}}}, \quad (1.18)$$

$$\text{для электролита } \text{Me}_m\text{A}_n \quad S_{\text{Me}_m\text{A}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (1.19)$$

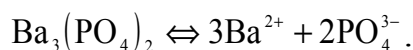
Осаждение считается полным, если концентрация ионов в растворе не превышает 10^{-6} моль/л или 10^{-4} г/л (предел чувствительности аналитических весов).

1.2.1. Решение типовых задач

Задача 1. Определить количество граммов бария в литре насыщенного раствора фосфата бария. Рассчитать, как изменится концентрация бария, если в литре этого раствора растворить 16,4 г фосфата натрия. $ПР_{Ba_3(PO_4)_2} = 6,03 \cdot 10^{-39}$.

Решение.

Концентрация ионов в растворе определяется равновесием реакции



По правилу произведения растворимости (1.16)

$$ПР_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Так как из одной молекулы соли $Ba_3(PO_4)_2$ образуется 3 иона Ba^{2+} и 2 иона PO_4^{3-} , приняв концентрацию соли в растворе за x , для ионов получим $[Ba^{2+}] = 3x$ и $[PO_4^{3-}] = 2x$. Тогда по уравнению (1.19)

$$S_{\text{соли}} = \sqrt[m+n]{\frac{ПР}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{27 \cdot 4}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

$$[Ba^{2+}] = 3S_{\text{соли}} \cdot A_{Ba} = 9 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \cdot 108 = 2,92 \cdot 10^{-7} \text{ г/л}.$$

При добавлении фосфата натрия можно принять, что в растворе концентрация фосфат-ионов будет равна концентрации добавленной соли. Определяем молярную концентрацию получившегося раствора соли:

$$M_{Na_3PO_4} = 3 \cdot 23 + 31 + 4 \cdot 16 = 164 \text{ г/моль}; \quad C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$C_{PO_4^{3-}} = C_M = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Произведение растворимости $Ba_3(PO_4)_2$ после добавления Na_3PO_4 будет иметь вид $ПР = 3x^3 \cdot 0,1^2$.

$$\text{Отсюда } [Ba^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{ПР}{27 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{27 \cdot 10^{-2}}} = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ г-ион/л}.$$

Концентрация ионов бария после добавления фосфата натрия уменьшилась в

$$\frac{2,92 \cdot 10^{-7}}{2,8 \cdot 10^{-13}} = 1,04 \cdot 10^6 \text{ раз}.$$

Задача 2. Определить произведение растворимости карбоната стронция, если его растворимость равна 0,001554 г/л. $M_{SrCO_3} = 148 \text{ г/моль}$.

Решение.

Определяем растворимость карбоната стронция в молях на литр

$$S = \frac{S'}{M} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

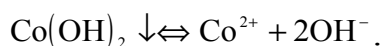
Исходя из уравнения диссоциации $\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, получаем

$$\text{ПР}_{\text{SrCO}_3} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 3. Рассчитать pH начала и конца осаждения гидроокиси кобальта из 0,1 М раствора сульфата кобальта. $\text{ПР}_{\text{Co(OH)}_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

Решение.

В растворе Co(OH)_2 диссоциирует по схеме



$$\text{Тогда } \text{ПР}_{\text{Co(OH)}_2} = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

Так как CoSO_4 - сильный электролит и при диссоциации одной молекулы соли образуется один ион кобальта, можно считать, что $C_{\text{соли}} = C_{\text{Co}^{2+}} = 0,1 \text{ М}$.

Поэтому $\text{ПР}_{\text{Co(OH)}_2} = 0,1 \cdot (2x)^2$,

$$\text{Отсюда } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Co(OH)}_2}}{4 \cdot C_{\text{Co}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-15}}{4 \cdot 10^{-1}}} = 7,07 \cdot 10^{-8} \text{ г - ион / л.}$$

Исходя из ионного произведения воды, имеем

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,07 \cdot 10^{-8}} = 1,41 \cdot 10^{-7}.$$

pH раствора в начале осаждения Co(OH)_2 будет равно

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1,41 \cdot 10^{-7} = 6,85.$$

Конец осаждения характеризуется содержанием ионов кобальта в

растворе, равным $C_{\text{Co}} = 10^{-6} \text{ г - ион / л}$. Тогда $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}}} = 4,47 \cdot 10^{-5};$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-5}} = 2,24 \cdot 10^{-10}; \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,24 \cdot 10^{-10} = 9,65.$$

Задача 4. Выпадет ли осадок сульфида никеля из 0,1 М раствора NiSO_4 , содержащего 0,2 М уксусной кислоты, при насыщении раствора сероводородом при комнатной температуре?

$$\text{ПР}_{\text{NiS}} = 3,2 \cdot 10^{-19}; \quad K_{\text{H}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-22}; \quad C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1 \text{ М}; \quad K_{\text{д, HAc}} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Решение.

Так как раствор сероводорода в воде представляет собой слабую кислоту, то исходя из закона действующих масс

$$K_{\text{д. H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad \text{откуда} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Концентрацию ионов водорода рассчитываем исходя из данной концентрации уксусной кислоты, которая является слабым электролитом

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot C_{\text{HAc}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л};$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-1}}{(1,87 \cdot 10^{-3})^2} = \frac{6 \cdot 10^{-23}}{3,5 \cdot 10^{-6}} = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ г-ион/л};$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{соли}} = 0,1 \text{ г-ион/л};$$

$$[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-1} \cdot 1,7 \cdot 10^{-17} = 1,7 \cdot 10^{-18} > 3,2 \cdot 10^{-19}.$$

Следовательно, в этих условиях осадок не образуется.

1.2.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Определить растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и концентрацию ионов железа (г/л) в насыщенном растворе, если $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
2. Определить $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$, если его растворимость 0,00069 г/л.
3. Определить, во сколько раз уменьшится растворимость CaCO_3 , равная в чистом растворе 0,00069 г/л, если к 0,5 л этого раствора добавить 10,6 г кальцинированной соды. $\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.
4. Выпадет ли осадок PbCl_2 при смешивании 0,05 Н раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с равным объёмом 0,05 Н раствора HCl . $\text{PP}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$?
5. Вычислить, образуется ли осадок при смешивании равных объёмов 0,001 М растворов SrCl_2 и K_2SO_4 . $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
6. Выпадет ли осадок при смешивании равных объёмов 0,001 М растворов BaCl_2 и K_2SO_4 ? $\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$?
7. Концентрация ионов S^{2-} в водном растворе сероводорода равна $1,2 \cdot 10^{-13}$ г-ион/л. Определить, выпадет ли в этом растворе осадок PbS в насыщенном растворе PbCl_2 . $\text{PP}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\text{PP}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.
8. Выпадет ли осадок PbSO_4 , если смешать равные объёмы 10^{-4} М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 10^{-3} М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$? $\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$?

9. При каком pH начинает осаждаться и при каком pH достигается полнота осаждения $Al(OH)_3$, если $PR_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а начальная концентрация соли алюминия – 0,1 М?

10. Определить количество граммов золота в насыщенном растворе $Au(OH)_3$. $PR_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.

1.3. Гравиметрический (весовой) метод анализа

Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определённого состава. Гравиметрия включает две группы методов: 1) методы отгонки; 2) методы осаждения.

Методы отгонки делятся на прямые и косвенные. Алгоритм проведения анализа: точную навеску анализируемого образца обрабатывают таким образом, чтобы из неё выделился в газообразном виде определяемый компонент. Далее выделившийся компонент поглощают и по привесу поглотителя определяют количество анализируемого компонента (прямой метод) или по убыли массы навески анализируемого образца рассчитывают содержание летучей составляющей (косвенный метод).

В методах осаждения навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо малорастворимого соединения (осаждаемая форма). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают или высушивают (перевод осадка в гравиметрическую форму) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нём определяемого элемента и выражают содержание этого элемента, чаще всего, в процентах от навески.

Из всех перечисленных операций наиболее важна операция осаждения. Для осаждения рекомендуют брать полуторный избыток осадителя и создавать условия, при которых достигается полнота осаждения – остаточное количество определяемого компонента в растворе не должно превышать 10^{-6} моль/л или 10^{-4} г/л - предел чувствительности обычных аналитических весов. Желательно, чтобы осадитель был летучим и специфичным для определяемого элемента.

Требования к осаждаемой форме

Осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью, необходимой для достижения полного осаждения определяемого элемента.

Желательно, чтобы структура осадка давала возможность с достаточной скоростью вести фильтрование и отмывание от примесей. Этому требованию отвечают крупнокристаллические осадки.

Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко превращалась в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме

Важнейшее требование, предъявляемое к гравиметрической форме, является точное соответствие её состава известной химической формуле.

Следующее требование – достаточная химическая устойчивость гравиметрической формы к окружающей среде. То есть во время подготовки к взвешиванию и в процессе взвешивания гравиметрическая форма должна сохранять свой химический состав.

Желательно, чтобы содержание определяемого элемента в гравиметрической форме было как можно меньшим, так как погрешности анализа при этом меньше скажутся на окончательном результате анализа. Количественной характеристикой является фактор пересчета или аналитический множитель

$$F = \frac{M_{\text{опр.}}}{M_{\text{г.ф.}}}, \quad (1.20)$$

где $M_{\text{опр.}}$ – молярная (атомная) масса определяемого компонента; $M_{\text{г.ф.}}$ – молярная масса гравиметрической формы.

При вычислении фактора пересчета необходимо:

- а) величину молекулярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) разделить на величину молекулярной массы гравиметрической формы;
- б) молекулярные (атомные) массы брать с такими коэффициентами, чтобы они были эквивалентны друг другу, то есть, чтобы в них содержалось одинаковое количество атомов соответствующего элемента.

Важным параметром является величина навески анализируемого вещества. Её масса зависит от метода анализа и характера осадка. Если осадок объёмный, аморфный, то масса навески должна быть в пределах 0,1 – 0,3 г; если осадок кристаллический, то масса навески лежит в пределах 0,5 г. Оптимальную навеску легко рассчитать, используя формулы

$$m_{\text{нав.кр.}} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{w, \%}; \quad m_{\text{нав.ам.}} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{w, \%}, \quad (1.21)$$

где $m_{\text{нав.кр.}}$, $m_{\text{нав.ам.}}$ - масса навески анализируемого образца для кристаллической и аморфной гравиметрической форм, соответственно. F - фактор пересчета для соответствующих гравиметрической и аналитической форм; $w, \%$ - предполагаемая или известная массовая доля в процентах анализируемого вещества в образце.

Содержание определяемого элемента в анализируемой пробе рассчитываем по уравнениям

$$m, \text{г} = F \cdot m_{\text{нав.}}; \quad (1.22)$$

$$w, \% = \frac{m_{\text{в.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}}, \quad (1.23)$$

где $m_{\text{г.ф.}}$ - масса гравиметрической формы, г; $m, \text{г}$ - масса анализируемого вещества в образце, г; $m_{\text{нав.}}$ - масса навески, г; F - фактор пересчета.

Гравиметрический анализ характеризуется высокой точностью 0,01-0,1 % и используется в качестве арбитражных и маркировочных методов.

1.3.1. Решение типовых задач

Задача 1. Определить факторы пересчета для определения а) Mg в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; б) Fe_3O_4 в виде Fe_2O_3 ; в) S в BaSO_4 ; г) KAlSi_3O_8 в SiO_2 .

Решение.

Определяем фактор пересчета по уравнению (1.20):

$$\text{а) } F = \frac{2 \cdot A_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2162;$$

$$\text{б) } F = \frac{2 \cdot M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3 \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

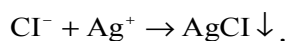
$$\text{в) } F = \frac{A_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

$$\text{г) } F = \frac{M_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}}{3 \cdot M_{\text{SiO}_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Определить содержание хлорид-иона в образце, если из навески массой 1,0000 г получено 0,2040 г гравиметрической формы AgCl .

Решение.

Наиболее распространенный метод определения содержания хлорид-иона – осаждение в виде хлорида серебра



Перевод осажденной формы в гравиметрическую в этом методе заключается в высушивании осадка: $\text{AgCl}_{\text{ос.ф.}} \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{AgCl}_{\text{г.ф.}}$.

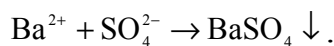
Содержание хлорид ионов определяем по уравнению $F = \frac{A_{\text{Cl}^-}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{35,5}{143} = 0,2482$,

$$w, \%_{\text{Cl}^-} = \frac{m_{\text{г.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \frac{0,2040 \cdot 0,2482 \cdot 100}{1,0000} = 5,06 \text{ \%}.$$

Задача 3. Определить объём 0,5М раствора серной кислоты ($\rho = 1,025$ г/мл), необходимый для количественного осаждения бария из навески 0,5 г, содержащей $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение.

В основе определения бария лежит реакция осаждения



$$M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}.$$

По уравнению реакции на 1 г-моль соли бария требуется 1 г-моль серной кислоты, составим пропорцию и определим массу H_2SO_4 .

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{нав.}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2 \text{ г}.$$

С учетом полуторного избытка осадителя для достижения оптимальных условий осаждения потребуется $1,5 \cdot 0,2 = 0,3 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Требуемый для осаждения объём данной концентрации раствора кислоты рассчитываем по уравнению

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1 \text{ мл}.$$

1.4. Титриметрический (объёмный) метод анализа

Титриметрический (объёмный) анализ в отношении скорости выполнения даёт огромное преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Вместо взвешивания продукта реакции при титриметрии измеряют объём затрачиваемого на её проведение раствора реагента, концентрация которого всегда точно известна. Поэтому количественное определение содержания вещества осуществляется путем точного измерения объёмов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию.

Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе

Существенная особенность титриметрического анализа состоит в том, что при титровании употребляют не избыток реагента, а его количество, точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества (закон эквивалентов).

Поэтому при титровании необходимо точно установить момент эквивалентности, то есть определить точку эквивалентности. Следовательно, реакция, применяемая в объёмном анализе, должна иметь индикатор или индикаторный метод, позволяющий зафиксировать окончание титрования при эквивалентности реагирующих веществ.

Вторым необходимым условием является количественное течение реакции до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции.

В титриметрии можно применять только те реакции, которые протекают с достаточной скоростью. Точно зафиксировать точку эквивалентности для медленно протекающей реакции практически невозможно.

Необходимо, чтобы прибавляемый титрованный раствор реактива расходовался исключительно на реакцию с определяемым веществом, то есть при титровании не должны протекать побочные реакции.

Классификация методов титриметрического анализа

Метод титриметрии характеризуют по химической реакции, лежащей в основе определения веществ, и по способу титрования.

В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на метод кислотно-основного титрования (нейтрализации), метод осаждения и комплексообразования, метод окисления-восстановления.

По способу титрования различают следующие методы:

1. Метод прямого титрования. Определяемый ион титруют раствором реагента или наоборот.

2. Метод замещения. В случае трудности с фиксацией точки эквивалентности при прямом титровании, определяемый ион замещают строго эквивалентным количеством иона, титрующегося прямым титрованием без трудностей.

3. Метод обратного титрования (титрование по остатку). Используется в случае отсутствия подходящего индикатора для фиксации точки эквивалентности при прямом титровании, или когда прямая реакция протекает медленно.

Каким бы методом не проводилось титрование, всегда требуется соблюдение условий:

- а) точное измерение объемов одного или обоих реагирующих растворов;
- б) наличие титрованного раствора, при помощи которого проводят титрование до достижения точки эквивалентности;
- в) вычисление результатов анализа.

Важная величина в расчетах \mathcal{E} - молярная масса эквивалента вещества.

Для определения молярной массы эквивалента кислоты: $\mathcal{E}_k = \frac{M_k}{n}$, где M_k - молярная масса кислоты, г/моль; n - число ионов водорода кислоты, замещающихся на ионы металла или её основность.

Для определения молярной массы эквивалента основания: $\mathcal{E}_{осн} = \frac{M_{осн}}{n}$, где $M_{осн}$ - молярная масса основания, г/моль; n - число гидроксильных групп основания или его кислотность.

Для определения молярной массы эквивалента соли: $\mathcal{E}_c = \frac{M_c}{n_{Me} \cdot Z}$, где M_c - молярная масса соли, г/моль; n - число ионов металла в молекуле соли; Z - валентность металла.

Для окислительно-восстановительных реакций: $\mathcal{E} = \frac{M}{n_{\mathcal{E}}}$, где M - молярная масса вещества, г/моль; n - число электронов вещества, участвующих в окислительно-восстановительном взаимодействии.

Таблица 1.1

Формулы расчета результатов количественных определений в титриметрии

Метод расчета	Способ титрования	
	прямое $A + B \rightarrow C$	обратное (по остатку) $A + B_1 \rightarrow C + B_1; B_1 + B \rightarrow C$
1. $C_{H,B}$	$m_A = \frac{C_{H,B} \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_K}{1000 \cdot V_a}$;	$m_A = \frac{[C_{H,B_1} \cdot V_{B_1} - C_{H,B} \cdot V_B] \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_K}{1000 \cdot V_a}$;
2. T_B	$m_A = \frac{T_B \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_K}{\mathcal{E}_B \cdot V_a}$;	$m_A = \left[\frac{T_{B_1} \cdot V_{B_1}}{\mathcal{E}_{B_1}} - \frac{T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B} \right] \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a}$;
3. $T_{B/A}$	$m_A = T_{B/A} \cdot V_B \cdot \frac{V_K}{V_a}$;	$m_A = \left[\frac{T_{B_1} \cdot V_{B_1}}{\mathcal{E}_{B_1}} - \frac{T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B} \right] \cdot \frac{V_K}{V_a}$

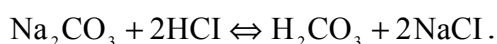
где $C_{H,B}$ - нормальная концентрация титранта, моль – экв/л; C_{H,B_1} - концентрация добавляемого с избытком реагента при обратном титровании, моль – экв/л; $V_B; V_{B_1}$ - объёмы титранта и реагента, соответственно, мл; \mathcal{E}_A - молярная масса эквивалента определяемого вещества ($\mathcal{E}_A = M_A / Z$, где M_A - молярная масса вещества A ; Z - число эквивалентов), г/моль-экв; V_K - объём мерной колбы, мл; V_a - объём раствора, взятый на титрование, аликвота, мл; $m_{нав.}$ - навеска образца, взятого для анализа, г; $T_{B/A}$ - титр титранта по определяемому веществу, г/мл; $T_{B_1/A}$ - титр реагента по вспомогательному веществу, г/мл.

1.4.1. Решение типовых задач

Задача 1. Для установления концентрации раствора HCl взята навеска 5,206 г безводной соды. Навеска растворена в воде и объём раствора доведен до 500 мл. На титрование 25 мл полученного раствора требуется 26,2 мл раствора кислоты. Вычислить нормальную концентрацию и титр соляной кислоты, а так же титр раствора соляной кислоты по $NaOH$.

Решение.

В системе протекает реакция



Определим молярную массу эквивалента соды

$$\mathcal{E}_c = \frac{M_c}{n_{Me} \cdot Z} = \frac{23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3}{2 \cdot 1} = 52,997 \text{ г/моль-экв.}$$

Нормальная концентрация кислоты определяется по уравнению

$$C_{H,HCl} = \frac{m_{нав.} \cdot V_a \cdot 1000}{V_K \cdot V_{HCl} \cdot \mathcal{E}_c} = \frac{5,206 \cdot 25 \cdot 1000}{500 \cdot 52,997 \cdot 26,2} = 0,1876 \text{ моль-экв/л.}$$

$$\text{Титр соляной кислоты } T_{HCl} = \frac{C_{H,HCl} \cdot \mathcal{E}_{HCl}}{1000} = \frac{0,1876 \cdot 36,5}{1000} = 0,006841 \text{ г/мл,}$$

$$\text{где } \mathcal{E}_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{n} = \frac{1 + 35,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-экв.}$$

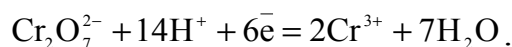
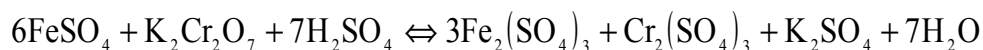
Титр соляной кислоты по гидроксиду натрия равен

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{C_{H,HCl} \cdot \mathcal{E}_{NaOH}}{1000} = \frac{0,1876 \cdot 40}{1000} = 0,007504 \text{ г/мл.}$$

Задача 2. Навеску руды массой 0,5124 г растворили в соответствующем растворителе. На титрование ионов Fe^{2+} было затрачено 21,3 мл 0,1052 Н раствора $K_2Cr_2O_7$. Определить процентное содержание железа в растворе.

Решение.

При титровании анализируемого раствора $K_2Cr_2O_7$ протекает реакция



Содержание железа в растворе определим по уравнению

$$w_{Fe}, \% = \frac{C_{H,K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot \mathcal{E}_{Fe} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}.$$

Молярная масса эквивалента железа равна

$$\mathcal{E}_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-экв.}$$

Тогда

$$w_{Fe}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5 \text{ \%}.$$

Задача 3. Навеску руды массой 1,5243 г растворили в мерной колбе объёмом 500 мл. На титрование 10 мл раствора было затрачено 17,3 мл 0,01 Н раствора $K_2Cr_2O_7$. Определить процентное содержание Fe в руде.

Решение.

При использовании метода аликвотирования содержание железа в процентах рассчитывается по уравнению

$$w_{Fe}, \% = \frac{C_{H,K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot \mathcal{E}_{Fe} \cdot V_K \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.} \cdot V_a}.$$

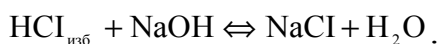
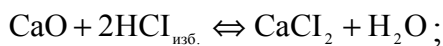
$$\mathcal{E}_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-экв.}$$

$$w_{Fe}, \% = \frac{0,01 \cdot 17,3 \cdot 56 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot 1,5243 \cdot 10} = 31,78 \text{ \%}.$$

Задача 4. Для определения содержания кальция навеску шлака массой 0,5215 г растворили в 50 мл 0,1018 Н раствора HCl. После окончания реакции избыток HCl оттитровали 23,7 мл 0,1037 Н раствором NaOH. Определить содержание кальция в шлаке в процентах.

Решение.

В ходе анализа (метод обратного титрования) в растворе протекают реакции



При использовании метода обратного титрования содержание кальция в процентах определяется по уравнению

$$w_{\text{Ca}}, \% = \frac{(C_{\text{HCl, изб}} \cdot V_{\text{HCl, изб}} - C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot \Xi_{\text{Ca}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}};$$

$$w_{\text{Ca}}, \% = \frac{(0,1018 \cdot 50 - 0,1037 \cdot 23,7) \cdot 20 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5215} = 10,1\%.$$

$$\Xi_{\text{Ca}} = \frac{M_{\text{Ca}}}{n} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль-экв.}$$

1.4.2. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1 л раствора, если при действии на 50 мл BaCl_2 её раствором получено 0,2126 г BaSO_4 ?
2. Для установления титра раствора H_2SO_4 , полученного разбавлением концентрированной кислоты, 25 мл раствора Na_2CO_3 с титром 0,0053 г/мл оттитровали 24,4 мл раствора серной кислоты. Зная, что реакция идет по уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, вычислить титр раствора H_2SO_4 .
3. Определить процентное содержание $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в техническом препарате сульфата магния, если из навески 0,4285 г его получено 0,1920 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
4. Определить содержание KCl в граммах в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл этого раствора затрачено 34 мл 0,1050 Н раствора AgNO_3 .
5. Определить нормальность и титр раствора KOH , если на титрование навески 0,1495 г $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,20 мл раствора щелочи.
6. Определить процентное содержание $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в препарате щавелевой кислоты, если на титрование навески 0,1500 г, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,50 мл 0,0900 Н раствора KOH .
7. Из навески бронзы массой 0,4867 г получено 0,2706 г SnO_2 . Определить массовую долю олова в сплаве.
8. К навеске массой 0,1508 г бихромата калия добавили избыток KJ и соляную кислоту. На титрование выделившегося йода пошло 22,55 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить молярную концентрацию тиосульфата и его титр по йоду.

9. Какую навеску вещества, содержащего железо, нужно взять, чтобы процентное содержание железа в нем можно было найти простым умножением массы прокаленного осадка Fe_2O_3 на 100?
10. Чему равен титр раствора HCl , если при добавлении к 25 мл HCl избытка раствора AgNO_3 получено 0,3108 г AgCl ?

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа относятся к большой группе физико-химических методов анализа. По сравнению с классическими (химическими) методами имеют ряд преимуществ:

- более высокая чувствительность, возможно определение веществ с концентрацией до 10^{-8} моль/л;
- более высокая избирательность, иногда приближающаяся к селективности;
- отсутствие субъективной ошибки экспериментатора;
- возможность титрования окрашенных и мутных растворов;
- возможность осуществления последовательного определения нескольких элементов из одной пробы (аликвоты) за одну операцию, если их потенциалы отличаются друг от друга на 0,2 - 0,3 В;
- экспрессность;
- возможность автоматизации анализа.

В зависимости от физических свойств, которые используются в анализе, электрохимические методы разделяются на несколько групп:

- методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока ($I=0$) – потенциометрия;
- методы, основанные на прохождении электродных реакций под током ($I \neq 0$) - электрогравиметрия, полярография, амперометрия;
- методы без протекания электродных реакций - кондуктометрия.

Во всех этих методах концентрацию исследуемого раствора или массу вещества определяют прямым или побочным (непрямым) методом.

В прямом методе измеряют аналитический (физический) сигнал и рассчитывают количество вещества – потенциометрия, полярография.

В побочном методе раствор с определяемым компонентом титруют реагентом точно известной концентрации, строят кривую титрования, по которой определяют конечную точку титрования (к.т.т.) и рассчитывают содержание анализируемого компонента.

2.1. Потенциометрический анализ

Различают два метода потенциометрии: прямая потенциметрия и потенциометрическое титрование.

Прямая потенциметрия основывается на измерении электродного потенциала Φ и нахождении по уравнению Нернста концентрации потенциалопределяющего иона в растворе.

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{в}}}, \quad (2.1)$$

где φ° – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – температура, К; n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции; $a_{\text{ок}}$, $a_{\text{в}}$ – активности окисленной и восстановленной формы вещества.

Потенциометрическое титрование заключается в измерении потенциала потенциалопределяющего иона в растворе в результате титрования с целью нахождения конечной точки титрования (к.т.т.). Конечную точку титрования находят графически по кривым титрования, построенным в координатах $\Phi - V$, $\Delta\Phi - V$, $\Delta^2\Phi - V$.

При потенциометрическом титровании можно обойтись и без построения кривых титрования, зафиксировав точку конца титрования с помощью гальванометра и замерив объём титрованного раствора. Затем по объёму израсходованного титранта рассчитывают содержание определяемого компонента. Этот метод называется некомпенсационным потенциометрическим титрованием.

При проведении анализа в раствор электролита погружают два электрода – индикаторный и электрод сравнения. Индикаторный электрод – это электрод, потенциал которого быстро и точно реагирует на изменение концентрации определяемого компонента в процессе титрования. Электрод сравнения – это электрод, потенциал которого остается постоянным в процессе титрования. Выбор индикаторного электрода зависит от типа реакции, а выбор электрода сравнения от типа реакции не зависит. В качестве электродов сравнения

используют электроды второго рода: насыщенный каломельный электрод $\varphi_{н.к.э.} = 0,250$ В; хлорсеребряный электрод - $\varphi_{х.с.} = 0,220$ В или нормальный водородный электрод - $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0,0$ В.

2.2. Электрогравиметрический анализ

В электрогравиметрии анализируемый раствор подвергают электролизу и по увеличению массы электродов определяют количество анализируемого вещества.

В основе электрогравиметрического анализа лежит закон Фарадея:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (2.2)$$

где m – масса выделенного на электроде вещества, г; M – молекулярная масса выделившегося на электроде вещества, г/моль; $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества, Кл; I – сила тока, А; τ – время электролиза, с; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль – экв.

Электрохимический эквивалент определяется по уравнению

$$\Theta = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (2.3)$$

Он показывает количество вещества, которое выделится на электродах при прохождении через раствор 1 кулона электричества.

Напряжение разложения электролиза

$$E_{вн} = \varphi_a - \varphi_k + IR = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k) + IR, \quad (2.4)$$

где $E_{вн}$ – электродвижущая сила внешнего источника тока, В; $\varphi_a - \varphi_k$ – Э.Д.С. гальванического элемента, возникающего при электролизе, как разница потенциалов анода и катода, В; η_a, η_k – анодная и катодная поляризация, соответственно; I – сила тока электролиза, А; R – сопротивление электролита, Ом.

2.3. Полярографический анализ

В полярографическом и амперометрическом анализе исследуемый раствор подвергают микроэлектролизу. В полярографии определяемый компонент должен быть электроактивным. В амперометрии электроактивными могут быть как определяемый элемент, так и титрант или продукты их взаимодействия.

В основе этих методов лежит получение и изучение вольт-амперных кривых (полярограмм), получаемых при электровосстановлении или электроокислении анализируемого вещества на поверхности электрода. Между концентрацией анализируемого вещества в растворе и предельным диффузионным током полярограммы на ртутном электроде существует пропорциональная зависимость, описываемая уравнением Ильковича

$$I = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, \quad (2.5)$$

где I — предельный диффузионный ток, мкА; D — коэффициент диффузии электроактивного иона, см²/с; n — число электронов, участвующих в электродном процессе; m и τ — характеристика капилляра, из которого вытекает ртуть (m — масса ртути в Мг, вытекающая в 1 с; τ — время истечения капли ртути, с); C — концентрация определяемого вещества, моль/л.

В полярографии используют линейную зависимость предельного диффузионного тока от концентрации

$$I = k \cdot C, \quad (2.6)$$

где $k = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$.

Для количественных расчетов содержания вещества в анализируемом растворе используют несколько методов: расчет по уравнению Ильковича, метод стандартных растворов, метод градуировочного графика, метод добавок.

В методе стандартных растворов используют уравнение

$$C_x = \frac{C_c \cdot h_x}{h_c}, \quad (2.7)$$

где C_x, C_c — концентрация анализируемого и стандартного растворов соответственно, моль/л; h_x, h_{x+c} — высота полярографической волны анализируемого и стандартного растворов, соответственно, мкА или мм.

В методе добавок расчет проводят по уравнению

$$C_x = \frac{C_c \cdot V_c \cdot h_x}{(h_{x+c} - h_x) V_x} \quad \text{или} \quad m_x = \frac{C_c \cdot V_c \cdot h_x}{h_{x+c} - h_x}, \quad (2.8)$$

где V_x, V_c — объём анализируемого раствора и стандартного раствора-добавки, соответственно мл; h_x, h_{x+c} — высота полярографической волны анализируемого раствора и этого же раствора с добавкой стандарта, мкА или мм, m_x — масса анализируемого вещества, г.

Метод градуировочного графика основан на определении содержания вещества по градуировочному графику, представляющему зависимость: высота

полярографической волны (h) – концентрация раствора (C), построенного с помощью ряда стандартных растворов с точно известными концентрациями анализируемого вещества.

Еще очень важной характеристикой полярографической волны является потенциал полуволны, который определяется по графику $\varphi = f(C)$ или

$$\lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I} = f(\varphi).$$

Амперометрическое титрование является разновидностью классической полярографии, где конечная точка титрования определяется по зависимости $I - V_{\text{титранта}}$ - в точке пересечения двух участков кривой амперометрического титрования.

2.4. Решение типовых задач

Задача 1. В раствор H_3BO_3 погружены два электрода: индикаторный – водородный и электрод сравнения – каломельный. Электродвижущая сила (E) гальванического элемента при температуре 25°C равна $0,594\text{В}$. Рассчитать pH данного раствора.

Решение.

$$E = \varphi_{\text{н.к.э.}} - \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2} = 0,594 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{н.к.э.}} - E = 0,250 - 0,594 = -0,344 \text{ В}.$$

По уравнению Нернста
$$\varphi = \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2.$$

Зная, что $\varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0\text{В}$, а $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, получим уравнение

$$\varphi = + \frac{0,059 \cdot 2}{2} \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}.$$

Отсюда
$$\text{pH} = \frac{-0,344}{-0,059} = 5,93.$$

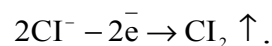
Задача 2. Через раствор CoCl_2 проходил ток $2,5 \text{ А}$ в течение 40 мин . Указать, какие вещества выделятся на катоде и аноде в процессе электролиза. Сколько граммов твердого и миллилитров газообразного веществ выделилось на катоде и аноде при нормальных условиях?

Решение.

Так как электролизу подвергается электролит, диссоциирующий по схеме $\text{CoCl}_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$,

то на катоде происходит восстановление ионов кобальта
$$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} \downarrow,$$

а на аноде окисление ионов хлора



Следовательно, на катоде выделяется металлический кобальт, а на аноде - газообразный хлор.

Для расчета их количества применяем закон Фарадея (2.2)

$$m_{\text{Co}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Co}}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 1,834 \text{ г},$$

$$m_{\text{Cl}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Cl}}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 71}{2 \cdot 96500} = 2,21 \text{ г}.$$

Так как 71 г Cl_2 имеют объём 22,4 л,

то 2,21 г Cl_2 имеют объём X л.

$$x = \frac{22,4 \cdot 2,21}{71} = 0,696 \text{ л} = 696 \text{ мл}.$$

Задача 3. Навеску сплава 0,5 г растворили в 100 мл кислоты. 20 мл этого раствора после соответствующей добавки необходимых электролитов разбавили до 50 мл и сняли полярограмму, высота волны которой составила 30 мм. Затем в этот же раствор добавили 1 мл стандартного раствора, имеющего концентрацию ионов Cd^{2+} 10 мг/мл. Высота полярографической волны при этом составила $h_{\text{x+c}} = 55$ мм. Определить массовую долю кадмия в этом сплаве.

Решение.

Рассчитаем массу кадмия по уравнению (2.8)

$$m_{\text{Cd}} = \frac{C_{\text{c}} \cdot V_{\text{c}} \cdot h_{\text{x}}}{h_{\text{x+c}} - h_{\text{x}}} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 0,24 \text{ мг/мл}.$$

Масса кадмия в процентах будет равна

$$w_{\text{Cd}} = \frac{m_{\text{Cd}} \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{разб}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{нав}}} = \frac{12 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{20 \cdot 0,5} = 12 \text{ \%}.$$

Задача 4. Построить три вида кривых потенциметрического титрования и определить концентрацию CH_3COOH (г/л), если при титровании 10 мл этой кислоты 0,1 М раствором КОН получены следующие результаты

$V_{\text{KOH}}, \text{мл}$	10,00	13,00	14,00	14,5	14,9	15,00	15,10	15,5	16,00
pH	5,05	5,36	5,67	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

Для построения графика в координатах $\Delta pH - V$ и $\Delta^2 pH - V$ необходимо просчитать разницу $pH_2 - pH_1$:

ΔpH	0,31	0,31	0,52	0,73	1,9	1,77	0,7	0,29
-------------	------	------	------	------	-----	------	-----	------

$\Delta^2 \text{pH}$		0,21	0,21	0,42	1,17	− 0,13	− 1,07	− 0,41
----------------------	--	------	------	------	------	--------	--------	--------

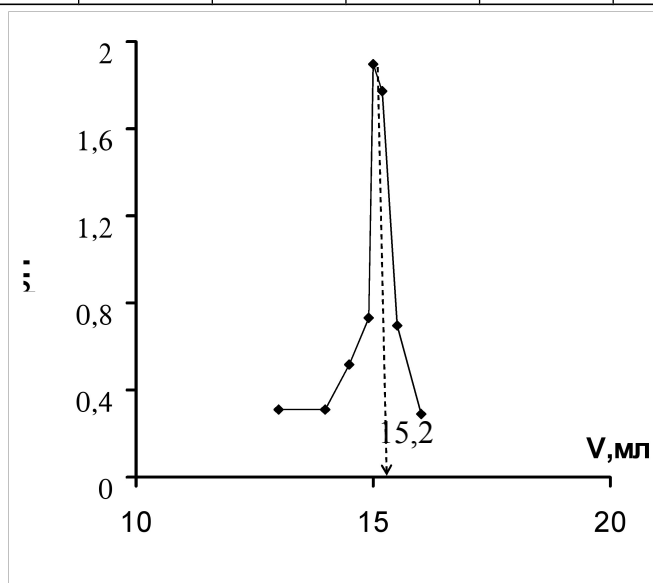


Рис. 2.2. Зависимость $\Delta^2 \text{pH} - V$ для нахождения объёма титранта в конечной точке титрования

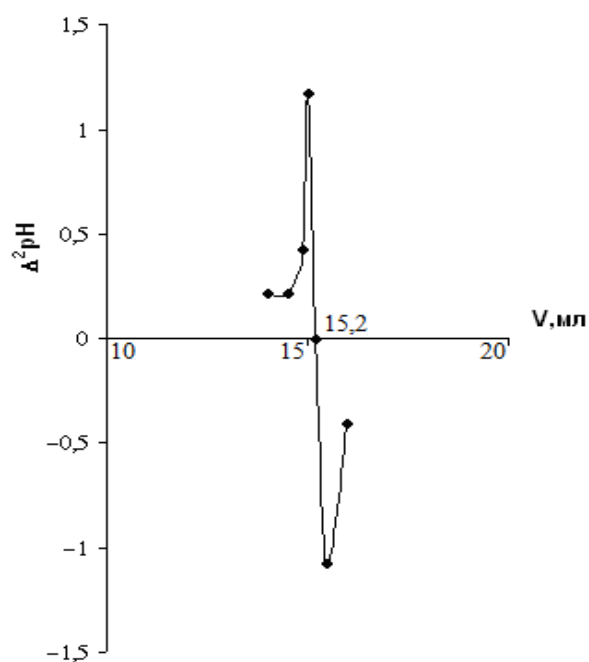


Рис. 2.3. Зависимость $\Delta^2 \text{pH} - V$ для определения объёма титранта в конечной точке титрования

Из построенных графиков видны точные результаты определения объёма титранта, пошедшего на титрование. Определив $V_T = 15,2$ мл, проводим расчет концентрации кислоты, исходя из закона эквивалентов

$$C_K \cdot V_K = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}};$$

$$C_k = \frac{C_{\text{ш}} \cdot V_{\text{ш}}}{V_k} = \frac{0,1 \cdot 15,2}{10} = 0,152 \text{ М.}$$

Массу кислоты определяем по формуле

$$m_k = C_k \cdot M_k,$$

где M_k - молярная масса уксусной кислоты, 60 г/моль.

$$m_k = 60 \cdot 0,152 = 9,120 \text{ г/л.}$$

Задача 5. Навеску иридиево-палладиевого сплава 0,1 г растворили и после соответствующей обработки разбавили до 100 мл. 5 мл этого раствора оттитровали при $\varphi = 1$ В 0,01 Н раствором тиюксина. Получены следующие результаты:

$V_T, \text{мл}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$I, \text{мкА}$	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

По полученным данным амперометрического титрования рассчитать массовую долю иридия и палладия в сплаве, зная, что вначале с реактивом взаимодействует иридий, а затем палладий.

Решение.

По полученным данным строим зависимость $I = f(V)$.

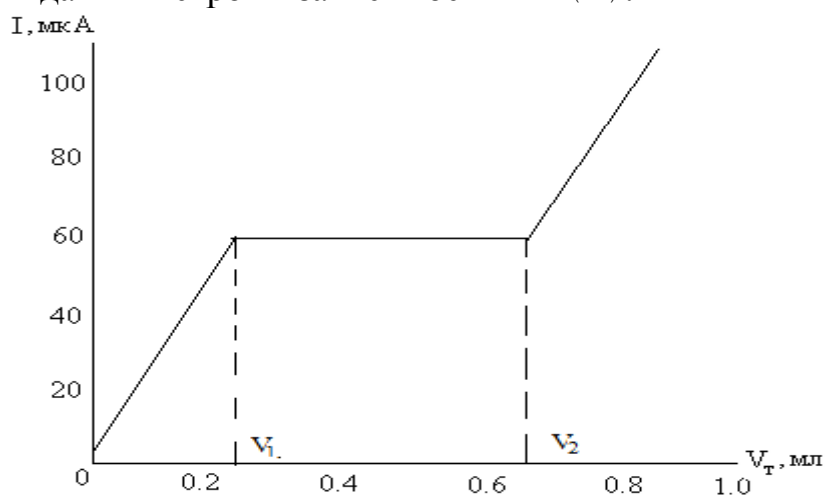


Рис 2.6. Зависимость силы тока от объема титранта при амперометрическом титровании иридиево-палладиевого раствора тиюксином

По построенной зависимости $I = f(V)$ определяем V_1 – объем, пошедший на титрование иридия, V_2 – на титрование суммы иридия и палладия. Разница $V_2 - V_1$ - объем тиюксина, затраченный на титрование палладия.

$$V_{\text{Pd}} = 0,7 - 0,23 = 0,47 \text{ мл,}$$

$$w_{\text{Ir}} = \frac{C_T \cdot V_T \cdot V_P \cdot M_{\text{Ir}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot T_{\text{нав}}} = \frac{10^{-2} \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{5 \cdot 1000 \cdot 0,1} = 8,8 \%,$$

$$w_{Pd} = \frac{C_T \cdot V_T \cdot V_P \cdot M_{Pd} \cdot 100}{V_{ал} \cdot 1000 \cdot T_{нав}} = \frac{10^{-2} \cdot 0,47 \cdot 103 \cdot 100 \cdot 100}{5 \cdot 0,1 \cdot 1000} = 9,7 \text{ \%}.$$

Задача 6. По полученным результатам полярографирования раствора галлия построить полярограмму. Определить потенциал полуволны по полярограмме и расчетно-графическим методом по зависимости $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$.

$-\varphi, \text{В}$	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$I, \text{мкА}$	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Решение. Рассчитаем величину $\lg \frac{I}{I_{np} - I}$.

$\lg \frac{I}{I_{np} - I}$	-1	-1	-0,53	-0,24	0,08	0,53	0,8
----------------------------	----	----	-------	-------	------	------	-----

Для определения потенциала полуволны строим зависимости $I = f(\varphi)$ и

$$\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi).$$

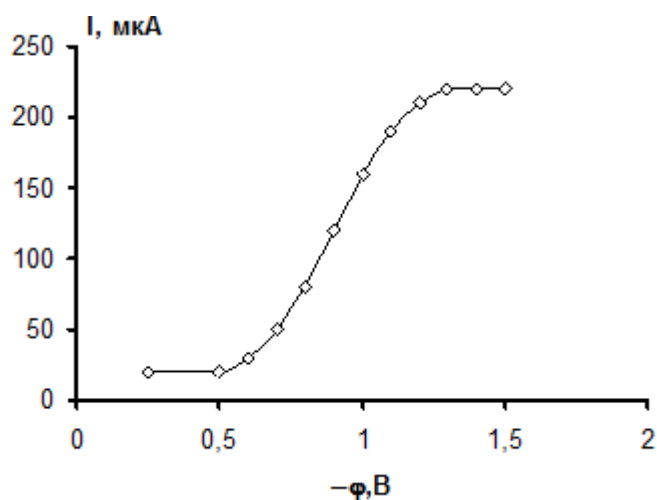


Рис. 2.4. Зависимость силы диффузионного тока от потенциала

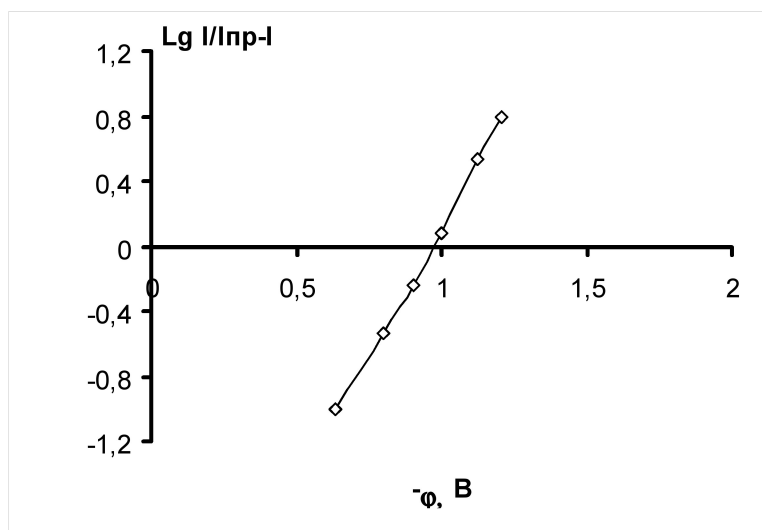


Рис. 2.5. Зависимость $\lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I}$ от потенциала

Как видно из построенных графиков, по зависимости $I = f(\phi)$ точное нахождение $\phi_{1/2}$ затруднено, зато на графике $\lg \frac{I}{I_{\text{пр}} - I} = f(\phi)$ - точка пересечения зависимости с осью абсцисс дает однозначное значение $\phi_{1/2} = -0,9\text{В}$.

2.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Гальванический элемент $\text{Co} / \text{Co}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{AgCl} / \text{Ag}$ при 25°C имеет электродвижущую силу $0,524\text{ В}$. Определить концентрацию кобальта в растворе.
2. В раствор погружены два электрода: индикаторный – серебряный и электрод сравнения – нормальный водородный. Определить ЭДС гальванического элемента, если концентрация серебра в растворе $0,1\text{ М}$.
3. При прохождении через раствор тока силой $1,5\text{ А}$ в течении 30 мин на катоде выделилось $1,071\text{ г}$ металла. Определить атомную массу металла и определить сам элемент.
4. Навеску серебряного сплава массой $2,155\text{ г}$ растворили и после соответствующей обработки довели объём раствора до 100 мл . При потенциометрическом титровании 25 мл этого раствора $0,105\text{ М}$ раствором NaCl получили следующие результаты:

$V_{\text{NaCl}}, \text{мл}$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$\phi, \text{мВ}$	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Построить кривые титрования в различных координатах и по найденному объёму NaCl определить массовую долю серебра в сплаве.

5. Навеску марганцевой руды 1 г растворили, после соответствующей обработки раствор довели до 100 мл. Затем 25 мл приготовленного раствора оттитровали раствором соли Мора с титром по марганцу 0,02564 г/мл. Построить кривые титрования в различных координатах и рассчитать массовую долю (%) марганца в руде по данным титрования:

V, мл	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0
φ, мВ	950	940	930	920	700	520	500	480

6. Определить концентрацию цинка в растворе полярографическим методом, если $m = 2$ мг/сек, $D = 0,42 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $\tau = 4,4$ сек и сила тока 10 мкА.

7. Для определения содержания свинца в цинковой руде навеску руды массой 1 г руды растворили и после соответствующей обработки объём раствора довели до 200 мл. Сняли полярограмму 20 мл этого раствора, получив высоту волны 25,0 мм. В этот же раствор добавили 5,0 мл 0,08 М раствора свинца и получили волну высотой 35 мм. Определить массовую долю (%) свинца в руде.

8. Определить массовую долю (%) свинца в руде, если после растворения навески руды массой 1 г и доведения объёма раствора до 100 мл, 10 мл этого раствора оттитровали 0,05 Н раствором сульфата натрия и получили следующие результаты:

V, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	215	163	113	60	40	39	38

9. Навеску стали массой 1,015 г растворили, после соответствующей обработки раствор довели до 100 мл. Затем 20 мл приготовленного раствора оттитровали 0,0985 раствором соли Мора. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) Mn и V в стали, зная, что первый скачок соответствует конечной точке титрования марганца, а второй – сумме Mn и V, по данным титрования:

V, мл	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0
φ, мВ	940	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300	290

10. Навеску стали 0,1 г, содержащую медь, растворили и довели объём раствора до 25 мл. Аликвоту этого раствора 5 мл, разбавив фоном до 25 мл, полярографировали, получив высоту волны 37,5 мм. Определить содержание меди в стали (%), если при полярографировании 0,5 мл стандартного раствора меди с титром 0,000064 г/мл, после разбавления фоном до 25 мл получена высота волны 30,0 мм

3. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В аналитическом контроле продукции черной металлургии наиболее широко используются оптические методы:

- фотометрия, основанная на изучении спектров поглощения вещества;
- спектральный эмиссионный анализ, основанный на изучении спектров излучения. Надо отметить, что без этого метода невозможен контроль конверторного производства стали.

3.1. Фотометрический метод анализа

Фотометрический метод анализа основан на использовании основного оптического закона Бугера-Ламберта-Бера

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (3.1)$$

где A — оптическая плотность (абсорбция) окрашенного раствора; T — пропускание; I_0, I — световой поток, падающий на раствор и прошедший через раствор, соответственно; l — толщина поглощающего слоя раствора, см; ε — молярный коэффициент абсорбции (поглощения), л/см³ · моль; C — концентрация определяемого вещества, моль/л.

Метод градуировочного графика

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера график в координатах оптическая плотность — концентрация должен быть линейен и проходить через начало координат. Градуировочный график обычно строят минимум по трем стандартным растворам. Измерив оптическую плотность анализируемого

раствора, по градуировочному графику определяют концентрацию исследуемого вещества.

Метод молярного коэффициента поглощения

Определяют абсорбцию нескольких стандартных растворов ($A_{\text{ст}}$), для каждого из них рассчитывают молярный коэффициент абсорбции (поглощения)

$\epsilon = \frac{A_{\text{ст}}}{l \cdot C_{\text{ст}}}$ и полученные значения усредняют. Затем измеряют оптическую

плотность анализируемого раствора (A_x) и рассчитывают концентрацию определяемого вещества C_x по формуле

$$C_x = \frac{A_x}{\epsilon \cdot l}. \quad (3.2)$$

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m_{x, \Gamma} = C_x \cdot M, \quad (3.3)$$

где M – молярная масса определяемого вещества г/моль.

Метод добавок

Готовят два раствора, один из аликвоты определяемого вещества, второй – из аликвоты определяемого вещества с добавкой известной концентрации стандартного раствора $C_{\text{ст}}$. В обоих растворах создают одинаковые условия и фотометрируют в одинаковых кюветах при одной и той же длине волны. Концентрацию анализируемого раствора находят по уравнению

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст}}}{A_{x+\text{ст}} - A_x}, \quad (3.4)$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ - концентрация анализируемого раствора и раствора с добавкой стандартного раствора, соответственно; A_x и $A_{x+\text{ст}}$ - оптическая плотность анализируемого раствора и анализируемого с добавкой стандартного раствора, соответственно.

3.2. Эмиссионный спектральный анализ

При возбуждении атомов элементов в искре или дуге электрического разряда электроны атомов переходят из стандартного в возбужденное

состояние. При возвращении возбужденных электронов на более низкие энергетические уровни или в основное стандартное состояние испускается соответствующее разнице энергий излучение. Частота и длина волны излучения зависит от разности энергий состояний электронов атома

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3.5)$$

где E_2 и E_1 - энергия возбужденного и менее возбужденного состояния электрона, эВ; h – постоянная Планка, $6,624 \cdot 10^{-34}$ Дж/с или $4,1354 \cdot 10^{-15}$ эВ·с;

c – скорость света, $3 \cdot 10^{10}$ см/с; λ – длина волны, нм; $\nu = \frac{c}{\lambda}$ – частота излучения, Гц.

Частота световых колебаний в Гц выражается очень большим числом. Поэтому часто применяют величину, которую называют волновым числом (w)

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}). \quad (3.6)$$

Длина волны характерной линии излучения является важной характеристикой спектра. Для определения длины волны неизвестной линии (λ_x) выбирают в спектре сравнения две резкие линии с длинами волн λ_1 и λ_2 так, чтобы анализируемая линия находилась между ними. Расстояние между линиями измеряют в миллиметрах. Искомую длину волны находят по уравнению

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{d_x}{d}, \quad (3.7)$$

где d – расстояние между λ_1 и λ_2 , мм; d_x – расстояние между λ_1 и λ_x , мм.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между интенсивностью линий каждого элемента и концентрацией его в пробе

$$I = a \cdot C^b, \quad (3.8)$$

где I – интенсивность спектральной линии; C – концентрация элемента в анализируемой пробе; a и b – постоянные, зависящие от условий спектрометрирования.

Почернение на фотопластинке, вызванное спектральной линией, выражается уравнением

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{n_0}{n}, \quad (3.9)$$

где S — плотность почернения пластинки; I_0 — интенсивность света, проходящего через не зачерненную часть фотопластинки; I — интенсивность света, проходящего через спектральную линию; n_0 и n — соответствующие показания гальванометра, связанного с фотоэлементом.

Для определения содержания элемента в анализируемой пробе наиболее часто используется метод трех эталонов градуировочного графика. Этот метод основан на том, что на одной и той же фотопластинке фотографируют спектры трех эталонов с известным содержанием определяемых элементов и спектры анализируемых образцов. Измеряют почернение выбранных линий, строят градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$, где ΔS — разность почернения спектральных линий испытуемого элемента и линии сравнения.

3.3. Решение типовых задач

Задача 1. Характерная интенсивная линия в спектре железа имеет длину волны $\lambda = 288,08$ нм. Определить частоту (ν), волновое число (w) и энергию фотона излучения E .

Решение.

Так как длина волны выражена в нм, а $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, все расчеты проводим в единых единицах измерения.

Энергию фотона рассчитаем по уравнению (3.5)

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 4,1354 \cdot 10^{-15}}{288,08} = 4,3 \text{ эВ}.$$

$$\text{Частота излучения } \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{288,08} = 1,04 \cdot 10^{15} \text{ Гц}.$$

$$\text{Волновое число } w = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{288,08 \cdot 10^{-7}} = 34712,58 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 2. Для качественного определения элемента, содержащегося в сплаве на основе железа, выбраны длины волн железа $\lambda_1 = 349,53$ нм и $\lambda_2 = 350,65$ нм. Фотометрически определено расстояние между линиями железа $d = 0,53$ мм, а между первой линией железа (λ_1) и линией определяемого элемента $d_x = 0,27$ мм. Определить длину волны определяемого элемента λ_x .

Решение.

Расчет проводим по уравнению (3.7):

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,11 \text{ нм.}$$

Задача 3. Определить процентное по массе содержание марганца в стали по следующим данным спектрального анализа:

$C_{Mn}, \%$	0,59	0,74	1,43	X
$S_{Mn}, 293,91 \text{ нм}$	0,896	1,02	1,349	1,105
$S_{Fe}, 294,44 \text{ нм}$	0,764	0,748	0,763	0,76

Решение.

Для построения калибровочного графика рассчитываем разницу почернений $\Delta S = S_{Mn} - S_{Fe}$ и логарифмируем значение концентрации марганца в стандартных образцах.

ΔS	0,132	0,272	0,586	0,345
$\lg C_{Mn}$	-0,229	-0,131	0,155	$\lg C_x$

По полученным значениям строим график в координатах $\Delta S - \lg C_{Mn}$.

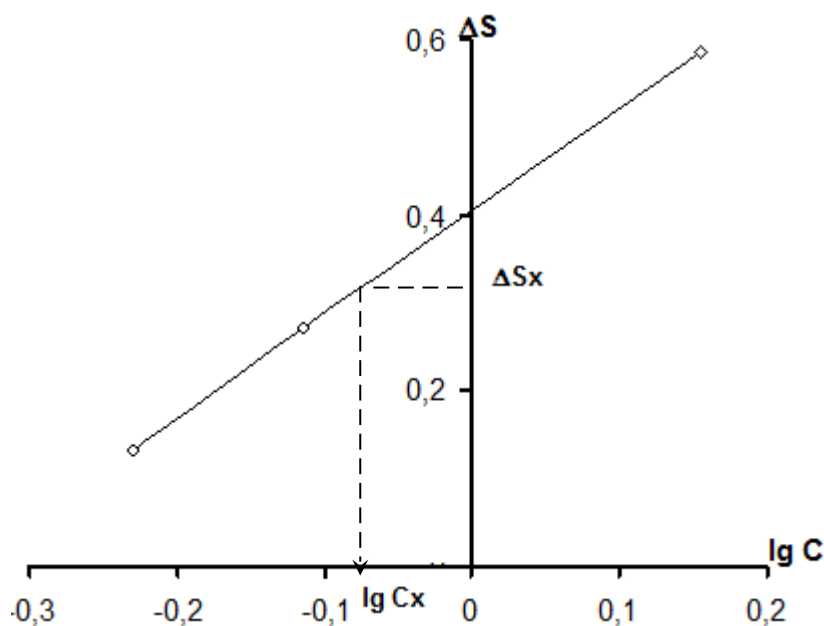


Рис. 3.1. Зависимость $\Delta S - \lg C_{Mn}$

По графику определяем значение $\lg C_x$. Для этого на оси ΔS находим значение $\Delta S_x = 0,345$ и проводим перпендикуляр до пересечения с полученной калибровочной прямой. Из найденной точки пересечения опускаем перпендикуляр на ось $\lg C_{Mn}$ и находим $\lg C_x = -0,062$, что соответствует содержанию марганца $C_{Mn} = 10^{-0,062} = 0,87 \%$.

Задача 4. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность, равную 0,9 при измерении в кювете с толщиной окрашенного слоя 5 см. Определить концентрацию вещества в исследуемом растворе, если стандартный раствор, содержащий 6 мкг/мл этого же элемента, имеет оптическую плотность 0,6 при измерении в кювете с толщиной окрашенного слоя 3 см.

Решение.

Если фотометрирование проводится в области подчиняемости основному оптическому закону (3.1), то можно составить систему уравнений

$$A_x = \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x;$$

$$A_{ст} = \varepsilon \cdot l_{ст} \cdot C_{ст},$$

где l_x и $l_{ст}$ - толщина слоя исследуемого и стандартного раствора, соответственно.

Решая эту систему относительно C_x , получим

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст} \cdot l_{ст}}{A_{ст} \cdot l_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4 \text{ мкг/мл.}$$

Задача 5. Для определения хрома в стали навеску 0,9848 г растворили, перевели в мерную колбу на 100 мл и разбавили водой до метки. В две колбы на 50 мл отобрали по 10 мл полученного раствора. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,006 г хрома. После соответствующей одинаковой обработки оба раствора фотометрировали и получили следующие величины абсорбции: $A_x = 0,3$ и $A_{x+ст} = 0,42$. Определить массовую долю (%) хрома в стали.

Решение.

Количество хрома в аликвоте определяем по уравнению (3.4)

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{x+ст} - A_x},$$

где A_x и $A_{x+ст}$ - оптическая плотность анализируемого раствора и этого же раствора с добавкой стандартного раствора; C_x и $C_{ст}$ - количество хрома в анализируемом растворе и в растворе с добавкой, г.

$$C_x = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г.}$$

Массовую долю в процентах рассчитываем по формуле

$$w_{Cr} = \frac{C_x \cdot V_p \cdot 100}{V_a \cdot m_{нав}} = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23 \text{ \%}.$$

Задача 6. Определить процентное (по массе) содержание церия в стали, если навеску стали массой 1 г растворили, перевели в колбу на 200 мл, довели общий объём раствора до метки. Затем 15мл этого раствора поместили в колбу на 50 мл, создали необходимые условия и фотометрировали, получив значение оптической плотности равное 0,6. Параллельно, создав аналогичные условия, фотометрировали ряд растворов, содержащих церий в стали, и получили следующие данные

$C_{ce}, \text{мг}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,170	0,325	0,460	0,650	0,820	0,980

Решение.

По данным оптической плотности стандартных образцов строим градуировочный график $A = f(C_{ce})$.

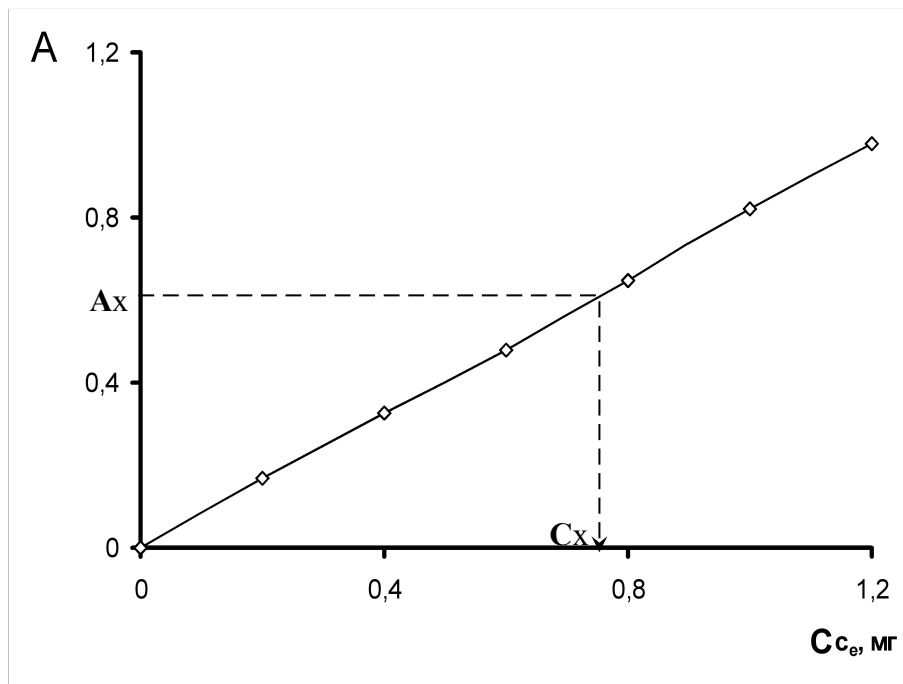


Рис 3.2. Градуировочный график зависимости $A = f(C_{ce})$

По полученному графику, зная оптическую плотность раствора анализируемой стали, находим содержание церия во взятой для анализа аликвоте, $C_{ce} = 0,760$ мг.

3.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Определить процентное по массе содержание марганца в медном сплаве по следующим данным спектрального анализа:

	I	II	III	Анализируемый образец
$C_{Mg}, \%$	0,22	0,45	0,98	X
$S_{Mg}, 516,73 \text{ нм}$	0,732	0,833	0,958	0,755
$S_{Cu}, 515,32 \text{ нм}$	0,531	0,545	0,560	0,550

2. Определить массовую долю в процентах хрома в стали, если навеску стали массой 0,25 г растворили в 100 мл. На фотометрирование отобрали 25 мл этого раствора. Фотометрирование проводили в тех же условиях, что и стандартные растворы, для которых получены следующие результаты:

C_{Cr} , мг/мл	1	2	4	8	12
A	0,100	0,210	0,430	0,810	1,200

Оптическая плотность анализируемого раствора стали равна 0,620.

3. Определить массовую долю в процентах меди в алюминии по следующим данным фотометрирования результатов спектрального анализа

Стандартный образец	I	II	III
C_{Cu} , %	0,25	0,80	1,20
S_{Cu}	0,25	0,54	0,61
S_{Al}	0,50	0,51	0,55

Анализируемый образец имеет $S_{Cu} = 0,48$, $S_{Al} = 0,52$.

3. Определить массовую долю в процентах марганца в стали, если навеску стали массой 0,5 г растворили в колбе на 100 мл. На фотометрирование отобрали 20 мл раствора. Фотометрирование анализируемого раствора проводилось в тех же условиях, что и стандартные растворы. Оптическая плотность анализируемого раствора составила 0,520.

C_{Mn} , мг/мл	1	2	5	8	12
A	0,180	0,380	0,420	0,680	0,980

4. Определить массовую долю в процентах никеля в стали, если при спектральном анализе получены следующие результаты:

Стандартный образец	I	II	III
C_{Ni} , %	1,86	3,8	10,23
S_{Ni}	0,082	0,108	0,122
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047

Анализируемый образец имеет $S_{Ni} = 0,105$, $S_{Fe} = 0,067$.

5. Оптическая плотность раствора фенилфлуороната германия с концентрацией 5 мкг Ge в 50 мл в кювете с толщиной слоя 1 см равна 0,450. Определить величину молярного коэффициента поглощения.

6. Определить массовую долю в процентах хрома в стали, если при фотометрировании получены следующие результаты:

Стандартный образец	I	II	III
$C_{Cr}, \%$	0,5	1,23	4,17
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86
S_{Fe}	0,27	0,25	0,23

Анализируемый образец имеет $S_{Cr} = 0,73$ и $S_{Fe} = 0,30$.

7. Навеску образца массой 0,15 г растворили и довели объём раствора в колбе до 100 мл. Из этого раствора в две колбы на 50 мл отобрали аликвоты по 10 мл. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,001 г осмия. После добавления необходимых реактивов и доведения объёмов до 50 мл получили следующие результаты фотометрирования: $A_x = 0,240$ и $A_{x+ст} = 0,365$. Определить массовую долю в процентах осмия в образце.

8. Определить массовую долю Мо в стали, если при фотометрировании получены следующие данные:

Стандартный образец	I	II	III
$C_{Mo}, \%$	080	1,45	2,5
S_{Fe}	0,562	0,564	0,590
S_{Mo}	0,402	0,482	0,502

Анализируемый образец имеет $S_{Mo} = 0,570$ и $S_{Fe} = 0,500$.

9. Определить содержание ванадия в стали, если навеску стали массой 0,3 г растворили в 100 мл. На фотометрирование отобрали 25 мл этого раствора. Фотометрирование проводили при тех же условиях, что и стандартные растворы, для которых получены следующие результаты:

$C_v, \text{мг/мл}$	4	8	16	32
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптическая плотность анализируемого раствора стали равна 0,748.

10. Определить содержание молибдена в стали, если навеску стали массой 0,51 г растворили в 100 мл. На фотометрирование отобрали 20мл этого раствора.

Фотометрировали в тех же условиях, что и стандартные растворы, для которых получены следующие результаты:

$C_{Mo}, \text{мг / мл}$	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптическая плотность анализируемого раствора стали равна 0,680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 578 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
3. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Металлургия, 1964. – 335 с.
4. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 266 с.
5. Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 115 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 479 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1968. – 382 с.
8. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высш. школа, 1982. – 375 с.