Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным занятиям
для студентов направления

18.03.01 «Химическая технология»

очной и заочной формы обучения

Энгельс 2025

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Методические указания
к лабораторным работам

ВВЕДЕНИЕ

Современная аналитическая химия широко использует физические и физико-химические методы анализа. К ним относятся электрохимические методы анализа, в том числе потенциометрия и потенциометрическое титрование.

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Теоретические основы потенциометрии были заложены В. Нернстом [1].

Потенциометрия широко применяется в лабораторной практике для определения концентрации ионов в растворе, точки эквивалентности в объемном анализе, в автоматических непрерывных методах контроля различных технологических процессов, а также для изучения химических реакций и для определения различных физико-химических величин. Все методы потенциометрии можно разделить на следующие группы: прямая потенциометрия , потенциометрическое титрование, определение термодинамических величин [2].

Метод, используемый для определения концентраций или активностей ионов в различных фазах с помощью ионоселективных электродов, называется прямой потенциометрией или ионометрией К ионометрии относятся pH-метрия, катионометрия и анионометрия. PH-метрия используется для определения концентраций ионов водорода в растворах. Катионометрия и анионометрия объединяют методы прямого определения концентраций или активностей ионов Na^+, K^+, Ca^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, F^-, Cl^-, Br^-, S^{2-}, ClO_4^-, NO_3^- и т.д. [3].

Потенциометрическое титрование основано на резком изменении потенциала электрода в точке эквивалентности. При потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, комплексообразования (комплексометрия), окисления - восстановления (редоксометрия), осаждения (седиметрия).

СУЩНОСТЬ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Потенциометрия основана на зависимости электродного потенциала от состава раствора. В этом методе измеряют величины потенциалов различных электродов, точнее, ЭДС различных цепей в зависимости от физических или физико-химических процессов, происходящих в растворе.

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \qquad (1)$$

где E – электродвижущая сила;

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – потенциалы электродов.

В потенциометрии определяют активность определенного типа ионов. Например, металлическая пластинка, опущенная в раствор соли данного металла, приобретает потенциал вполне определенной величины. Величина этого потенциала зависит от природы электрода и связана с активностью и концентрацией ионов уравнением Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{окисл.}}{a_{восст.}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C_{окисл.}\cdot\gamma_{окисл.}}{C_{восст.}\cdot\gamma_{восст.}}, \qquad (2)$$

где ε − потенциал электрода;

ε^0 – стандартный потенциал редокс-системы;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

F – число

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$a_{окисл.}$ и $a_{восст.}$ – активности окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $C_{окисл.}$ и $C_{восст.}$ – концентрации окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $\gamma_{окисл.}$ и $\gamma_{восст.}$ – коэффициенты активностей окисленной и восстановленной форм редокс-системы.

Если принять T=298 К (25°С) и заменить натуральный логарифм десятичным, то получим

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a_{окисл.}}{a_{восст.}} = \varepsilon^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_{окисл.}\cdot\gamma_{окисл.}}{C_{восст.}\cdot\gamma_{восст.}}, \qquad (3)$$

Прямо измерить величину потенциала невозможно. Ее определение основано на сравнении величины потенциала одного электрода с величиной потенциала другого электрода. Два электрода, погруженные в соответствующие растворы и соединенные проводником электрического тока, образуют гальванический элемент, напряжение которого равно алгебраической разности этих потенциалов. Методом потенциометрии можно определить не только активность ионов, присутствующих в растворе, но и общее содержание этих ионов, независимо от того, находятся ли они в свободном виде или входят в состав соответствующих соединений. В первом случае говорят об ионометрии, во втором — о потенциометрическом титровании.

ЭЛЕКТРОДЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

При измерении ЭДС абсолютные значения потенциалов этих электродов остаются неизвестными. Поэтому условно в качестве эталона выбран электрод, с потенциалом которого можно сравнить потенциалы других электродов. Таким стандартным электродом является нормальный водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль.

Однако, в потенциометрии водородный электрод используется довольно редко; более удобны в работе специальные электроды сравнения, например, каломельный.

Стандартными электродами сравнения называются электроды, которые используются при измерении электродных потенциалов в качестве их эталонов. Стандартные электроды должны удовлетворять следующим требованиям:

1) потенциалопределяющая электродная реакция должна быть термодинамически обратимой;
2) электроды должны быть мало поляризуемы, то есть не изменять потенциал при прохождении электрического тока;
3) электроды должны обладать высокой воспроизводимостью.

Второй электрод электрохимической цепи называется индикаторным или рабочим электродом. Выбор индикаторного электрода зависит от природы исследуемого раствора.

Таким образом, в потенциометрии используется пара электродов [4] (индикаторный и сравнения), составляющих гальванический элемент, ЭДС которого измеряется или контролируется в процессе определения.

ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ

Насыщенный каломельный электрод

Насыщенный каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую пастой из каломели Hg_2Cl_2 и ртути, помещенных в насыщенный раствор хлорида калия. Каломельный электрод – типичный электрод второго рода, обратимый относительно аниона.

Каломельный электрод обладает высокой воспроизводимостью и обратимостью. Насыщенный каломельный электрод представляет систему:

$$Cl^- \mid Hg_2Cl_2, Hg.$$

Электродная реакция сводится к восстановлению каломели до металлической ртути и аниона хлора:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^- .$$

Потенциал каломельного электрода обратим по отношению к ионам хлора. Применим уравнение Нернста к этой системе:

$$\varepsilon_{Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg} = \varepsilon^0_{Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg} + \frac{b}{n}\lg\frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a_{Cl^-}\cdot a_{Hg}},$$

где b=2,3RT/F; a_{Hg} = const; $a_{Hg_2Cl_2}$ = const,

Можно записать: $\varepsilon_{Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg} = 0{,}2678 - 0{,}059\lg a_{Cl^-}$. (4)

Насыщенный каломельной электрод удобен тем, что при исполь-

зовании величина диффузионного потенциала, возникающая в электрохимической ячейке на границе «насыщенный раствор KCl-данный раство» не значительна и во многих случаях ей можно пренебречь. Каломельный электрод промышленного изготовления представляет собой стеклянную трубку, заполненную ртутью и каломелью. Эта трубка закреплена в стеклянный цилиндр с раствором хлорида калия. Соединение между растворами осуществляется с помощью капиллярного отверстия или пористой перегородки.

Хлорсеребряный электрод

Хлорсеребряный электрод является электродом второго рода и служит электродом сравнения. Он получил чрезвычайно широкое применение в потенциометрии. Хлорсеребряный электрод обладает высокой воспроизводимостью, может применяться как в водных, так и неводных растворах. Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, погруженной в насыщенный раствор хлорида калия, содержащий хлорид серебра, то есть хлорсеребряный электрод представляет собой систему

$$Cl^- \mid AgCl, Ag.$$

Электродная реакция сводится к восстановлению AgCl до Ag и Cl^-:

$$AgCl + e^- = Ag + Cl^-;$$

$$\varepsilon_{Cl^-|AgCl,Ag} = \varepsilon^0_{Cl^-|AgCl,Ag} + b\lg a_{Cl^-}, \text{ при } 25^oC;$$

$$\varepsilon_{Cl^-|AgCl,Ag} = 0{,}2224 - 0{,}059\lg a_{Cl^-}. \quad (5)$$

ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Индикаторный электрод выбирают в зависимости от типа реакции. Потенциал индикаторного электрода должен устанавливаться практически мгновенно в соответствии с концентрацией определяемых ионов и не должен зависеть от присутствия других ионов.

Индикаторные электроды для метода нейтрализации

В методе нейтрализации используются электроды которые являются индикаторными по отношению к концентрации ионов водорода. Наибольшее распространение получили при определении концентрации водородных и гидроксильных ионов хингидронный, стеклянный и сурьмяный электроды.

Индикаторные электроды методов осаждения и комплексообразования

В качестве индикаторных электродов применяются в этом случае электроды второго рода: хлорсеребряный, каломельный, сернисто-серебряный, сернистортутный:

$$Cl^- | AgCl, Ag; \ Cl^- | Hg_2Cl_2, Hg; \ S^{2-}, Ag_2S | Ag; \ S^{2-}, HgS | Hg.$$

Потенциал электрода такого типа зависит от концентрации аниона в растворе, поэтому такие электроды могут быть использованы для определения концентрации анионов : Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}. В этом случае с успехом можно применить также металлические электроды: серебряный и ртутный, с помощью которых можно определить концентрацию ионов серебра и ртути в растворе.

Индикаторные электроды метода окисления – восстановления

Если мы имеем дело с окислительно-восстановительной системой, то в этом случае индикаторными электродами служат индифферентные металлы: платина, золото, палладий. Наибольшее применение в потенциометрии нашел гладкий платиновый электрод в виде проволоки. При любом окислительно-восстановительном титровании платиновый электрод принимает потенциал любой окислительно-восстановительной системы, то есть он является просто передатчиком электронов.

Стеклянный электрод

Стеклянный электрод представляет собой шарообразный или плоский сосуд, изготовленный из стеклянной пленки толщиной несколько микрон. Внутрь электрода заливают 0,1 н раствор соляной кислоты и помещают хлорсеребряный электрод. При измерениях стеклянный электрод помещают в исследуемый раствор, содержащий ионы водорода, концентрацию которых следует определить. Стеклянный электрод перед его применением специально вымачивают в слабом растворе кислоты. При этом из поверхностного слоя стекла выщелачиваются ионы щелочного металла и на поверхности образуется гелеобразная пленка из набухшего SiO_2. Такая гелеобразная пленка действует как твердый буферный раствор, содержащий постоянное количество ионов водорода, а потенциал такого стекла обратим по отношению к ионам водорода. Набухшая пленка на поверхности стекла содержит анионы кремневой кислоты, связанные со скелетом стекла, и ионы водорода. Ионов водорода очень мало, так как кремневая кислота очень слабая ($K=10^{-12}$).

Если поместить такой электрод в раствор, содержащий ионы водорода, то будет происходить обмен ионами водорода между двумя фазами - раствором и стеклом:

$$H^+ \leftrightarrow H^+_{ст} \cdot.$$

Переход иона водорода из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда, то есть в уравнении для потенциала стеклянного электрода n= 1.

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^0_{ст.} + \frac{2{,}3RT}{F}\lg\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст.}}}. \qquad (6)$$

Но фактически обмен происходит не только между ионами водорода, но и щелочного металла. При этом они частично заменяются ионами водорода, а сами переходят в раствор:

$$лл H^+ + M^+_{ст.} \leftrightarrow M^+ + H^+_{ст};.$$

$$K_{об.} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{M^+_{ст.}}}{a_{H^+_{ст.}} \cdot a_{M^+}}.$$

Величина константы обмена $K_{об.}$ зависит от сорта стекла и температуры и колеблется в пределах от 10^{-10} до 10^{-14}. Можно принять, что $a_{H^+_{ст.}} + a_{M^+_{ст.}} = a$, тогда получим:

$$K_{об.} = \frac{a_{H^+} \cdot (a - a_{M^+_{ст.}})}{a_{H^+_{ст.}} \cdot a_{M^+}}.$$

Решение этого уравнения относительно $\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст.}}}$ дает следующее:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+_{ст.}}} = \frac{a_{H^+} + K_{об.} \cdot a_{M^+}}{a}. \qquad (7)$$

Подставим выражение (7) в уравнение (6):

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^0_{ст} + \frac{2{,}3RT}{F}\lg\frac{(a_{H^+} + K_{об.} \cdot a_{M^+})}{a}.$$

Это выражение можно переписать так:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^0_{ст} + b^0\lg(a_{H^+} + K_{об.} \cdot a_{M^+}), \qquad (8)$$

где величина $-\frac{2{,}3RT}{F}\lg a$ включена в стандартный потенциал $\varepsilon^0_{ст}$. При $a_{H^+} >> K_{об.} \cdot a_{M^+}$ можно записать уравнение (8) следующим образом:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^0_{ст} + b^0\lg a_{H^+} = \varepsilon^0_{ст} - b^0 pH. \qquad (9)$$

Уравнение (9) справедливо для кислых или нейтральных растворов, поскольку в этих растворах $a_{H^+} >> K_{об.} \cdot a_{M^+}$. В щелочной среде $a_{H^+} << K_{об.} \cdot a_{M^+}$, тогда получим: $\varepsilon_{ст} = \varepsilon^{0/}_{ст} + b^0\lg a_{M^+}$, где слагаемое $-\frac{2{,}3RT}{F}\lg K_{об.}$ входит в величину $\varepsilon^{0/}_{ст}$. Если источник катионов только

раствор щелочи, то $a_{M^+} \cong a_{OH^-}$, $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_W$, $a_{OH^-} = \frac{K_W}{a_{H^+}}$.

Тогда получаем:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_{ст}^{0/} + b^0 \lg \frac{K_W}{a_{H^+}} = \varepsilon_{ст}^{0//} - b^0 \lg a_{H^+} = \varepsilon_{ст}^{0//} + b^0 pH,$$

где слагаемое $b^0 \lg K_W$ входит в величину $\varepsilon_{ст}^{0//}$.

Таким образом, и в кислой среде, и в щелочной среде, потенциал стеклянного электрода является функцией активности ионов водорода, причем в каждой области pH растворов существует свое значение стандартного потенциала стеклянного электрода $\varepsilon_{ст}^{0/}$ и $\varepsilon_{ст}^{0//}$, но наклоны прямых «ε^0 – pH » (рис.1) в кислой и щелочной среде одинаковы.

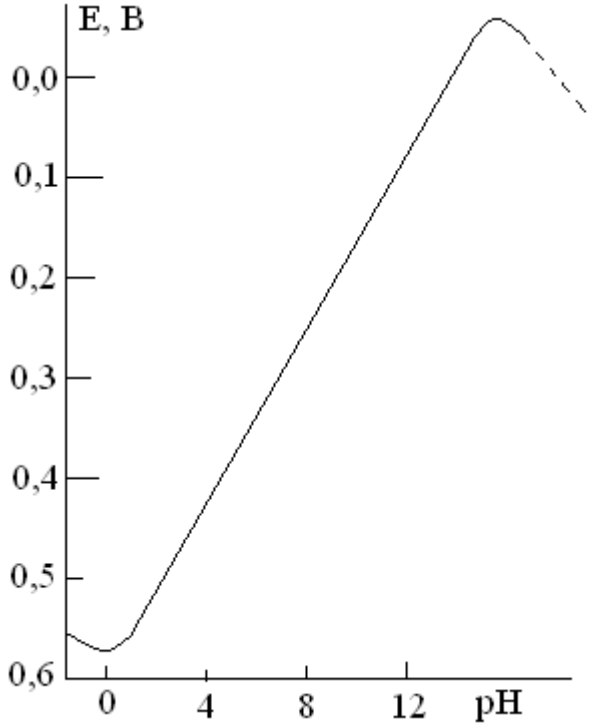

Рис.1. Завимость потенциала стеклянного электрода от pH среды

Ионоселективные электроды

Термин ионоселективные электроды применяется для обозначения таких электродов, в основе работы которых лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов, ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Известно несколько разновидностей ионоселективных электродов: стеклянные, солевые, ионитовые. По своему химическому составу

иониты– это полиэлектролиты, имеющие в своем составе полярные кислотные (катиониты) или основные (аниониты) группы (≡SiOH; -SO_3H; -NHOH и т.д.)

Различие значений химического потенциала противоионов в мембране и электролите, находящемся в соприкосновении с ее поверхностью в начальный момент их контакта, обусловливает переход ионов из раствора на поверхность ионита или в обратном направлении. Через небольшой промежуток времени после начала контакта устанавливается равновесие, характеризующееся равенством значений электрохимических потенциалов в ионите и в растворе. Скачок устанавливающегося потенциала зависит от активности противоионов в растворе в соответствии с уравнением Нернста. Если потенциал мембраны зависит от активности ионов только одного вида, то такую мембрану и соответствующий мембранный электрод называют ионоселективным по отношению к ионам данного вида [5].

Ионоселективный электрод может функционировать как электрод, обратимый по катионам щелочных металлов. Количественной мерой специфичности электрода является константа K_{HM} из уравнения ионообменной теории стеклянного электрода Б.П. Никольского:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+} + K_{HM} \cdot a_{M^+}). \qquad (10)$$

Стеклянные электроды с высокой K_{HM} (10^{-1}-10^{-3}) могут функционировать как обратимые по катионам. Стеклянные электроды, обладающие высокой селективностью по отношению к каким-либо ионам называют электродами с электродной функцией по данному виду ионов. Для электродов с нерезко выраженной специфичностью потенциал определяется уравнением:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+} + K_{HNa} \cdot a_{Na^+} + K_{HK} \cdot a_{K^+}).$$

Для потенциометрического определения активности катионов $a_{K^{n+}}$ в растворе и $pK_a = -\lg a_{K^{n+}}$; $pM_a = -\lg a_{Me^{n+}}$; $p(NH_4^+)_a = -\lg a_{(NH_4)^+}$ используют катионселективные электроды. Активность анионов $a_{A^{n-}}$ в растворе $pA_a = -\lg a_{A^{n-}}$ определяют при помощи мембранных анионоселективных электродов.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциометрическое титрование основано на резком изменении потенциала электрода в точке эквивалентности. Дня потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода и электрода сравнения, которые находятся в исследуемом

растворе. Таким образом, в потенциометрическом титровании индикатор, который применяется при обычном титровании, заменяется рабочим электродом, поскольку существует линейная зависимость между электродным потенциалом и логарифмом концентрации (активности) ионов. О процессах, происходящих в растворе, судят не по изменению цвета индикатора, а по изменению потенциала рабочего электрода.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность, чувствительность, возможность проводить определения в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные методы, а также определение нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрование мутных и окрашенных растворов. В зависимости от типа реакции методы потенциометрического титрования делятся на методы осаждения, комплексообразования, нейтрализации, окисления-восстановления [5].

При помощи потенциометрического титрования можно решать следующие задачи

1. Определить концентрации одного или нескольких веществ, присутствующих в растворе.
2. Определить кажущиеся константы диссоциаций слабых кислот и оснований.
3. Определить произведение растворимости труднорастворимых электролитов.
4. Определить константу нестойкости комплексов.
5. Определить нормальный окислительно-восстановительный потенциал.
6. Определить константу равновесия окислительно-восстановительного процесса.

При потенциометрическом титровании концентрация (активность) ионов в растворе все время изменяется, следовательно, изменяется и равновесный потенциал. Если вычислить значения равновесного потенциала электрода E_x по уравнению Нернста в зависимости от количества добавленного титранта и построить график в координатах E_x -V (где V объем добавленного титранта, мл), то получим кривую титрования с резким изменением потенциала в точке эквивалентности (рис. 2 а). Часто график строят в координатах $\Delta E/\Delta V$ – V, где ΔE изменение потенциала электрода между двумя порциями титранта, ΔV порция добавленного титранта. Точка эквивалентности определяется как максимум на кривой титрования (рис. 2 б).

Потенциометрическое титрование кислот и оснований

Рассмотрим потенциометрическое титрование на примере

титрования кислот и оснований. При титровании кислот и слабощелочных растворов на практике часто используется стеклянный электрод. Все титрования такого типа, а также определения концентрации ионов водорода исследуемых растворов проводят, применяя гальваническую ячейку вида:

$$Ag\left|AgCl,\ {}^{HCl}_{0,1н}\right|\ {}^{\text{Электродное}}_{\text{стекло}}\ \left|\ {}^{\text{Раствор}}_{a_{H^+}=x}\right|KCl,\ Hg_2Cl_2\left|Hg\right.\ .$$

стеклянный электрод — исследуемый раствор — каломельный электрод

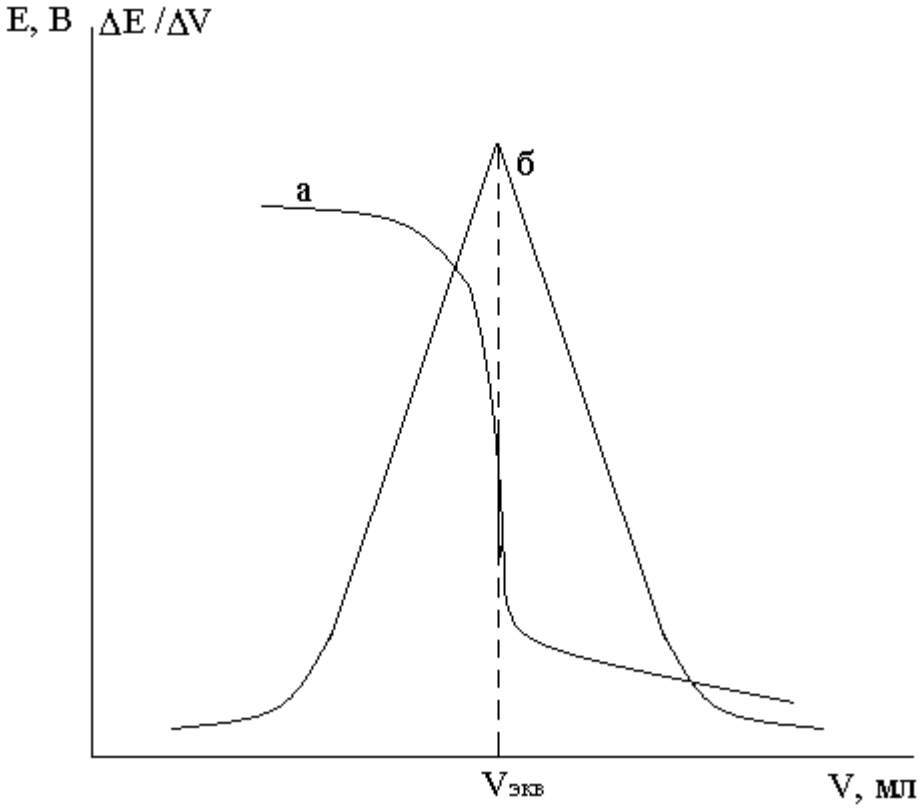

Рис 2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривая титрования.

.

Потенциометрическое титрование, основанное на реакциях нейтрализации, в широкой области значений pH проводится с помощью водородного электрода, в кислой среде можно проводить также с помощью хингидронного и сурьмяного электродов. Выбор индикаторного электрода зависит от наличия или отсутствия в растворе окислителей и восстановителей, загрязнений, а также от поставленной задачи. Стеклянный электрод имеет ряд преимуществ перед водородным и хингидронным электродами: он может работать в присутствии окислителей и восстановителей, поверхностно-активных веществ, растворенных газов, сероводорода.

Поскольку между потенциалом стеклянного электрода E и величиной pH существует линейная зависимость, строят кривые изменения

величины pH от V (объем добавленного титранта), либо зависимость E от V.Значение pH в точке эквивалентности зависит от природы соли, образующейся в процессе титрования. При титровании сильной кислоты сильным основанием pH в точке эквивалентности будет определяться ионным произведением воды, то есть будет около 7. В точке эквивалентности происходит резкое изменение pH примерно от 4 до 10. Величина скачка зависит от концентрации. С увеличением концентрации скачок возрастает. Если титруются растворы концентрацией меньше, чем 10^{-4} н, то скачок pH будет очень незначительным и точное определение затруднено.

При титровании слабой кислоты сильным основанием величина pH в точке эквивалентности будет в щелочной области, так как образующаяся соль в процессе титрования подвергается гидролизу. Значение pH в точке эквивалентности будет равно:

$$pH = 7 + 1/2\ pK_a + 1/2\ \lg C_c\ ,$$

где pK_a отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты;

C_c концентрация гидролизующейся соли.

В эквивалентной точке скачок pH небольшой. При титровании слабой кислоты сильным основанием удовлетворительные результаты можно получить, если константа диссоциации кислоты не ниже 10^{-8}. В случае титрования слабых кислот слабыми основаниями возможность определения зависит от значения констант диссоциации кислот и оснований (табл. 1).

Таблица 1

Константы диссоциации	Концентрации растворов	
	0,1н	0,01н
$K_к=K_{осн}\geq10^{-5} – 10^{-5,5}$	+	+
$K_к=K_{осн}=10^{-6} – 10^{-6,5}$	+	-
$K_к=K_{осн}\leq10^{-7}$	-	-

+ титрование возможно; - титрование не возможно.

При титровании смеси кислот удовлетворительные результаты можно получить если $K_{дисс}$ последовательно оттитрованных кислот отличаются друг от друга по крайней мере на 3-4 порядка. Кривая титрования в этом случае имеет два перегиба, причем первый отвечает нейтрализации более сильной кислоты. Аналогично при титровании многоосновных кислот перегибы соответствуют ступеням диссоциации. Однако и в этом случае соответствующие константы диссоциации по соответствующим ступеням должны отличаться на 3-4 порядка. В противном случае перегибов на кривой титрования наблюдаться не будет

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pNa В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СОЛИ

Цель работы: построение калибровочных кривых для серийного определения содержания ионов Na^+ в исследуемых объектах.

.

Теоретическая часть

В растворах сильного электролита имеет место взаимодействие между ионами, в результате которого физико-химические характеристики раствора не соответствуют истинной концентрации электролита.

Под активностью понимают мнимую концентрацию, в соответствии с которой электролит ведет себя в различных физико-химических процессах. Активность связана с концентрацией уравнением:

$$\boldsymbol{a} = f\,c, \qquad (11)$$

где C концентрация электролита, моль/л;

f коэффициент активности.

Коэффициенты активности распространенных электролитов собраны в специальные таблицы и могут быть найдены в справочной литературе. Поэтому, если известна концентрация раствора, можно рассчитать активность по формуле (11) и показатель активности электролита по формуле (12):

$$p\boldsymbol{a} = -\lg \boldsymbol{a}. \qquad (12)$$

Можно построить калибровочные графики для определения концентрации, активности и показателя активности электролита.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: pH-метр pH-340, стеклянный электрод для измерения активности ионов Na^+ ЭСNa-51-07, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, 8 мерных колб вместимостью 50 мл, пипетки вместимостью 10, 20 и 25 мл. , 1,0 М раствор NaC1.

1. Приготовление стандартных растворов NaCl .

Стандартные растворы с заданной концентрацией 1,0; 0,5; 0,25; 0,10; 0,05; 0,01; 0,005 и 0001 моль/л NaCl готовят методом последовательного разбавления исходного 1,0 М раствора NaCl. При разбавлении растворов используют формулу (13)[1]:

$$V_1C_1 = V_2C_2, \qquad (13)$$

где V_1 объем исходного раствора;

C_1 молярная концентрация исходного раствора;

V_2 объем разбавленного раствора (50 мл);

C_2 молярная концентрация разбавленного раствора.

По формуле (13) находят объем раствора, который необходимо отобрать пипеткой из неразбавленного раствора, перенести в следующую колбу и довести объем в рабочей колбе до метки дистиллированной водой. Первую колбу заполняют исходным 1,0 М раствором.

2. Измерение ЭДС гальванического элемента.

Погружают электроды в анализируемые растворы и измеряют ЭДС элемента, составленного из стеклянного ионоселективного электрода ЭСNa-51-07 и хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3. Перед началом измерений электроды промывают несколько раз дистиллированной водой. При использовании стандартных растворов измерения проводят, переходя от разбавленных к концентрированным растворам. Полученные результаты заносят в табл. 2.

Таблица 2

№ изм.	E, мВ	C, моль/л	f	$\boldsymbol{a}_{Na^+}$	p$\boldsymbol{a}_{Na}$

3. Расчет активности и показателя активности ионов Na^+ в приготовленных растворах.

По таблицам находят коэффициенты активности ионов Na^+ в растворах с концентрациями, отвечающими концентрациям, приготовленных растворов. Зная коэффициент активности, рассчитывают по формулам (12) и (13) активность и показатель активности ионов Na^+.

4. Построение калибровочных кривых.

Для построения калибровочных кривых E – f (C) концентрационный интервал 1,0 моль/л ÷ 0,001 моль/л делят на три части:

1,0 моль/л ÷ 0,1 моль/л;

0,1 моль/л ÷ 0,01 моль/л;

0,01 моль/л ÷ 0,001 моль/л

и строят три калибровочных кривых для более точной интерпретации экспериментальных данных для контрольного раствора. Затем строят общий калибровочный график в координатах E – f (p$\boldsymbol{a}_{Na}$) .

5. Контрольный анализ.

В мерную колбу на 50 мл получить у лаборанта определенный объем исследуемого раствора. Довести объем в колбе до метки дистиллированной водой и измерить ЭДС исследуемого раствора. По построенным графикам определить «С», $\boldsymbol{a}_{Na^+}$, p$\boldsymbol{a}_{Na}$ исследуемого раствора NaCl.

Контрольные вопросы

1.Принцип потенциометрического определения активности ионов.
2.Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности.

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТА В ТЕХНИЧЕСКОМ ОБРАЗЦЕ

Цель работы: построение калибровочной кривой для определения нитрата.

Теоретическая часть

Определение нитрата в технических объектах представляет собой сложную аналитическую задачу, требующую значительного количества времени. Применение ионоселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитрат четвертичного аммониевого основания, позволяет, при наличии калибровочной кривой, значительно сократить время на проведение анализа.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: pH-метр pH-340, нитратселективный пластифицированный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, магнитная мешалка, 8 мерных колб вместимостью 50 мл, пипетка вместимостью 25 мл., 0,1 М раствор нитрата калия, 1,0 М раствор сульфата калия.

1. Приготовление стандартных растворов нитрата калия.

В восемь мерных колб на 50 мл наливают по 10 мл 1,0 М раствора сульфата калия в каждую. Так как нитратселективный электрод реагирует на изменение активности ионов NO_3^- , а не концентрации, то более правильно готовить растворы с постоянной ионной силой, создаваемой 1,0 М раствором сульфата калия. Поэтому, стандартные растворы KNO_3 готовят на фоне сульфата калия. В первую колбу до метки наливают 0,1 М раствор KNO_3, затем проводят последовательное разбавление, каждый раз отбирая из предыдущей колбы в последующую по 25 мл раствора. Для вычисления концентрации раствора в каждой колбе пользуются формулой 13.

2. Измерение ЭДС гальванического элемента.

Погружают электроды в исследуемые растворы и измеряют ЭДС элемента, составленного из нитратселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3. Перед началом

измерений электроды промывают несколько раз дистиллированной водой. Измерения ЭДС стандартных растворов проводят, переходя от меньших концентраций к большим. Полученные результаты заносят в табл. 3.

Таблица 3

№ изм.	E, мВ	$E_{ср}$, мВ	C, моль/л

По полученным данным строят график в координатах E – f (-lgC).

3. Контрольный анализ.

Навеску технического образца, в котором необходимо определить содержание нитрата (≈0,1000 г), взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют ЭДС элемента в исследуемом растворе. Используя калибровочный график, определяют содержание нитрата в анализируемом растворе. Содержание нитрата X (в %) в техническом образце рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot M_{NO_3^-}}{1000 \cdot m} \cdot 100, \qquad (14)$$

где C концентрация NO_3^- , определяемая из графика, моль/л;

V вместимость мерной колбы;

M молярная масса нитрата;

m навеска технического образца, г.

Контрольные вопросы

1. Ионометрия. Ионоселективные электроды.
2. Основные положения теории сильных электролитов. Ионная сила раствора.

Лабораторная работа 3

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: определить константу диссоциации уксусной кислоты методом pH-метрии.

Теоретическая часть

Константа диссоциации кислоты в водном растворе показывает, что в состоянии равновесия произведение активностей ионов кислоты

деленное на активность недиссоциированных молекул, есть величина постоянная. Выражая активность через коэффициент активности и концентрацию получаем:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} : \frac{f_{CH_3COO^-} \cdot f_{H^+}}{f_{CH_3COOH}}. \quad (15)$$

Прологарифмируем выражение (15):

$$pK = pH - \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} - \lg \frac{f_{CH_3CJOO^-}}{f_{CH_3COOH}}. \quad (16)$$

При ионной силе J → 0 отношение коэффициентов активности $\frac{f_{CH_3CJOO^-}}{f_{CH_3COOH}} \to 1$, тогда выражение (16) принимает вид:

$$pK = \lim\left(pH - \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)_J \to 0. \quad (17)$$

Измерив pH при разных значениях ионной силы и экстраполируя полученные результаты к J=0, можно определить показатель константы диссоциации слабой кислоты.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: pH-метр pH-340, индикаторный стеклянный электрод ЭСЛ-11Г-05, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, 0,02 н раствор уксусной кислоты и 0,02 н раствор уксусно-кислого натрия, мерная колба вместимостью 100 мл, измерительная пипетка вместимостью 50 мл.

1. Приготовление раствора для измерения.

Константу диссоциации CH_3COOH можно определить, используя растворы с различным содержанием уксусной кислоты и ацетата натрия. По указанию преподавателя отмеряют определенное количество 0,02 н раствора ацетата натрия измерительной пипеткой и переносят в мерную колбу, затем объем в колбе доводят до метки 0,02 н раствором уксусной кислоты (Получают раствор А). Рассчитывают концентрацию кислоты и соли в приготовленном растворе, зная концентрацию исходных растворов, по формуле 13..

Рассчитывают $\lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ и заносят в табл. 4.

2. Измерение pH растворов с различной ионной силой.

В ячейку для измерения pH отбирают измерительной пипеткой 30 мл приготовленного раствора А и добавляют последовательно 0, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 3, 5, 7 мл раствора В. После каждого прибавления измеряют pH. Таким

образом, в измерительной ячейке будет содержаться при каждом последовательном измерении 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 13, 18, 25 мл раствора Б. Перед измерением электроды промывают несколько раз дистиллированной водой. Измерения при каждой концентрации раствора Б проводят не менее 3 раз, полученные результаты заносят в табл. 4.

3. Вычисление концентрации CH_3COONa, KCl (раствор Б), ионной силы растворов и константы диссоциации уксусной кислоты.

Ионную силу рассчитывают по формуле:

$$J = 1/2\ [CH_3COO^-] + [Na^+] + [Cl^-] + [K^+] \cong C_{KCl} + C_{CH_3COONa} \qquad (18)$$

Концентрации CH_3COONa и KCl по формулам:

$$C_{KCl} = 0{,}25 \cdot \frac{V_1}{30 + V_1}; \qquad (19)$$

$$C_{CH_3COONa} = \frac{[CH_3COONa] \cdot 30}{50 + V_1}, \qquad (20)$$

где V_1 объем добавленного раствора Б.

Полученные результаты заносят в табл. 4.

Таблица 4

V_1, Мл	pH	C_{KCl}, моль/л	C_{CH_3COONa}, моль/л	$\lg\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	J	$pH - \lg\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

Строят зависимость $pH - \lg\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ от f (J), экстраполируют ее к нулевому значению ионной силы, при которой pH раствора равен pK кислоты

Контрольные вопросы

1. Сильные электролиты. Ионная сила растворов электролитов.
2. Что такое pH ?
3. Ионные равновесия в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации.

Лабораторная работа 4.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КИСЛОТ

Цель работы: построить кривые титрования кислот (не менее трех) различной силы и основности, определить точку эквивалентности и концентрацию кислот.

Теоретическая часть

В процессе нейтрализации кислоты щелочью pH раствора изменяется вначале медленно, а затем при приближении к точке эквивалентности скачком. Точка эквивалентности может лежать в нейтральной, кислой или щелочной средах. Если в результате нейтрализации образуется соль сильной кислоты и сильного основания, среда будет нейтральной; соль слабой кислоты и сильного основания – щелочной; сильной кислоты и слабого основания – кислотной. Многоосновные кислоты имеют многоступенчатую кривую титрования, которая отвечает всем возможным переходам в растворе. При выполнении данной работы необходимо познакомиться с различными вариантами кривых титрования, различными способами нахождения точки эквивалентности и освоить методику потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: pH-метр pH-340, индикаторный стеклянный электрод ЭСЛ-11Г-05, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, 0,1 н раствор NaOH, магнитная мешалка, бюретка вместимостью 25 мл, растворы соляной, азотной, серной, фосфорной, щавелевой, янтарной, уксусной, яблочной и др. кислот с неизвестной концентрацией, пипетка вместимостью 10 мл.

1. Потенциометрическое титрование кислот**.**

Получают у преподавателя перечень кислот для анализа. Отмеряют 10 мл кислоты пипеткой и переносят в стаканчик для титрования. Электроды несколько раз промывают дистиллированной водой и погружают в исследуемый раствор, включают мешалку и замеряют начальное значение ЭДС исследуемого раствора. Затем приступают к титрованию, прибавляя из бюретки к исследуемому раствору по 0,5 мл 0,1 н раствора щелочи, тщательно перемешивают и записывают показания гальванометра в табл. 5. При приближении к точке эквивалентности, когда ЭДС начинает изменяться резко, добавляют по 0,1 мл щёлочи. Титрование проводят до установления постоянного значения ЭДС.

Таблица 5.

№ изм.	E, мВ	V_{NaOH}, мл	Δ E	Δ V	Δ E/Δ V	$C_н$

2. Построение кривых титрования

На миллиметровой бумаге строят графики в координатах E – f(V) и ΔE/ΔV – f(V) для каждой кислоты, определяют точку эквивалентности

графическим способом и по пику на дифференциальной кривой. Рассчитывают нормальность кислоты по формуле 13, титр и содержание кислоты в 1 л раствора по формулам :

$$T_K = C_K \cdot M_{э\,K}/1000; \qquad (21)$$

$$m_K = C_K \cdot M_{э\,K} \qquad (22)$$

Контрольные вопросы.

1. Сущность потенциометрического тирования.
2. Уравнение Нернста для pH-метрии.
3. Разновидности кривых титрования.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА (III)

Цель работы: методом окислительно-восстановительного потенциометрического титрования определить содержание Fe^{+2} в исследуемом растворе.

Теоретическая часть

В окислительно-восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов применяют инертные металлы, например, платину и золото. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм. Так при титровании раствора железа (II) бихроматом калия

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

концентрация ионов Fe^{2+} уменьшается, а концентрация ионов Fe^{3+} возрастает. После эквивалентной точки в растворе практически отсутствует ионы железа (II), но введенный избыток бихромата калия создает окислительно-восстановительную систему хрома $E_{Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}}$.

Потенциал в точке эквивалентности можно рассчитать по формуле:

$$E = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1E^0_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + 6E^0_{Cr_2O_7^{2-}|2Cr^{3+}}}{1+6}, \qquad (23)$$

где n_1 и n_2 число электронов, участвующих в реакции;

$E^0_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$ и $E^0_{Cr_2O_7^{2-}|2Cr^{3+}}$ стандартные окислительно-восстановительные

потенциалы взаимодействующих систем.

Экспериментальная часть

Приборы и оборудование: pH-метр pH-340, тонкослойный платиновый электрод ЭТПЛ-01М, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, магнитная мешалка, 0,05 н раствор бихромата калия, 2 н раствор серной кислоты, исследуемый раствор соли Мора с неизвестной концентрацией, пипетки вместимостью 5 мл и 15 мл.

1. Потенциометрическое титрование соли Мора бихроматом калия.

В ячейку для титрования пипеткой вносят 5 мл исследуемого раствора, добавляют 15 мл дистиллированной воды и 5 мл раствора серной кислоты, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,05 н стандартным раствором бихромата калия. Первое титрование является ориентировочным, титрант (бихромат калия) добавляют порциями по 1 мл. Титрование заканчивают, когда показания прибора перестают изменяться. Следующее титрование является точным: титрант добавляют порциями по 0,5 мл, вблизи точки эквивалентности - по 0,1 мл. Результаты первого и второго титрования заносят в табл. 6.

Таблица 6

Объем титранта V, мл	E, мВ	ΔV	ΔE	ΔE/ΔV

2. Расчет содержания Fe^{2+} в исследуемом растворе соли Мора.

По данным титрования строят кривые титрования в координатах E – V и ΔE/ΔV – V. Определяют точку эквивалентности графическим способом и по пику на дифференциальной кривой и нормальность титруемого раствора по формуле:

$$V(\text{соли Мора})C_н(\text{соли Мора}) = V(K_2Cr_2O_7) \bullet C_н(K_2Cr_2O_7). \qquad (24)$$

Рассчитывают содержание Fe^{2+} в исследуемом растворе, г/л по формуле:

$$a(Fe^{2+}) = C_н \cdot M_э(Fe^{2+}). \qquad (25)$$

и потенциал в точке эквивалентности по формуле 23.

Контрольные вопросы

1. Сущность потенциометрического титрования по методу окисления-восстановления.

2. Определение потенциала в точке эквивалентности при титровании по методу окисления-восстановления.

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТАТА ЦИНКА

Цель работы: определение содержания ацетата цинка с помощью потенциометрического титрования по методу осаждения.

Теоретическая часть

Потенциометрическое титрование по методу осаждения состоит в переводе определяемых ионов в труднорастворимое соединение. Для определения ацетата цинка используется реакция:

$$\mathbf{3Zn(CH_3COO)_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2SO_4 = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4 + 6CH_3COOH}$$

$$3Zn^{2+}+6CH_3COO^{-}+2K^{+}+ 2[Fe(CN)_6]^{4-} +6H^{+} \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 6CH_3COOH$$

При титровании с платиновым электродом потенциал индикаторного электрода определяется соотношением концентраций (активностей) ферро $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - и ферри $[Fe(CN)_6]^{2-}$ - цианид ионов. При этом концентрация феррицианид ионов зависит от произведения растворимости труднорастворимой соли

$$ПР_{Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2} = [Zn]^3 \cdot [K]^2 \cdot [Fe(CN)_6]^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-15}. \qquad (26)$$

отсюда $[Fe(CN)_6] = \sqrt{[Zn]^3 \cdot [K]^2}$,

а потенциал платинового электрода при 25°С можно определить по формуле:

$$E = E^0_{[Fe(CN)_6]^{3-}|[Fe(CN)_6]^{4-}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{\sqrt{[Zn]^3 \cdot [K]^2}}. \qquad (27)$$

Экспериментальная часть

Приборы и оборудование: pH-метр pH-340, тонкослойный платиновый электрод ЭТПЛ-01М, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, магнитная мешалка, 0,1 М раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,5 н раствор серной кислоты, 0,025 М раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, исследуемый раствор ацетата цинка с неизвестной концентрацией, пипетки вместимостью 5 мл и 25 мл.

1. Потенциометрическое титрование ацетата цинка 0,025 М раствором феррицианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

В потенциометрическую ячейку вносят 5 мл исследуемого раствора

$Zn(CH_3COOH)_2$ добавляют 25 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,1 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 10 мл 0,5 н раствора H_2SO_4. В ячейку опускают платиновый и хлорсеребряный электроды, включают мешалку и титруют 0,025 М раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Проводят пробное титрование, добавляя титрант по 0,5 мл. Затем проводят точное титрование, при котором вблизи точки эквивалентности титрант добавляют по 0,1 мл. Полученные результаты заносят в табл. 7.

Таблица 7

Объем титранта V, мл	E, мВ	ΔV	ΔE	ΔE/ΔV

2.Расчет содержания ацетата цинка в исследуемом растворе.

По данным таблицы строят графики в координатах E - V и ΔE/ΔV - V, определяют точку эквивалентности и рассчитывают нормальность исследуемого раствора $Zn(Cu_3COO)_2$ по формуле $C_м(Zn(CH_3COOH)_2)\cdot V(Zn(CH_3COOH)_2)=C_м(K_4[Fe(CN)_6])\cdot V(K_4[Fe(CN_6)])$ (28 и содержание ацетата цинка в 1 л исследуемого раствора по формуле:

$$a\,(Zn(CH_3COOH)_2) = C_н(Zn(CH_3COOH)_2)\cdot M\,(Zn(CH_3COOH)_2),\text{г/л} \qquad (29)$$

Контрольные вопросы

1. На чем основано потенциометрическое титрование по методу комплексоброзования?
2. Опишите электрод сравнения.
3. Вычислите потенциал в точке эквивалентности.
4. Дайте определение величины ПР.

Лабораторная работа №7

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗ(III)

Цель работы: определение ионов железа (III) с помощью потенциометрического титрования по методу комплексообразования.

Теоретическая часть

Для определения катионов при потенциометрическом титровании по методу комплексообразования используют в качестве лигандов цианиды, галогениды, комплексоны. На поверхности электродов происходит окислительно-восстановительная реакция, константа равновесия которой определяет величину устойчивого равновесного потенциала. Так, ЭДТА - динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты H_2Y^{-2} - образует с

Fe^{3+} прочный комплекс:

$Fe^{3+} + H_2Y^{-2} \rightarrow FeY^{-} + 2H^{+}$.

Константа равновесия реакции равна:

$$K = \frac{[H^+]^2 \cdot [FeY^-]}{[H_2Y^-] \cdot [Fe^{3+}]}.$$

При титровании с платиновым и хлорсеребряным электродами скачок потенциала в точке эквивалентности связан с практическим исчезновением окисленной формы окислительно-восстановительной системы Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Экспериментальная часть

Приборы и рективы: pH-метр pH-340, платиновый электрод, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3, исследуемый раствор соли железа (III), 10%-ный раствор ацетата аммония, 0,05 М раствор ЭДТА, 1%-ный раствор соли Мора.

Исследуемый раствор железа (Ш) в количестве 5 мл вносят в потенциометрическую ячейку, разбавляют водой (50 мл) и прибавляют по каплям 10%-ный раствор ацетата аммония до момента, пока раствор не окрасится в желто-оранжевый цвет вследствие гидролиза соли Fe (Ш). Добавляют 5-10 капель 1%-ного раствора соли Мора и титруют на pH-340 с платиновым и хлорсеребряным электродами 0,05 М раствором ЭДТА. Вблизи точки эквивалентности потенциал устанавливается медленно, перед записью результатов измерения ЭДС ожидают установления равновесия. Титруют до постоянного значения ЭДС.

Содержание железа *a* вычисляют по формуле:

$$a = \frac{M_{эFe} \cdot C_{нNa_2H_2Y} \cdot V_{Na_2H_2Y}}{1000}. \qquad (30)$$

Контрольные вопросы

1. Напишите выражение для константы равновесия реакции динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с ионами трехвалентного железа.

2. Какие электроды применяются при титровании по методу комплексообразования?

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии: в 3 т. / А.П. Крешков. М.: Химия, 1977. Т.3. 488 с.
2. Васильев В.П.Аналитическая химия: в 2 т. / В.П. Васильев. М.: Высшая школа, 1989, Т 2, 320 с.
3. Ляликов Ю.С. Физико-химические метода анализа/ Ю.С. Ляликов. М.: Химия, 1974, 350 с.
4. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 230 с.
5. Скут Д. Основы аналитической химии: в 2 т. / Д. Скут, Д.Уэст. / М.: Мир, 1979. Т.2. 230 с.

Методика работа на приборе pH-340.

pH-метр - милливольтметр pH-340 является лабораторным прибором, предназначенным для определения величины pH, pNa и окислительно-восстановительных потенциалов, а также для использования в качестве высокоомного нуль-индикатора.

Включение прибора.

1. Включить прибор в сеть.
2. Ручки переключателей «Род работы» и «Размах» установить соответственно в положение «Н» «15pH».
3. Ручку на лицевой панели «Температура» установить на значении температуры контролируемого раствора.
4. Измерительный и вспомогательный электроды должны быть подключены в соответствии с выбранной схемой измерения.
5. Перед каждым погружением электрода в контролируемый раствор, особенно при измерении pH растворов, обладающих малой
   буферной емкостью, электроды необходимо тщательно промывать
   дистиллированной водой и удалять с поверхности избыток воды фильтровальной бумагой.
6. С целью обеспечения наибольшей точности измерения рекомендуется переключатель «размах» установить в положение «3pH» только на время отсчета на данном диапазоне. Во всех остальных случаях (замена буферного раствора, предварительное определение величин pH) переключатель "Размах" должен быть установлен в положение "15pH".
7. Отсчет величины pH по шкале прибора следует производить после того, как показания примут установившееся значение, то есть
   после 30-минутного прогрева прибора.
8. По окончании работы с прибором электроды должны оставаться погруженными в дистиллированную воду.

Отсчет показаний.

Отсчет показаний на широком диапазоне измерения (1 – 14) необходимо производить по нижней шкале показывающего прибора, оцифрованной от -1 до +14 pH при установке переключателя «размах» в положение «15pH».

Отсчет показаний на любом из узких диапазонов (-1÷2; 2÷5; 5÷8; 8÷11; 11÷14) необходимо производить по верхней шкале показывающего прибора, руководствуясь оцифровкой верхней шкалы и положением переключателя «пределы измерения». Переключатель "Размах" устанавливается в положение "3pH".

Примеры. А) Переключатель диапазонов установлен в положении «11÷14», а стрелка показывающего прибора установилась на значении 1,25. Измеряемая величина = 11 + 1,25 = 12,25 pH.

Б) Переключатель диапазонов установлен в положении «-1÷2», а стрелка показывающего прибора установилась на значении 1,25. Измеряемая величина = -I + 1,25 = 0,25 pH.

Проверка и настройка прибора по двум буферным растворам.

Проверка и настройка прибора pH-340 производится по стандартным буферным растворам. Буферные растворы приготавливаются из реактивов квалификации «для pH-метрии» из фиксаналов. Проверку показаний прибора рекомендуется производить после 30-минутного прогрева прибора. Переключатель «Размах» должен быть установлен в положение «15pH». Электроды перед погружением в буферный раствор необходимо тщательно промывать дистиллированной водой, а остатки воды с электродов удалять фильтровальной бумагой.

Электроды поместить в стандартный буферный раствор 1,68pH. Переключатель «Пределы измерения» установить в положение «-1÷2», переключатель «Размах» в положение «15pH». Указатель температурного корректора установить на отметку, соответствующую температуре буферного раствора. Переключатель «Размах» установить в положение «3pH». Потенциометром «Е» установить стрелку показывающего прибора на отметку 1,68 pH по верхней шкале.

Проверить показания прибора по раствору 9,18 pH (на диапазоне 8÷11), Ошибка не должна превышать 0,05 pH. Если ошибка измерения превышает 0,05 pH, необходимо слабить цанговый зажим потенциометра и установить его ось в такое положение, чтобы показания прибора соответствовали 9,18 pH. Проверить показания прибора по раствору 1,68 pH и в случае необходимости ручкой «Е» установить стрелку показывающего прибора на отметку 1,68 pH. Повторно проверить показания прибора по раствору 9,18 pH (на диапазоне 8÷11). Прибор готов к работе.

Использование прибора pH-340 для производства потенциометрического титрования.

Титрование может производиться любым известным в аналитической химии методом с использованием зависимости pH и окислительно-восстановительного потенциала. Индикатором при титровании ионов какого-либо вида может служить любой другой электрод, который реагирует на изменение концентрации определяемого иона в растворе. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Потенциометрическое титрование для окислительно-восстановительных реакций проводится на приборе pH-340 с платиновым электродом ЭТПЛ-01М.

При титровании до известного значения окислительно-восстановительного потенциала с помощью платинового электрода переключатель «Размах» устанавливается в положение «1500мВ». Визуальный контроль величины окислительно-восстановительного, потенциала по прибору pH-340 по окончании титрования может быть осуществлен по нижней шкале показывающего прибора с точностью ± 60 мВ или по верхней шкале на соответствующем диапазоне в точностью ±5 мВ.

Использование прибора pH-340 как милливольтметра.

Ручки переключателей «Род работы» и «Размах» установить в положение соответственно «+мВ» и «15pH (1500мВ)». В приборе предусмотрена возможность измерения ЭДС различной полярности. Следует иметь в виду, что при отсчете показаний на участке шкалы от 0 до 1400 мВ знак, соответствующий положению ручки переключателя «Род работы», в момент измерения соответствует знаку потенциала измерительного электрода. Отсчет показаний производится так же, как описано выше. Показания, отсчитанные на любом диапазоне измерения, необходимо умножить на 100.

Пример. Переключатель диапазона установлен в положение «-I + 2», стрелка показывающего прибора установилась на значении 0,25. Измеряемая величина -I +0,25 = -0,75·100 = -75мВ.

Вопросы по теме: «Потенциометрия и потенциометрическое титрование».

1. В чем сущность потенциометрического метода анализа?
2. Какие методы потенциометрии известны?
3. Природа двойного электрического слоя и причина возникновения электродных потенциалов.
4. Потенциометрическое титрование. Общие принципы.
5. Потенциометрическое титрование окислительно-

восстановительных систем.

6. Потенциометрическое титрование кислот и оснований.
7. Потенциометрическое титрование, основанное на образовании труднорастворимых соединений.
8. Электроды в потенциометрии. Водородный, каломельный, хлорсеребряный, стеклянный электроды.
9. Уравнение потенциалов этих электродов. Работа электродов.
10. Методы измерения ЭДС электродной пары.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по аналитической химии
(инструментальному анализу)

Составили:

доцент Денисова Галина Петровна
доцент Яковлев Андрей Васильевич

Рецензент Т.О. Рябухова

Редактор _____

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать **Формат 60 x 84 1/16**
Бум. тип. Усл.-печ.л. Уч.-изд.л.
Тираж экз. Заказ Бесплатно
Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77
Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77