

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физико-химические методы анализа

**Методические рекомендации по решению задач
по дисциплине «Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа»
для студентов заочной формы обучения
химико-технологических специальностей**

Минск 2008

УДК 543.4:543.5(075.8)

ББК 24.46

С

Рецензенты:

доцент кафедры аналитической химии БГУ,
кандидат педагогических наук;
доцент кафедры , кандидат химических наук

Соколовский А.Е.

С Физико-химические методы анализа: методические рекомендации по решению задач по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов заочной формы обучения химико-технологических специальностей / А. Е. Соколовский, Н. Ф. Шакуро, Т. Н. Кийко– Мн.: БГТУ, 2008. – с.

ISBN 985-434-345-6

В рекомендациях представлены решения основных типов задач по оптическим, электрохимическим методам анализа, методам концентрирования и разделения, имеющих наибольшее значение в химической технологии.

Предназначается для студентов заочной формы обучения химико-технологических специальностей.

УДК 543.4:543.5 (075.8)

ББК

ISBN 985-434-345-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2008

© А. Е. Соколовский, Н. Ф. Шакуро,
Т. Н. Кийко, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие разработано с целью оказания помощи студентам заочного факультета при решении задач контрольного задания № 3 по физико-химическим методам анализа [1].

В нем даны примеры решения задач из всех разделов контрольной работы. При их выборе мы руководствовались опытом проверки заданий. Особое внимание уделяется типовым задачам, в решении которых наиболее часто встречаются ошибки, и задачам, примеры решения которых редко встречаются в рекомендуемой литературе. Напротив, в случае однотипных задач мы приводим не решение, а только его алгоритм.

При разборе типовых задач даются краткие пояснения теоретического характера, основные формулы, общие алгоритмы и ход решения. Дать решения задач всех типов, встречающихся в контрольных работах, невозможно. Однако в приведенных примерах содержатся основные элементы решения практически любой задачи.

Значения физико-химических констант, используемых в данном пособии, взяты из справочников [2,3]. Ими же мы рекомендуем пользоваться при выполнении контрольных заданий. Помощь при написании ответов на теоретические вопросы Вы можете найти в методическом пособии [4]

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1.1 Прямая потенциометрия

Пример 1 поможет Вам при решении задач 17–20.

Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Используя полученные данные, построить калибровочный график:

C_{F^-} , М	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
E , мВ	330	275	225	170	120

По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в исследуемом образце, если 15 мл исследуемого раствора поместили в колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 195 мВ.

Решение. Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода E является функцией $-\lg C$, поэтому преобразуем исходные данные:

$-\lg C_{F^-}$	5	4	3	2	1
E , мВ	330	275	225	170	120

и построим соответствующий график (Рис.1):

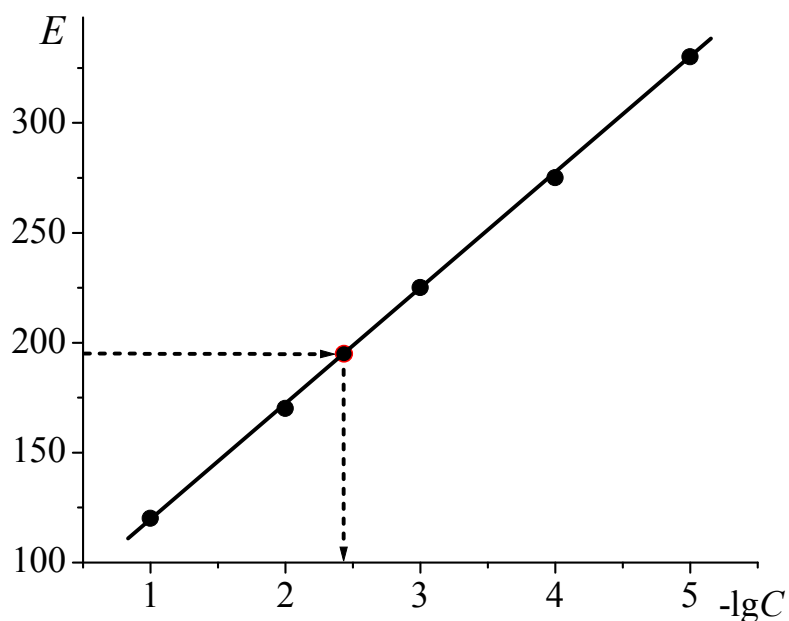


Рис.1. Градуировочный график фторидного электрода

По графику находим концентрацию фторид-ионов в растворе, соответствующую значению потенциала 195 мВ:

$$-\lg C_x = 2,43$$

$$C_x = 10^{-2,43} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Так как исходный анализируемый раствор перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_x \cdot 15 = 3,72 \cdot 10^{-3} \cdot 100$$

$$C_x = 0,0248 \text{ (моль/л).}$$

Для перевода молярной концентрации в массовую используем значение относительной молярной массы фторид-иона – 18,9984 г/моль:

$$C(\text{F}) = 0,0248 \cdot 18,9984 = 0,4712 \text{ (г/л)}.$$

Ответ: $C(\text{F}) = 0,4712 \text{ г/л}$.

1.2 Потенциометрическое титрование

Пример 2 поможет Вам при решении задач 16, 21–28.

Навеску железосодержащей руды массой 0,3241 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл, поместили в стакан для титрования и оттитровали железо (II) потенциметрически 0,0500 н раствором KMnO_4 . По полученным результатам

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

построить интегральную и дифференциальную кривые титрования и рассчитать массовую долю железа в руде.

Решение. Для того, чтобы найти массу железа в анализируемом растворе по данным титрования, используется закон эквивалентов:

$$C_x V_x = C_m V_m,$$

где C_x и C_m – нормальные концентрации анализируемого вещества и титранта (моль-экв/л), V_x – объем аликвоты анализируемого раствора, V_m – объем титранта в точке эквивалентности.

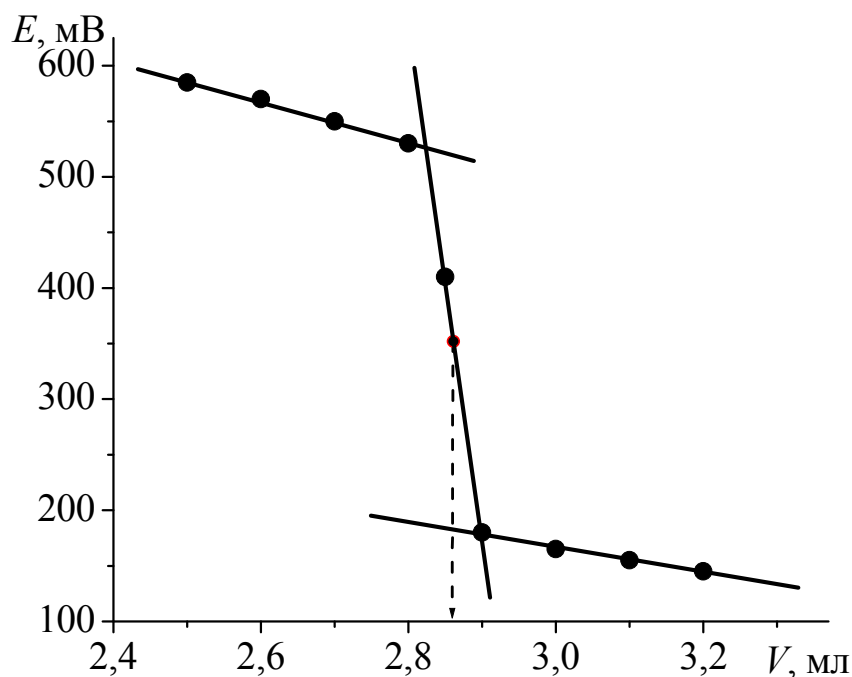
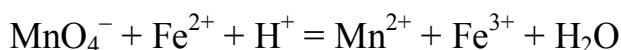


Рис.2. Интегральная кривая потенциметрического титрования Fe(II)

В протекающей при титровании реакции



фактор эквивалентности Fe (II) $1/z = 1$.

Для нахождения V_m построим интегральную кривую титрования в координатах $E - V$, которая имеет s-образный вид (Рис.2).

Точка эквивалентности определяется по точке перегиба кривой титрования. Экстраполируем линейные участки и в точке перегиба найдем точку эквивалентности: $V_m = 2,86$ мл.

Построим дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta E/\Delta V - V$, для этого преобразуем исходные данные:

V , мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
ΔV	-	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
E , мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145
ΔE	-	15	20	20	120	230	15	10	10
$\Delta E/\Delta V$	-	1,5	2,0	2,0	2400	4600	1,5	1,0	1,0

Точку эквивалентности находим по максимуму на дифференциальной кривой (Рис.3): $V_m = 2,9$ мл.

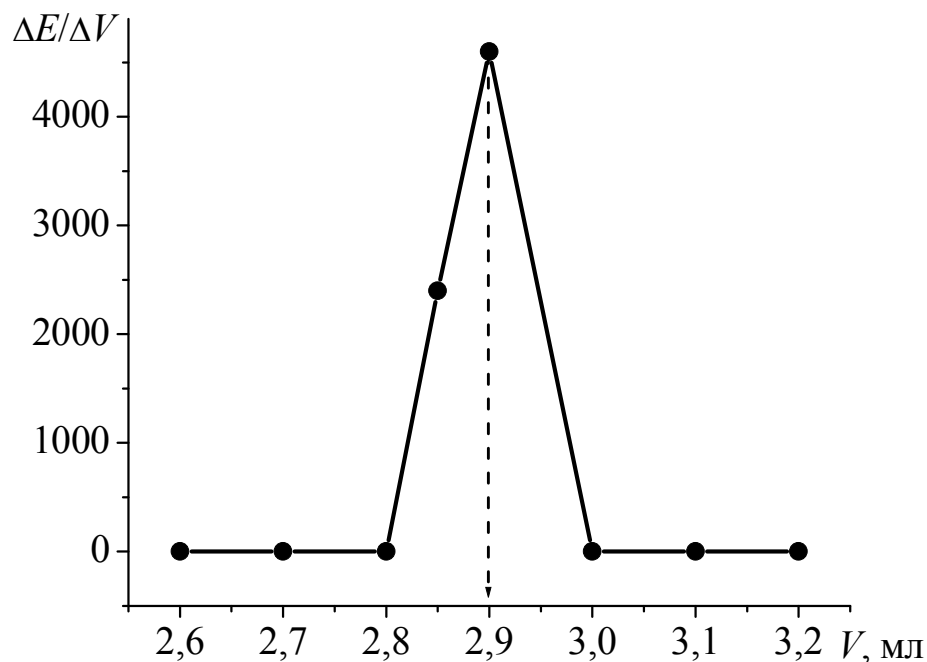


Рис.3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования Fe (II)

Рассчитаем концентрацию железа в титруемом растворе согласно закону эквивалентов:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

$$C(1 \text{ Fe}) \cdot 10 = 0,0500 \cdot 2,9,$$

$$C(1 \text{ Fe}) = 0,0145 \text{ (моль-экв/л)}.$$

Масса железа в исследуемом растворе:

$$m(\text{Fe}) = C(1 \text{ Fe}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot A(1 \text{ Fe}).$$

С учетом исходного объема раствора и относительной атомной массы железа (55,845 г/моль) находим массу железа в растворе, и, соответственно, в навеске руды:

$$m(\text{Fe}) = 0,0145 \cdot 0,2 \cdot 55,845 = 0,1620 \text{ (г)}.$$

Содержание железа в руде:

$$\omega(\text{Fe}) = (m(\text{Fe}) / m_{\text{руды}}) \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{Fe}) = (0,1620 / 0,3241) \cdot 100\% = 49,98\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Fe}) = 49,98\%$.

Пример 3 поможет Вам при решении задач 29–30.

Для определения уксусной и соляной кислот в их смеси 5 мл анализируемого раствора поместили в стакан для титрования и

оттитровали потенциметрически 0,0500 н раствором КОН. Используя полученные данные:

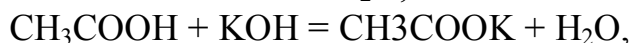
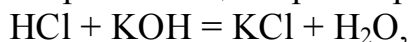
V , мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
pH	2,35	2,4	2,45	2,55	2,9	3,55	4,8

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

построить кривые титрования и определить концентрации кислот (моль/л) в исследуемом растворе.

Решение. Для нахождения концентраций кислот в анализируемом растворе по данным титрования используем закон эквивалентов (см. пример 2).

В протекающих при титровании реакциях



факторы эквивалентности кислот и КОН равны 1.

Для нахождения объема титранта в точке эквивалентности построим интегральную кривую титрования в координатах pH – V (Рис.4):

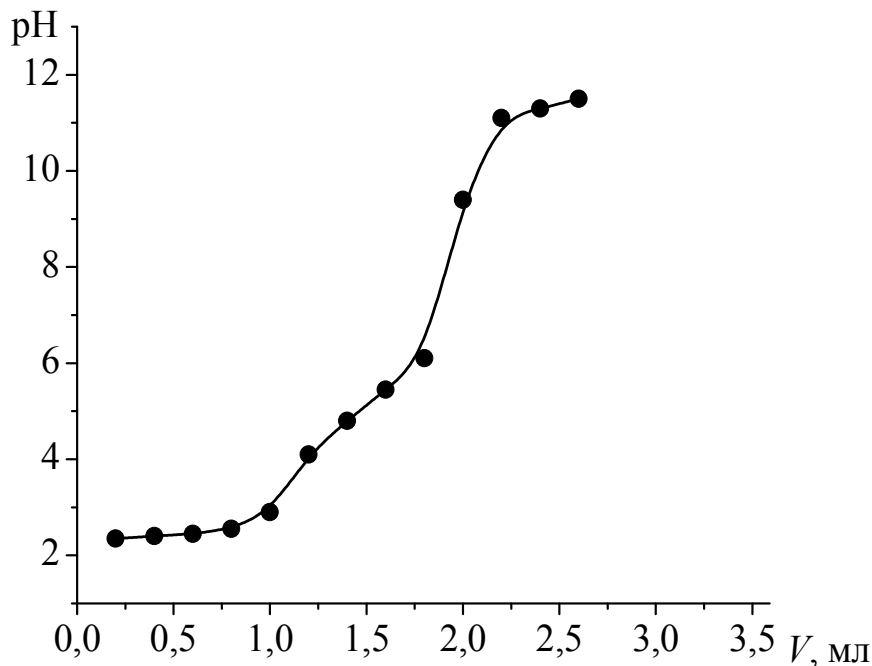


Рис.4. Интегральная кривая потенциметрического титрования смеси кислот.

Так как в анализируемом растворе присутствуют две кислоты, на кривой титрования наблюдаются два скачка: первый соответствует сильной кислоте HCl , второй – слабой кислоте CH_3COOH . Точки эквивалентности можно определять по точкам перегиба интегральной кривой титрования, но в данном случае при наличии двух близких скачков удобнее определить точки эквивалентности по максимумам дифференциальной кривой $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$. Преобразуем исходные данные и построим кривую (Рис.5):

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

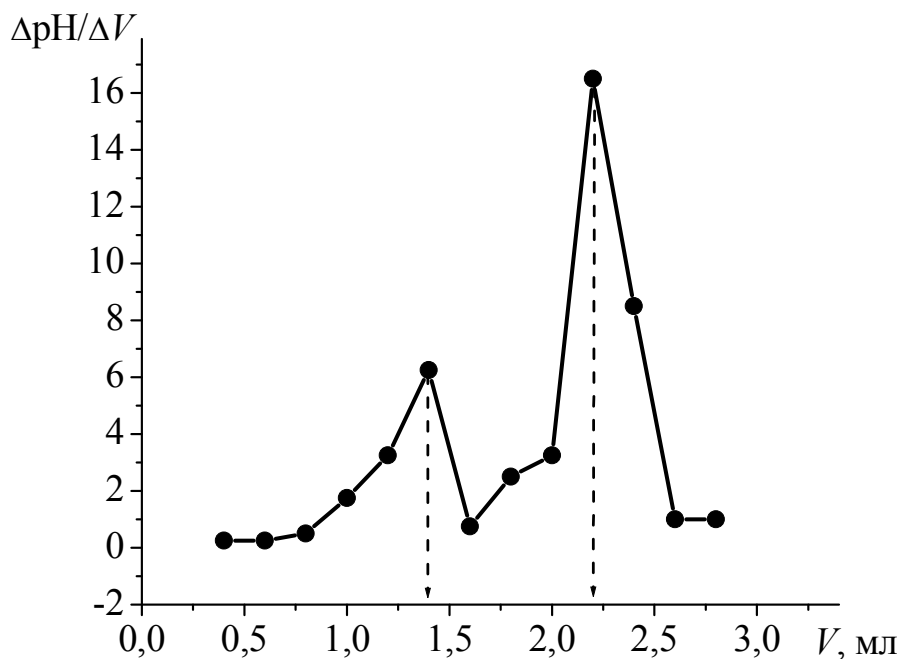


Рис.5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования смеси кислот.

Найдем объемы титранта в точках эквивалентности:
 $V_1 = 1,39$ мл, $V_2 = (2,2 - 1,39) = 0,81$ мл.

Рассчитаем концентрации кислот в титруемом растворе согласно закону эквивалентов:

$$C_1V_1 = C_2V_2,$$

$$C(\text{HCl}) \cdot 5 = 0,0500 \cdot 1,39,$$

$$C(\text{HCl}) = 0,0500 \cdot 1,39 / 5 = 0,0139 \text{ (моль/л)}.$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 5 = 0,0500 \cdot 0,81,$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,0500 \cdot 0,81 / 5 = 0,0081 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $C(\text{HCl}) = 0,0139$ (моль/л), $C(\text{CH}_3\text{COOH}) =$ (моль/л).

2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

При решении задачи № 46 необходимо провести вычисления в следующей последовательности:

- написать уравнения реакций взаимодействия веществ;
- построить кривую высокочастотного титрования;
- определить по кривой титрования, какой объем HCl затрачивается на титрование фенолята натрия (т. к. в задаче применяется обратное титрование, то вначале титруется NaOH, который остался после взаимодействия NaOH с фенолом, а потом титруется образовавшийся фенолят натрия);
- по закону эквивалентов найти концентрацию фенола (количество моль эквивалента фенолята натрия равно количеству моль эквивалент фенола);
- рассчитать массу фенола;
- рассчитать массовую долю фенола.

Принцип решения см. в примере 4.

При решении задач № 47–49 необходимо:

- написать уравнение реакции взаимодействия веществ;
- построить кривую титрования;
- определить $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в точке эквивалентности;
- определить массу хлорида бария.

Принцип решения см. в примере 4.

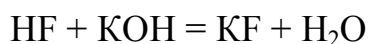
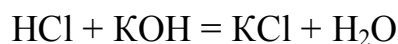
Пример 4 поможет Вам при решении задач 50-56.

Анализируемую смесь веществ HCl и HF массой 1,2365 г поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели объем до метки. При титровании аликвоты 10,0 мл раствором KOH с концентрацией 0,09999 н. получили следующие результаты:

$V(\text{KOH}), \text{ мл}$	5,00	6,00	7,00	8,00	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
$I, \text{ мА}$	2,42	2,15	1,88	1,76	1,80	1,83	1,86	1,98	2,44	2,90

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли (%) анализируемых веществ.

Решение. Запишем уравнения реакций



В первой точке эквивалентности заканчивается титроваться сильная кислота HCl, а во второй – слабая HF.

Построим кривую титрования (Рис.6).

По кривой титрования определяем объем титранта в точках эквивалентности: $V_1 = 7,50 \text{ мл}$, $V_2 = 11,77 \text{ мл}$. Значит, на титрование HCl затрачено 7,50 мл щелочи, а на HF приходится

$$V_3 = V_2 - V_1 = 11,77 - 7,50 = 4,27 \text{ (мл)}.$$

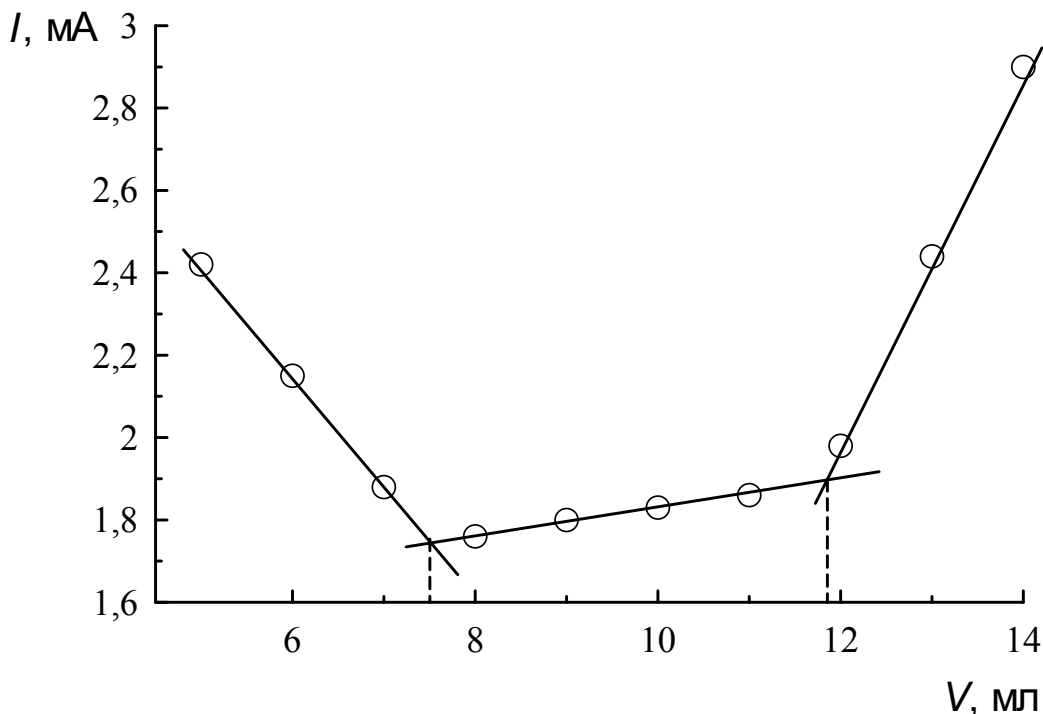


Рис.6. Кривая титрования смеси HCl и HF

Концентрации анализируемых веществ рассчитаем из закона эквивалентов

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2.$$

Концентрации кислот равны

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot V_1}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,09999 \cdot 7,50}{10} = 0,07499 \text{ (н.)}$$

$$C(\text{HF}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot V_3}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,09999 \cdot 4,27}{10} = 0,04270 \text{ (н.)}$$

Концентрации веществ в аликвоте (10,0 мл) и в объеме мерной колбы (100,0 мл) равны.

Массы анализируемых веществ найдем по формуле

$$m = C \cdot M \cdot V.$$

$$M(\text{HCl}) = 36,461 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HF}) = 20,006 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 0,07499 \cdot 36,461 \cdot 0,1 = 0,2734 \text{ (г)}$$

$$m(\text{HF}) = 0,04270 \cdot 20,006 \cdot 0,1 = 0,0854 \text{ (г)}$$

Массовые концентрации определяем по формуле

$$\rho^*(\text{HCl}) = \frac{m}{V} = C \cdot M = \frac{0,2734}{0,1} = 2,734 \left(\frac{\text{г}}{\text{л}}\right)$$

$$\rho^*(\text{HF}) = \frac{m}{V} = \frac{0,0854}{0,1} = 0,854 \left(\frac{\text{г}}{\text{л}}\right)$$

Массовая доля HCl составляет

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}} \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,2734 \cdot 100\%}{1,2365} = 22,11\%$$

Массовая доля HF составляет

$$\omega = \frac{m_{\text{вещества}} \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,0854 \cdot 100\%}{1,2365} = 6,91\%$$

Пример 5 поможет Вам при решении задач **57–60**.

Используя стандартные растворы, построили градуировочный график (табл.1). При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 200 \text{ См/см}$. Определить массовую и нормальную концентрации NaOH.

Таблица 1

C, н.	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
-------	------	-----	-----	-----	-----

χ , См/см	209	203	196	187	178
----------------	-----	-----	-----	-----	-----

Решение. Построим градуировочный график (Рис.7).

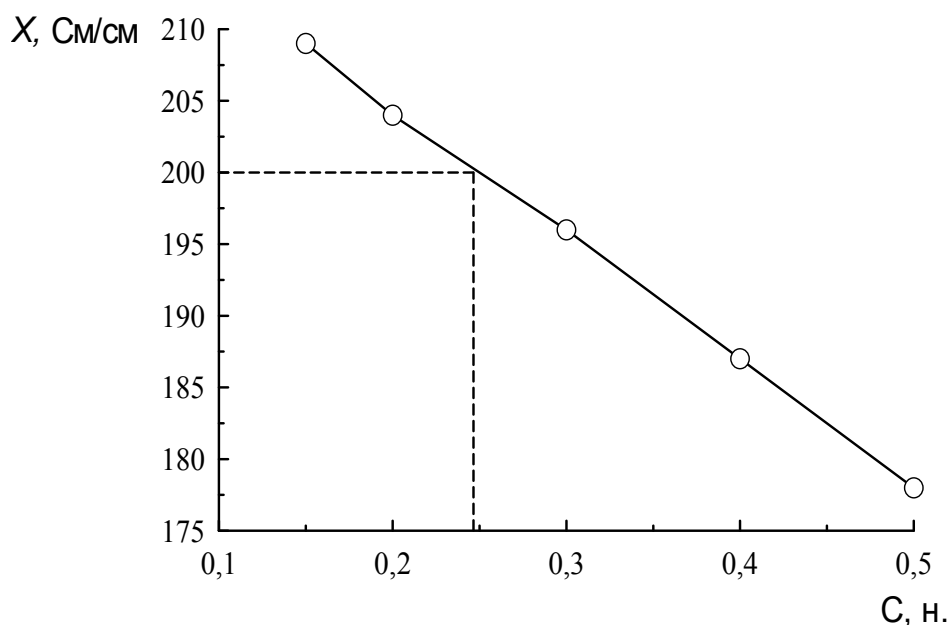


Рис.7. Градуировочный график

Найдем по графику значение концентрации, соответствующее заданному аналитическому сигналу $\chi_x = 200$ См/см: $C = 0,24$ н.

Определим массовую концентрацию NaOH

$$\rho^*(\text{NaOH}) = C \cdot M_{\text{NaOH}} = 0,24 \cdot 39,9971 = 9,5993 \left(\frac{\text{г}}{\text{л}}\right)$$

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

3.1. Вольтамперометрия

Пример 6 поможет Вам при решении задач № 61 – 63.

Пример. При полярографировании стандартных растворов меди (II) получили следующие результаты (Табл.2).

Таблица 2

$C(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^3$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0
h , мм	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой 0,1200 г растворили, и раствор разбавили до 50,0 мл.

Вычислить массовую долю меди (II) в образце латуни, если высота волны на полярограмме оказалась равной 23,0 мм.

Решение. Строим градуировочный график в координатах: высота полярографической волны (h) – концентрация растворов меди (II) (Рис.8).

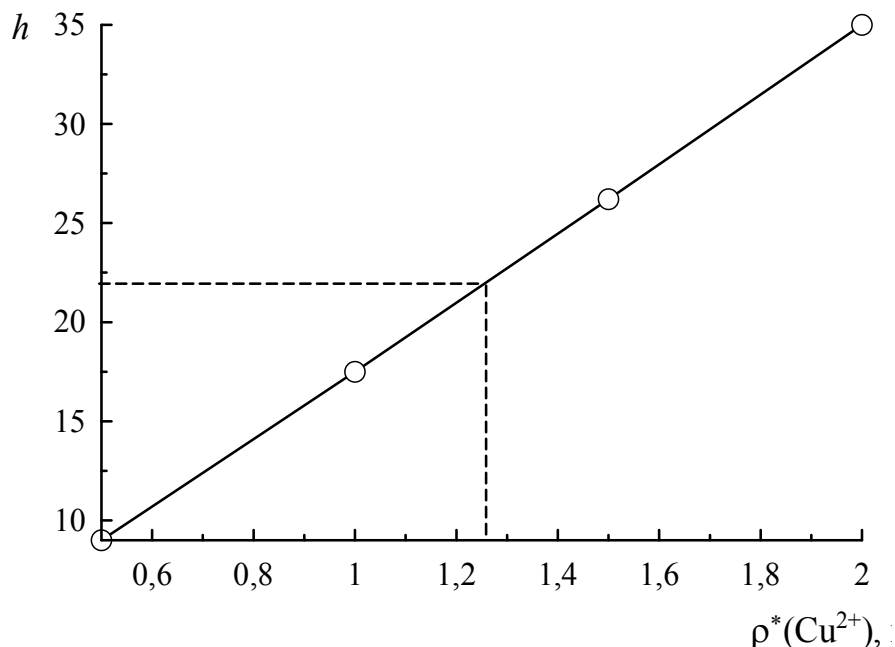


Рис.8. Градуировочный график

По графику находим $C(\text{Cu}^{2+}) = 1,24 \cdot 10^{-3}$ г/мл соответствующую $h = 23$ мм. Находим массу меди (II) в 50,0 мл раствора

$$m = C(\text{Cu}^{2+}) \cdot V = 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 = 0,0620 \text{ г.}$$

Рассчитываем массовую долю (%) меди в латуни

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot 100\%}{m_{\text{сплава}}} = \frac{0,0620 \cdot 100\%}{0,12} = 51,7\%.$$

Пример 7 поможет Вам при решении задач № 64 – 67.

Для определения кадмия в сплаве методом добавок навеску сплава массой 3,7460 г растворили в смеси кислот и полученный раствор разбавили до 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,0 мл полярографировали и измерили высоту полярографической волны кадмия равную 18,5 мм. Другие компоненты сплава при условиях проведения анализа не мешали определению кадмия. После добавления в электролизер 5,00 мл 0,0300 М раствора CdSO_4 высота волны увеличилась до 23,5 мм.

Определить массовую долю (%) кадмия в сплаве.

Решение Рассчитываем концентрацию кадмия в аликвоте раствора по формуле метода добавок [4]

$$C_{Cd} = \frac{0,0300 \cdot 5,00 \cdot 18,5}{(20,0 + 5,0) \cdot (23,5 - 18,5)} = 0,0222 \text{ моль/л.}$$

В 250,0 мл раствора будет такая же концентрация, как в 20,0 мл.

Находим массу кадмия в растворе

$$m_{Cd^{2+}} = C_{Cd^{2+}} \cdot V_{Cd^{2+}} \cdot M_{Cd^{2+}} = 0,0222 \cdot 0,250 \cdot 112,411 = 0,6240 \text{ г.}$$

Рассчитываем массовую долю (%) кадмия в сплаве

$$\omega_{Cd} = \frac{m_{Cd} \cdot 100\%}{m_{сплава}} = \frac{0,624 \cdot 100\%}{3,746} = 16,7\%.$$

3.2. Амперометрическое титрование

Пример 8 поможет Вам при решении задач № 68 – 73.

Определить концентрацию кадмия (мг/л) в растворе, если при амперометрическом титровании 25,0 мл этого раствора раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ с $T_{K_4[Fe(CN)_6]/Cd} = 0,00358$ г/мл получили следующие результаты (Табл.3).

Таблица 3

$V_{\text{титранта,}} \\ \text{мл}$	0	0,20	0,40	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$I_d, \text{ мкА}$	75,0	75,0	75,0	75,0	120,0	165,0	210,0	255,0	300,0

Решение. Строим кривую амперометрического титрования (Рис.9) по данным приведенным в табл.3

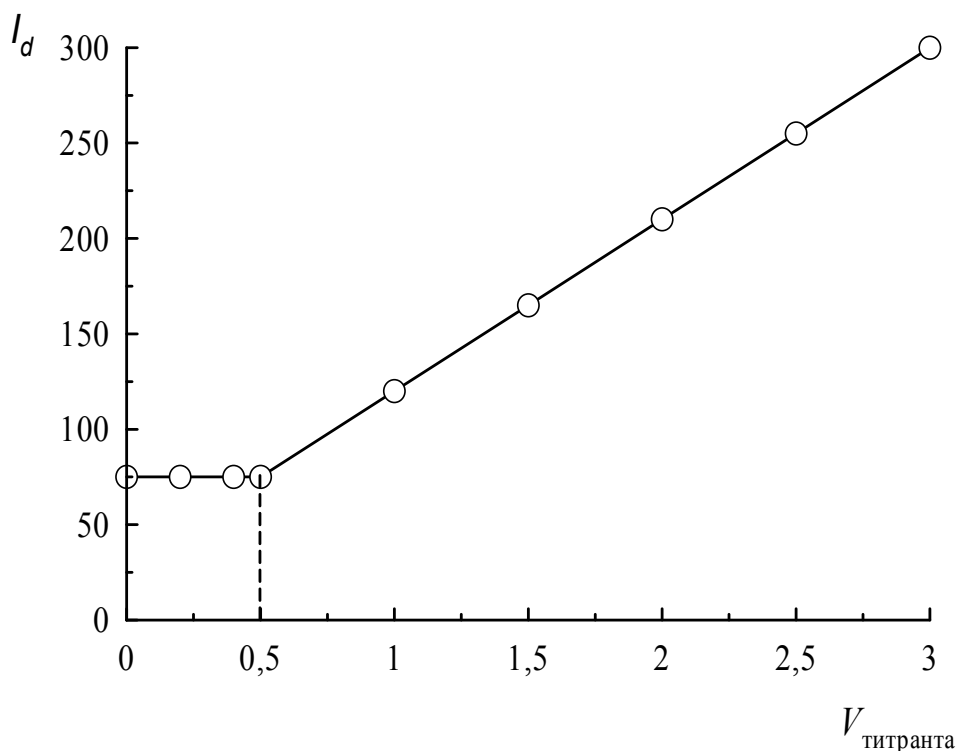


Рис.9. Кривая амперометрического титрования.

По кривой амперометрического титрования определяем объем титранта, пошедшего на титрование раствора: $V = 0,5$ мл.

Рассчитываем массу кадмия в растворе

$$m(\text{Cd}^{2+}) = T_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Cd}} \cdot V = 0,00358 \cdot 0,5 = 0,00179 \text{ г} = 17,9 \text{ мг.}$$

Находим концентрацию кадмия в растворе (мг/л)

$$\rho^*(\text{Cd}^{2+}) = \frac{m(\text{Cd}^{2+})}{V_{\text{р-ра}}} = 17,9/0,025 = 716 \text{ мг/л}$$

3.3. Электрогравиметрия

Пример 9 поможет Вам при решении задач № 74 – 77.

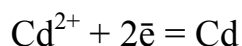
Навеску сплава массой 0,8456 г растворили и путем электролиза при силе тока 0,200 А за 20,0 мин выделили полностью на катоде кадмий. Вычислить массовую долю (%) кадмия в сплаве.

Решение: В соответствии с законом Фарадея

$$m_{\text{Cd}} = \frac{ItM_{\text{Cd}}}{Fn},$$

где m_{Cd} – масса выделенного кадмия, г;

I – сила тока, А;
 t – время электролиза, с;
 M_{Cd} молярная масса, $M(\text{Cd}^{2+}) = 112,411$;
 F – постоянная Фарадея $F = 96500$;
 n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, определяемое на основании полуреакции:



Рассчитываем массу кадмия

$$m_{\text{Cd}} = \frac{0,200 \cdot 20,0 \cdot 60 \cdot 112,411}{96500 \cdot 2} = 0,1400 \text{ г.}$$

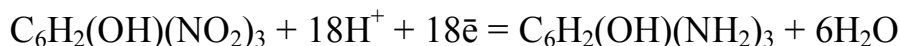
Массовая доля (%) кадмия в сплаве равна

$$\omega_{\text{Cd}} = \frac{m_{\text{Cd}} \cdot 100\%}{m_{\text{сплава}}} = \frac{0,140 \cdot 100\%}{0,8456} = 16,56 \%$$

3.4. Кулонометрия

Пример 10 поможет Вам при решении задач № 78 – 81.

Навеску пикриновой кислоты массой 0,0060 г растворили и количественно восстановили в кулонометрической ячейке по реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в йодном кулонометре йода, на титрование которого потребовалось 21,15 мл 0,0200 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать массовую долю (%) пикриновой кислоты в навеске.

Решение. Количество вещества пикриновой кислоты эквивалентно количеству вещества йода, выделившегося в кулонометре и равно количеству вещества тиосульфата натрия. Следовательно, массу пикриновой кислоты можно рассчитать по формуле

$$\begin{aligned}
 m &= C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{18} M_{\text{пикр. к-ты}} = \\
 &= 0,02 \cdot 0,02115 \cdot 229,082/18 = 0,00538 \text{ г}
 \end{aligned}$$

Рассчитываем массовую долю (%) пикриновой кислоты в навеске

$$\omega = \frac{m_{\text{пикр к-ты}} \cdot 100}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,00538 \cdot 100}{0,0060} = 89,67\%$$

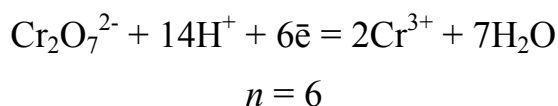
Пример 11 поможет Вам при решении задач № 82 – 85.

Пример Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ объемом 25,00 мл оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока 0,250 А в течение 35,0 мин. Конец реакции фиксировался по фотометрическим данным.

Определить массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (г) в растворе.

Решение: В данном случае использовался метод кулонометрического титрования. Количество электричества, пошедшее на генерацию титранта, эквивалентно количеству определяемого вещества. Поэтому используем уравнение Фарадея (см. пример 9).

Число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, определяемое на основании полуреакции:



Рассчитываем массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,250 \cdot 35,0 \cdot 60 \cdot 294,184}{96500 \cdot 6} = 0,2670 \text{ г.}$$

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Пример 12 поможет Вам при решении задач 106–107.

При спектрофотометрическом определении Ca^{2+} в виде комплексного соединения с комплексоном III оптическая плотность раствора, содержащего 0,022 мг Ca^{2+} в 50,0 мл органического растворителя, оказалась равной $A = 0,326$. Измерения проводились в кювете с толщиной слоя $l = 5$ см при определенных условиях. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

Решение. Значение молярного коэффициента поглощения найдем из закон Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения; C – молярная концентрация, моль/л; l - толщиной слоя (кюветы), см.

Рассчитаем концентрацию Ca^{2+} в 50,0 мл

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+}) \cdot V} = \frac{0,0220 \cdot 10^{-3}}{40,08 \cdot 0,05} = 1,098 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Найдем значение молярного коэффициента поглощения

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} = \frac{0,326}{0,00001098 \cdot 5} = 5939,13.$$

Пример 13 поможет Вам при решении задач 108–109.

Для определения содержания Fe в анализируемом образце методом добавок навеску 0,3250 г растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора отобрали аликвоту 20,0 мл, добавили необходимые реактивы и довели объем раствора до 50,0 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой 0,2 мг Fe равны $A_x = 0,250$ и $A_{x+ст} = 0,370$ соответственно. Рассчитать массовую долю (%) Fe в образце.

Решение: Для решения задачи воспользуемся методом добавок [4]

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

Найдем концентрацию железа в стандартном $C_{ст.}$ и анализируемом C_x растворах

$$C_{ст.} = \frac{m}{V} = \frac{0,20 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,004 \text{ г / л}$$

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст.}}{A_{x+ст.} - A_x} = \frac{0,250 \cdot 0,004}{0,370 - 0,250} = 0,00833 \text{ г / л}$$

В мерную колбу вместимостью 50,0 мл была помещена аликвота объемом 20,0 мл. По закону эквивалентов найдем концентрацию железа до разбавления.

$$C = \frac{0,00833 \cdot 50}{20} = 0,0208 \text{ г / л}$$

Концентрация железа в 20,0 мл и в 100,0 мл одинаковая. Рассчитаем массу железа, которая содержится в мерной колбе на 100,0 мл

$$m = C \cdot V = 0,0208 \cdot 0,1 = 0,00208 \text{ (г)}$$

Определим массовую долю железа в навеске

$$w = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,00208 \cdot 100\%}{0,3250} = 0,64(\%)$$

Пример 14 поможет Вам при решении задач 110–111.

Рассчитать концентрацию (моль/л) MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при их совместном присутствии в растворе по следующим данным спектрофотометрических измерений (Табл.4).

Таблица.4.

Ион	λ , нм	$A_{\text{смеси}}$	$\varepsilon(\text{MnO}_4^-)$	$\varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
MnO_4^-	550	0,71	2100	0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	430	0,42	500	220

Решение.

Определение MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в смеси основано на законе аддитивности светопоглощения. При длине волны 550 нм поглощает только MnO_4^- , а при 430 нм поглощают MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Следовательно при 550 нм:

$$A_{\text{смеси},550} = A(\text{MnO}_4^-)_{550}$$

при 430 нм:

$$A_{\text{смеси},430} = A(\text{MnO}_4^-)_{430} + A(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{430}$$

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера [4] данную систему можно записать

$$A_{\text{смеси},550} = \varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{550} \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot l$$

$$A_{\text{смеси},430} = \varepsilon(\text{MnO}_4^-)_{430} \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot l + \varepsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{430} \cdot C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot l$$

В условии задачи не дано значение толщины слоя l , поэтому примем данное значение равным 1. Подставим численные значения и решим полученную систему уравнений.

$$0,71 = 2100 \cdot C(\text{MnO}_4^-)$$

$$0,42 = 500 \cdot C(\text{MnO}_4^-) + 220 \cdot C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$C(\text{MnO}_4^-) = 0,0003381 \text{ М,}$$

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,001140 \text{ М.}$$

Пример 15 поможет Вам при решении задач 112–120.

Навеску $K_2Cr_2O_7$ массой 0,7323 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили V_n , мл этого раствора (табл. 5), добавили реактивы и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора. Навеску анализируемого образца массой 1,2580 г растворили в колбе вместимостью 100,0 мл. Аликвоту 10,0 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика $A_{отн,х} = 0,40$. Вычислить массовую долю (%) хрома в образце.

Таблица 5

V_n , мл	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
$A_{отн}$	0,250	0,450	0,650	0,850	0,950

Решение. Найдем концентрацию Cr в 250,0 мл раствора.

$$C(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \cdot V} = \frac{0,7323}{294,185 \cdot 0,5} = 0,004979 \text{ (M)}$$

$$C(Cr) = 2 \cdot 0,009957 = 0,009957$$

Найдем концентрации растворов, которые использовались для построения градуировочного графика:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{0,01991 \cdot 10}{50} = 0,001991 \text{ (M)}$$

Аналогичным образом рассчитываем остальные концентрации. Результаты расчета сводим в таблицу 6.

Таблица 6

V_n , мл	10	12	14	16	18
$C \cdot 10^4$, М	19,91	23,90	27,88	31,86	35,85
$A_{отн}$	0,25	0,45	0,65	0,85	0,95

Построим градуировочный график (Рис.10). На оси ординат откладываем $A_{отн,х} = 0,4$, проводим линию до пересечения с прямой, опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и находим концентрацию стандарта в анализируемом растворе (50,0) мл – $C = 22,9 \cdot 10^{-4}$ М. По закону эквивалентов найдем концентрацию до разбавления.

$$C = \frac{50 \cdot 0,00229}{10} = 0,01145 \text{ (M)}$$

Концентрация хрома в аликвоте (10,0 мл) и в растворе объемом 100,0 мл одинаковая.

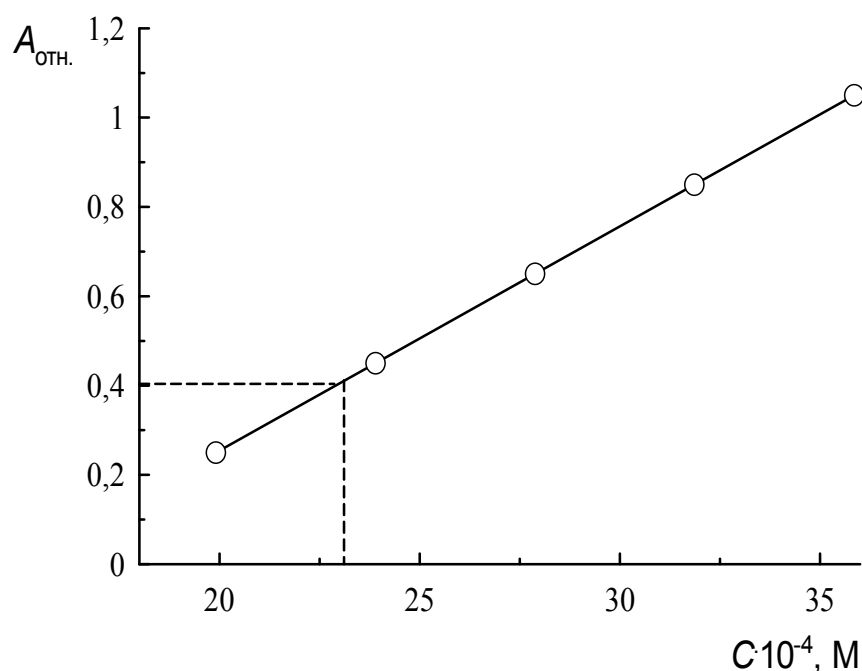


Рис.10.Калибровочный график.

Найдем массу хрома в 100,0 мл раствора

$$m = C_{Cr} \cdot M_{Cr} \cdot V = 0,01145 \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 0,05954(\text{г})$$

Найдем его массовую долю

$$w_{Cr} = \frac{m_{Cr} \cdot 100\%}{m_{навески}} = \frac{0,05954 \cdot 100\%}{1,258} = 4,73(\%)$$

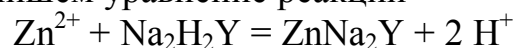
Пример 16 поможет Вам при решении задач 121–129.

Навеску 1,5432 г образца после растворения поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 5,0 мл и оттитровали 0,05 н. раствором ЭДТА при определенной длине волны. Построить кривую титрования (табл. 7) и определить массовую долю Zn в образце (%).

Таблица 7

$V(\text{ЭДТА}), \text{мл}$	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1
A	0,70	0,70	0,72	0,98	1,23	1,25	1,25

Решение. Запишем уравнение реакции



Факторы эквивалентности у цинка и у ЭДТА одинаковые и равны $\frac{1}{2}$, так как при реакции выделяется два иона H^+ .

Построим кривую титрования (Рис.11).

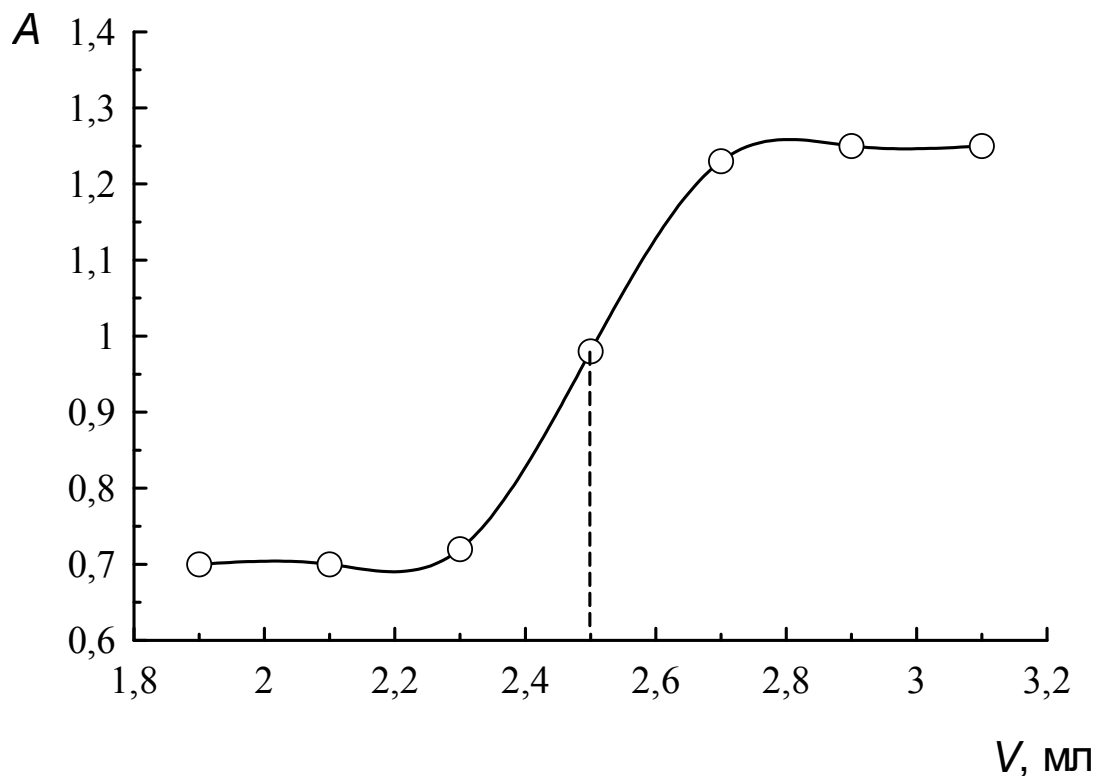


Рис.11. Кривая титрования

По кривой титрования находим точку эквивалентности [1] и соответствующий ей объем ЭДТА: $V = 2,5$ мл.

Массу цинка в аликвоте найдем из закона эквивалентов

$$\frac{m(Zn^{2+})}{M(\frac{1}{2} Zn^{2+})} = C(\frac{1}{2} Na_2H_2Y) \cdot V$$

$$m = 0,0500 \cdot 0,0025 \cdot 32,690 = 0,00409 \text{ (г)}$$

Для определения массы Zn^{2+} в мерной колбе составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,00409 \text{ г} \quad \text{содержится в} \quad 5,0 \text{ мл} \\ x \text{ г} \quad \quad \quad \text{содержится в} \quad 200,0 \text{ мл} \end{array}$$

$$x = 0,00409 \cdot 200,0 / 5,0 = 0,1636 \text{ (г)}$$

Массовая доля (%) цинка в образце составит

$$w_{Zn} = \frac{m_{Zn} \cdot 100\%}{m_{навески}} = \frac{0,1636 \cdot 100\%}{1,5432} = 10,59\%$$

5. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Пример 17 поможет Вам при решении задач 130–144.

Для определения калия методом градуировочного графика приготовили серию стандартных растворов KCl и провели их фотометрирование в пламени. Результаты фотометрирования:

$C(K)$, мг/л	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
показания прибора	12	23	50	71	92	122

Навеску образца соли 0,2548 г растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвоту раствора 10 мл поместили в колбу вместимостью 250 мл и довели до метки дистиллированной водой. Полученный раствор фотометрировали при тех же условиях, что и стандартные растворы, отсчет составил 82 ед. Построить градуировочный график и определить содержание калия в образце (%).

Решение. Построим градуировочный график (Рис.12):

По графику определим концентрацию калия, соответствующую отсчету 82 ед – она составляет 6,8 мг/л.

Так как исходный раствор соли перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{исх}(K) \cdot 10 = 6,8 \cdot 250$$

$$C_{исх}(K) = 170,0 \text{ (мг/л)}.$$

Рассчитаем массу калия в исходном растворе (и, соответственно, в растворенной навеске):

$$m(K) = C_{исх}(K) \cdot V_{р-ра} = 170,0 \cdot 0,1 = 17,0 \text{ (мг)}.$$

Содержание калия в образце:

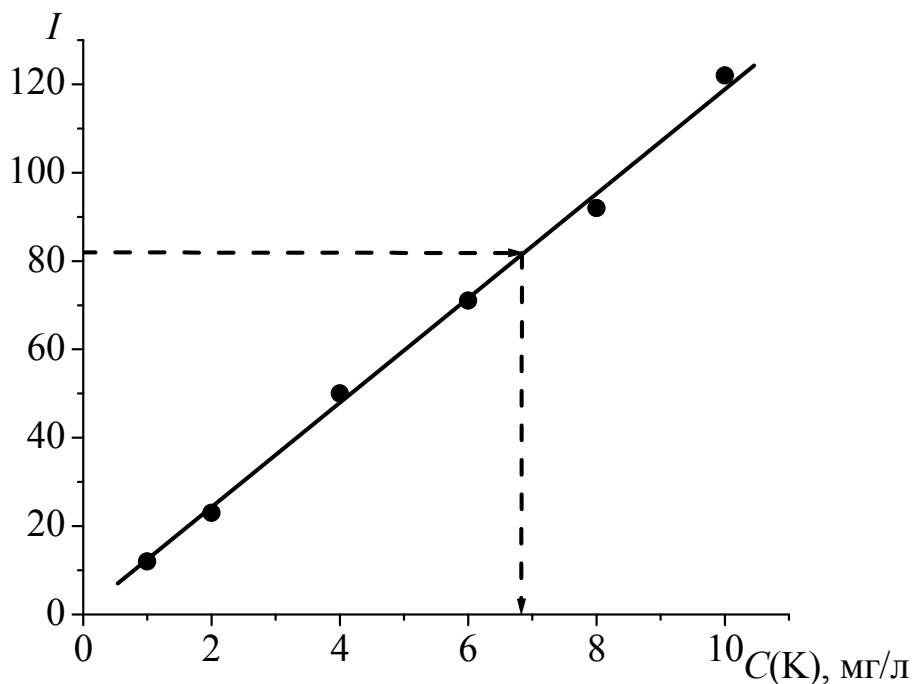


Рис.12. Градуировочный график

$$\omega(K) = (m(K) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (17,0 \cdot 10^{-3} / 0,2548) \cdot 100\% = 6,67\%.$$

Ответ: $\omega(K) = 6,67\%$.

Пример 18 поможет Вам при решении задач 145–149.

Для определения калия в удобрении методом двух добавок навеску удобрения 0,2146 г растворили в 200,0 мл дистиллированной воды. В три мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 15,0 мл этого раствора. Во вторую и третью колбы добавили соответственно 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора, полученного растворением 0,1525 г KCl в 100 мл дистиллированной воды. Все растворы довели до метки и измерили интенсивность излучения калия в пламени. Результаты фотометрирования:

I_x	$I_{x+ст1}$	$I_{x+ст2}$
38,0	62,5	87,0

Определить массовую долю калия в удобрении.

Решение. Рассчитаем концентрацию стандартного раствора, моль/л:

$$C^\circ(KCl) = m(KCl) / (M(KCl) \cdot V_{\text{р-ра}})$$

$$C^\circ(KCl) = 0,1525 / (74,5513 \cdot 0,1) = 0,0205 \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем концентрации добавки в фотометрируемых растворах с учетом разбавления:

$$C_{\text{ст1}} = (C^{\circ}(\text{KCl}) \cdot V_{\text{ст1}}) / 50 = (0,0205 \cdot 5) / 50 = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

$$C_{\text{ст2}} = (C^{\circ}(\text{KCl}) \cdot V_{\text{ст2}}) / 50 = (0,0205 \cdot 10) / 50 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Построим график в координатах $I - C_{\text{добавки}}$ (Рис.13):

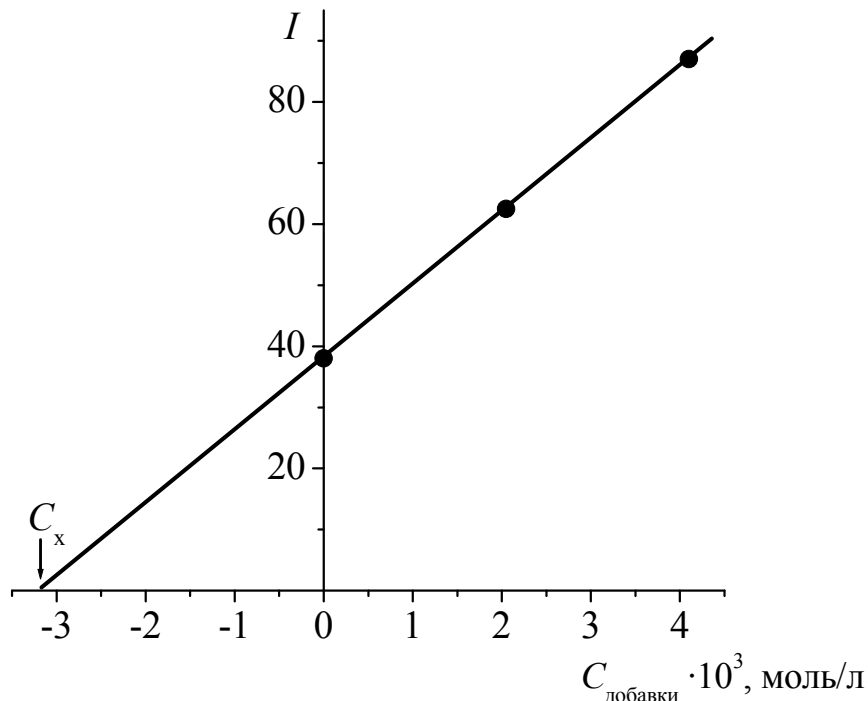


Рис.13. Графический вариант метода двух добавок

Отрезок, отсекаемый прямой по оси абсцисс, соответствует концентрации КСl в анализируемом растворе. Таким образом, $C_x(\text{KCl}) = 3,20 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Так как исходный раствор, приготовленный из навески удобрения, был разбавлен для измерений, то рассчитаем его концентрацию с учетом проведенного разбавления:

$$C_{\text{исх}}(\text{KCl}) = (C_x(\text{KCl}) \cdot 50) / 15 = (3,20 \cdot 10^{-3} \cdot 50) / 15 = 0,0107 \text{ (моль/л).}$$

Так как $C(\text{K}) = C(\text{KCl})$, рассчитаем массу калия в исходном растворе (т.е. в навеске удобрения):

$$m(\text{K}) = C(\text{K}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot A(\text{K}) = 0,0107 \cdot 0,2 \cdot 39,0983 = 0,0837 \text{ (г).}$$

Содержание калия в удобрении:

$$\omega(\text{K}) = (m(\text{K}) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (0,0837 / 0,2146) \cdot 100\% = 39,0\%.$$

Ответ: $\omega(\text{K}) = 39,0\%$.

Пример 19 поможет Вам при решении задач **150–159**.

При определении содержания марганца в легированной стали применили метод сравнения. Навеску стали 4,9912 г растворили в кислоте и довели объем раствора до 250 мл. Для измерений отобрали аликвоту раствора 10 мл, поместили в колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки. При фотометрировании в высокотемпературном пламени интенсивность излучения составила 78 ед. Интенсивность излучения стандартного $3,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора MnCl_2 составила 54 ед. Определить содержание марганца в стали (%).

Решение. Так как зависимость интенсивности излучения от концентрации раствора линейна: $I = k \cdot C$, то для анализируемого и стандартного растворов можно соответственно записать:

$$I_x = k \cdot C_x,$$

$$I_{cm} = k \cdot C_{cm}.$$

Разделив одно уравнение на другое, получим:

$$I_x / I_{cm} = C_x / C_{cm}$$

выразим C_x :

$$C_x = I_x \cdot C_{cm} / I_{cm}.$$

Подставив данные из условия, получим:

$$C(\text{Mn}) = 78 \cdot 3,0 \cdot 10^{-4} / 54 = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Так как исходный раствор, приготовленный из навески стали, перед измерением был разбавлен, найдем его концентрацию с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{\text{исх}}(\text{Mn}) \cdot 10 = 4,33 \cdot 10^{-4} \cdot 50$$

$$C_{\text{исх}}(\text{Mn}) = 2,165 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Рассчитаем массу марганца в исходном растворе (и, соответственно, в растворенной навеске):

$$m(\text{Mn}) = C_{\text{исх}}(\text{Mn}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot A(\text{Mn}) = 2,165 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 54,938 = 0,0297 \text{ (г)}.$$

Содержание марганца в стали:

$$\omega(\text{Mn}) = (m(\text{Mn}) / m_{\text{навески}}) \cdot 100\% = (0,0297 / 4,9912) \cdot 100\% = 0,60\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Mn}) = 0,60\%$.

6. ТУРБИДИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ

Пример 20 поможет Вам при решении задач **169-171**.

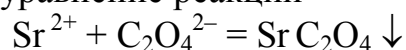
Для определения Sr (II) в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску 0,5369 г

анализируемого вещества поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 15,0 мл, добавили необходимые реагенты и оттитровали 0,0500 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Построить кривую титрования и определить массовую долю Sr (II) (%) в образце по результатам измерений, приведенным в табл.

Таблица

$V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
A	0,3	0,4	0,5	0,6	1,1	1,7	2,2

Решение. Запишем уравнение реакции



Построим кривую титрования (рис.14).

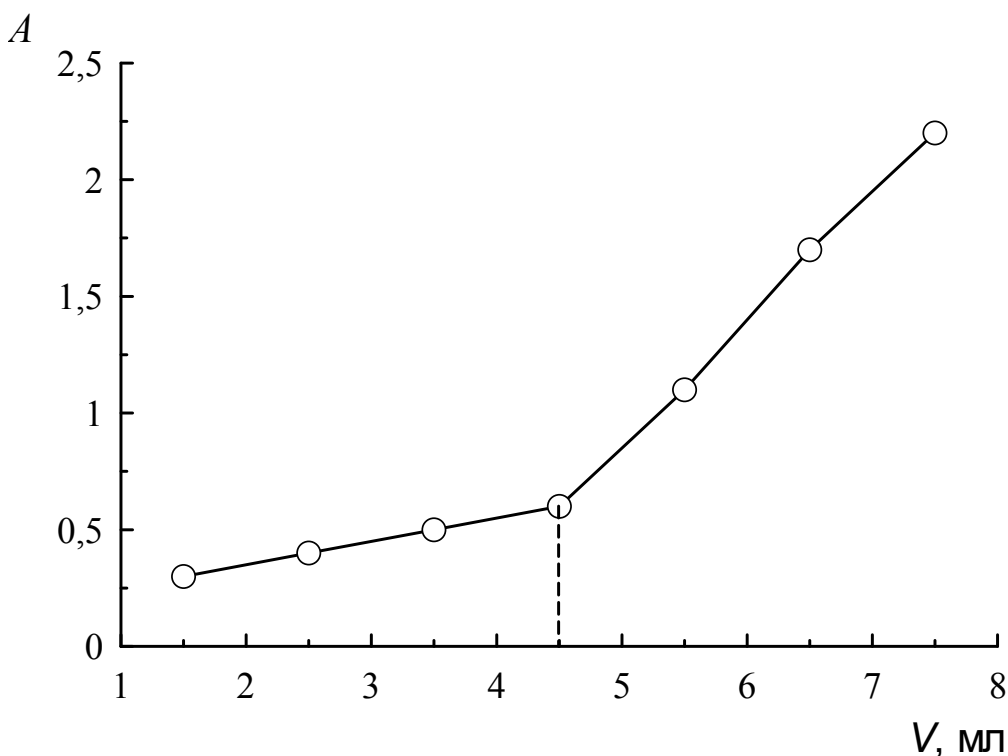


Рис.14. Кривая титрования.

По пересечению касательных, проведенных к прямолинейным участкам кривой титрования, находим точку эквивалентности и соответствующий ей объем титранта $V = 4,55$ мл.

Концентрации анализируемых веществ рассчитаем из закона эквивалентов. Поскольку $f_{\text{эkv}}(\text{Sr}^{2+}) = f_{\text{эkv}}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1/2$ можно воспользоваться молярной концентрацией

$$C(\text{Sr}^{2+}) = \frac{C((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{титранта}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{0,05 \cdot 4,55}{15} = 0,01517(\text{M})$$

Концентрации веществ в аликвоте (15,0 мл) и в объеме мерной колбы (100,0 мл) равны.

Найдем массу анализируемого вещества

$$m = C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot M_{\text{Sr}^{2+}} \cdot V$$

$$m = 0,01517 \cdot 87,62 \cdot 0,1 = 0,1329 \text{ (г)}$$

Массовая доля (%) стронция в образце составит

$$\omega_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{m_{\text{Sr}^{2+}} \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}} = \frac{0,1329 \cdot 100\%}{0,5369} = 24,75 \%$$

Пример 21 поможет Вам при решении задач **172–180**.

При турбидиметрическом определении Mg^{2+} в мерную колбу вместимостью 50,0 мл поместили 0,1997 г MgCl_2 и довели раствор до метки. Для построения градуировочного графика отобрали объемы V_n этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и необходимых реагентов довели водой до 100,0 мл, а затем измерили кажущиеся оптические плотности раствора (табл.).

Таблица

V_n , мл	2	4	6	8
A	0,25	0,35	0,45	0,56

Навеску природного объекта массой 35,0269 г обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью 1,0 л. Аликвоту 10,0 мл анализируемого раствора разбавили до 250,0 мл, затем 5,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл и приготовили в ней суспензию. Значение оптической плотности данного раствора $A_x=0,38$. Определить концентрацию (г/л) и массовую долю (%) Mg^{2+} в анализируемом растворе.

Решение. Найдем концентрацию Mg^{2+} в 50,0 мл воды.

$$C(\text{Mg}^{2+}) = \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M(\text{MgCl}_2) \cdot V} = \frac{0,1977}{95,211 \cdot 0,05} = 0,04153(\text{M})$$

Найдем концентрации стандартных растворов:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{0,04153 \cdot 2,0}{100,0} = 8,394 \cdot 10^{-4} (\text{М})$$

Аналогичным образом рассчитываем остальные концентрации. Результаты расчета сводим в таблицу .

V_n , мл	2	4	6	8
$C \cdot 10^4$, М	8,394	16,79	25,18	33,58
A	0,25	0,35	0,45	0,56

Построим градуировочный график (рис. 15).

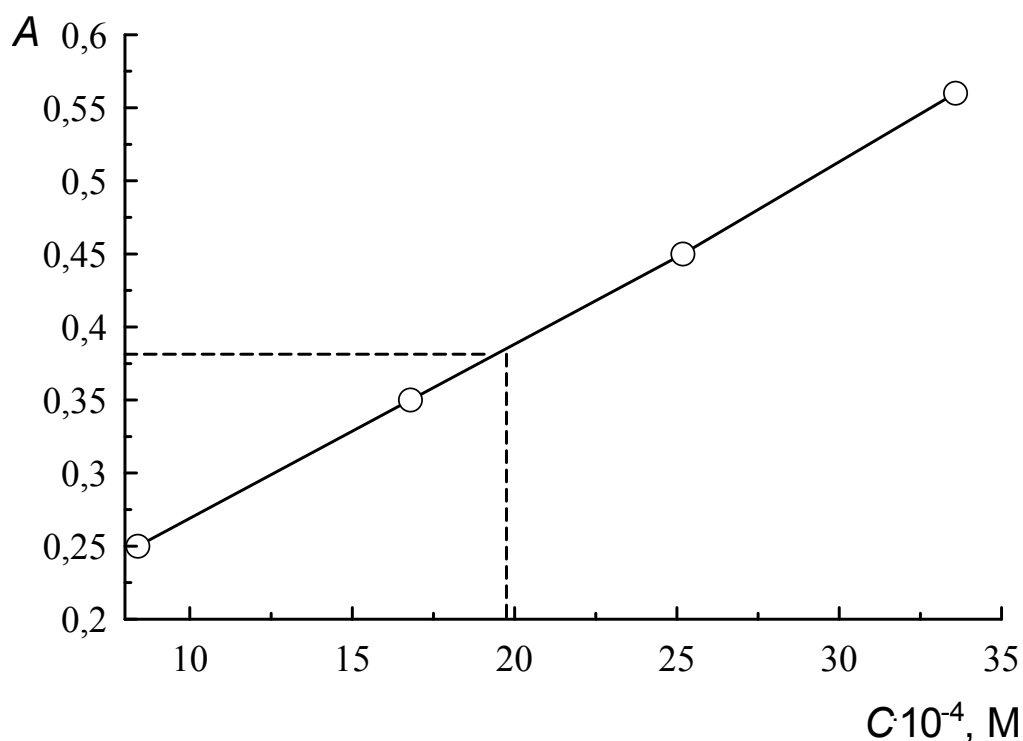


Рис.15. Градуировочный график.

На оси ординат откладываем $A_x=0,38$, проводим линию до пересечения с прямой, опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и находим концентрацию анализируемого раствора в объеме 100,0 мл: $C=0,001931$ М. По закону эквивалентов найдем концентрацию в растворе до разбавления (5,0 мл)

$$C = \frac{100,0 \cdot 0,001931}{5,0} = 0,03862 \text{ (M)}.$$

Концентрация в аликвоте раствора (5,0 мл) и в мерной колбе (250,0 мл) одинаковая. Рассчитаем концентрацию в аликвоте 10,0 мл исследуемого раствора

$$C = \frac{250,0 \cdot 0,03862}{10,0} = 0,9655 \text{ (M)}.$$

Концентрация магния в аликвоте (10,0 мл) и в исходном растворе (1,0 л) одинаковая. Найдем массовую концентрацию магния в исходном растворе

$$\rho^* = C \cdot M = 0,9655 \cdot 24,305 = 23,67 \text{ (г/л)}$$

Найдем массу магния в 1 л раствора

$$m = \rho^* \cdot V = 23,67 \cdot 1 = 23,67 \text{ (г)}$$

Найдем массовую долю магния

$$\omega = \frac{m(\text{Mg}^{2+}) \cdot 100\%}{m_{\text{навески}}} = \frac{23,67 \cdot 100\%}{35,0269} = 67,58(\%).$$

7. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Пример 22 поможет Вам при решении задач № 181 – 183.

Определить нормальную концентрацию муравьиной кислоты, если показатель преломления 12,21 % -го раствора ее равен 1,3405, а показатель преломления исследуемого раствора равен 1,3375, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость. ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3330$).

Решение: Так как зависимость между показателем преломления и концентрацией прямолинейна, в данном можно использовать для расчетов рефрактометрический фактор.

Расчитаем рефрактометрический фактор, приняв в качестве n_0 показатель преломления воды

$$F = \frac{1,3405 - 1,3330}{12,21} = 0,000614$$

Рассчитываем процентную концентрацию муравьиной кислоты.

$$\omega_x = \frac{(n_x - n_0)}{F} = \frac{(1,3375 - 1,3330)}{0,000614} = 7,33\%$$

Находим по справочнику плотность 7,33 %-го раствора муравьиной кислоты $\rho = 1,1776$ г/мл. Рассчитываем массу 1 л раствора

$$m = \rho \cdot V = 1,1776 \cdot 1000 = 1177,6 \text{ г.}$$

В одном литре раствора содержится муравьиной кислоты

$$m = \frac{m \cdot \omega}{100} = \frac{7,33 \cdot 1177,6}{100} = 86,3 \text{ г.}$$

Рассчитываем нормальную концентрацию муравьиной кислоты

$$C = m / M = 86,3 / 46,0257 = 1,875 \text{ моль/л.}$$

Пример 23 поможет Вам при решении задач № 184 – 186 и № 194 – 195.

Для определения состава раствора этилового спирта в воде были определены показатели преломления стандартных растворов (табл.8)

Таблица 8

C, г/100 мл	5	10	15	20	25
n_D^{20}	1.3362	1.3396	1.3433	1.3470	1.3504

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,3450. Рассчитать молярную концентрацию этилового спирта.

Решение. Строим градуировочный график в координатах: показатель преломления (n) – концентрация спирта в растворе (рис.16).

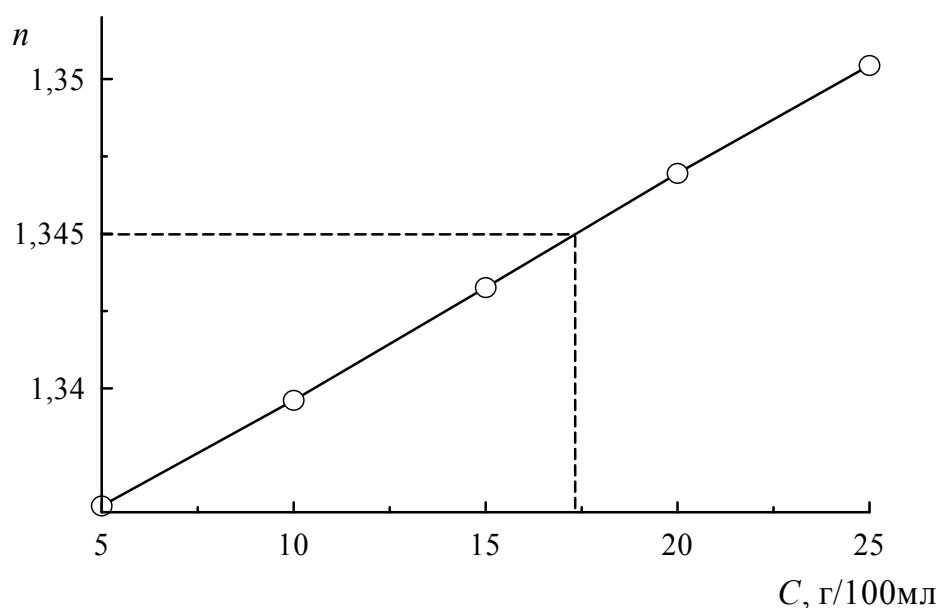


Рис.16. Зависимость показателя преломления этилового спирта от концентрации.

По графику находим $C_x = 17$ г/100 мл или 170 г/л. Рассчитываем молярную концентрацию этилового спирта.

$$C = 170/94,0654 = 1,807 \text{ М}$$

Пример 24 поможет Вам при решении задачи № 187.

Найти концентрацию (масс.%) нитроэтана в смеси с нитробензолом если удельная рефракция смеси $0,255 \text{ см}^3/\text{г}$, плотности $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 1,038$ и $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 1,1930 \text{ г/см}^3$; а показатели преломления $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 1,3902$ и $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 1,5526$.

Решение. Для решения задачи воспользуемся правилом аддитивности рефракций.

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2$$

где: r_1 и r_2 – удельные рефракции нитроэтана и нитробензола;

ω_1 и ω_2 – массовые доли нитроэтана и нитробензола.

Поскольку

$$\omega_1 + \omega_2 = 1,$$

то

$$r_{\text{смеси}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1 - \omega_1). \quad (1)$$

Удельную рефракцию каждого компонента смеси рассчитаем по формуле

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} = \frac{1,3902^2 - 1}{1,3902^2 + 2} \cdot \frac{1}{1,038} = 0,2285,$$

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = \frac{1,5526^2 - 1}{1,5526^2 + 2} \cdot \frac{1}{1,193} = 0,2680.$$

Подставим величины удельных рефракций в формулу(1)

$$0,255 = 0,2285 \cdot \omega_1 + 0,2680 \cdot (1 - \omega_1)$$

и рассчитываем массовую долю компонентов

$$\omega_1 = 0,329. \quad \omega_2 = 1 - \omega_1 = 0,671.$$

Рассчитываем процентную концентрацию компонентов как $\omega \cdot 100$. Процентное содержание нитроэтана составляет 32,9 %, а нитробензола 67,1 %.

Задача № 188 решается по тем же формулам, но в ней поставлена обратная задача, по составу раствора рассчитать удельную рефракцию.

Пример 25 поможет Вам при решении задачи № 189-193.

В табл.9 приведены показатели преломления растворов NaNO_3 при различных концентрациях.

Таблица 9

$C, \text{г}/100 \text{ мл}$	2	4	6	8	10
n	1,3354	1,3376	1,3397	1,3418	1,3439

Рассчитайте рефрактометрические факторы, усредните и определите концентрацию вещества (моль/л) в растворе, если его показатель преломления равен 1,3385.

Решение. Рассчитаем рефрактометрические факторы, приняв в качестве n_0 показатель преломления воды, равный 1,3330

$$F_1 = \frac{1,3354 - 1,3330}{2} = 0,0012;$$

$$F_2 = \frac{1,3376 - 1,3330}{4} = 0,00115;$$

$$F_3 = \frac{1,3397 - 1,3330}{6} = 0,00112;$$

$$F_4 = \frac{1,3418 - 1,3330}{8} = 0,0011;$$

$$F_5 = \frac{1,3439 - 1,3330}{10} = 0,00109.$$

Рассчитаем среднее значение рефрактометрического фактора

$$F_{\text{ср}} = \frac{0,0012 + 0,00115 + 0,0112 + 0,0011 + 0,00109}{5} = 0,00113.$$

Рассчитаем концентрацию вещества в растворе

$$C = \frac{1,3385 - 1,3330}{0,00113} = 4,87 \text{ г/100мл.}$$

Рассчитываем молярную концентрацию NaNO_3

$$C = \frac{C \cdot 10}{M_{\text{NaNO}_3}} = \frac{4,87 \cdot 10}{84,9947} = 0,573 \text{ моль/л.}$$

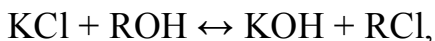
8. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

8.1. Ионный обмен

Пример 26 поможет Вам при решении задач **196, 200–202**.

Для определения примесей в загрязненной соли KCl навеску 1,3551 г растворили в 200 мл дистиллированной воды. Для анализа отобрали аликвоту 10 мл и пропустили через колонку с анионитом в OH -форме. Элюат оттитровали 0,1000 н раствором HCl . Определить массовую долю примесей в соли, если на титрование израсходовано 8,3 мл HCl .

Решение. При пропускании хлорида калия через слой анионообменника ROH на границе фаз протекает ионообменная реакция



в результате которой образуется щелочь KOH , количество которой эквивалентно количеству исходной соли:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{KCl}) \text{ или } C(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = C(\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}).$$

По результатам титрования можно найти $n(\text{KOH})$ в элюате: в соответствии с законом эквивалентов $n(\text{KOH}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$. Таким образом, $C(\text{KCl}) \cdot V(\text{KCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$,

$$C(\text{KCl}) = (C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) / V(\text{KCl}),$$

$$C(\text{KCl}) = (0,1000 \cdot 8,3) / 10 = 0,083 \text{ (моль-экв/л)}.$$

Масса KCl в исследуемом растворе:

$$m(\text{KCl}) = C(\text{KCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot M(\text{KCl}) \cdot f_{\text{эквKCl}}.$$

Т.к. $f_{\text{эквKCl}} = 1$, $M(\text{KCl}) = 74,5513$ г/моль, то:

$$m(\text{KCl}) = 0,083 \cdot 0,2 \cdot 74,5513 \cdot 1 = 1,2376 \text{ (г)}.$$

Соответственно, масса примесей в исходной навеске:

$$m_{\text{пр}} = m_{\text{нав}} - m(\text{KCl}) = 1,3551 - 1,2376 = 0,1175 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем массовую долю примесей в соли:

$$\omega_{\text{пр}} = (m_{\text{пр}} / m_{\text{нав}}) \cdot 100\% = (0,1175 / 1,3551) \cdot 100\% = 8,67\%.$$

Ответ: $\omega_{\text{пр}} = 8,67\%$.

Пример 27 поможет Вам при решении задач 197–202.

К навеске набухшего катионита в H^+ -форме (2,5 г в пересчете на сухой ионит), обменная емкость которого составляет 3,6 ммоль-экв/г, прилили 100 мл 0,06 М раствора CuSO_4 . Определить концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе после установления равновесия.

Решение. Рассчитаем количество моль-эквивалентов ионов Cu^{2+} в исходном растворе:

$$n(1/2 \text{Cu}^{2+}) = C(1/2 \text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{р-ра}}.$$

$$n(1/2 \text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot 0,06 \cdot 0,1 = 0,012 \text{ (моль-экв) (или 12 ммоль-экв)}.$$

Т.к. из определения обменной емкости ионита следует, что 1 г сухого ионита обменивает 3,6 ммоль-экв ионов, соответственно 2,5 г ионита обменивают $2,5 \cdot 3,6 = 9$ ммоль-экв ионов.

После установления равновесия в растворе останется:

$$n_{\text{ост}} = 12 - 9 = 3 \text{ (ммоль-экв) ионов } \text{Cu}^{2+}.$$

Соответственно, концентрация ионов Cu^{2+} составит:

$$C(1/2 \text{Cu}^{2+}) = n_{\text{ост}} / V_{\text{р-ра}}$$

$$C(1/2 \text{Cu}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль-экв/л)},$$

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 1/2 \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 0,015 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,015$ моль/л.

Пример 28 поможет Вам при решении задачи 203.

Через колонку, содержащую 4 г катионита в H^+ -форме, пропустили 150 мл 0,05 М FeCl_3 . Выходящий из колонки элюат собирали порциями по 25 мл, обрабатывали раствором $\text{KCNS} + \text{HNO}_3$ для получения окрашенных комплексов и фотометрически определяли концентрацию железа (III) в

элюате, моль/л. Рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита (ПДОЕ) по железу.

№ порции	1	2	3	4	5	6
$C(\text{Fe}^{3+})$, М	0	0	0,004	0,03	0,05	0,05

Решение. Рассчитаем количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} , поступившего в колонку:

$$n^0(1/3 \text{Fe}^{3+}) = C(1/3 \text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,150 \cdot 1000 = 22,5 \text{ (ммоль-экв).}$$

Чтобы найти суммарное количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} на выходе из колонки, рассчитаем количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} в каждой порции элюата.

В порциях №1 и №2 Fe^{3+} отсутствует.

В порции №3:

$$n(1/3 \text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 0,004 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 0,3 \text{ (ммоль-экв).}$$

В порции №4:

$$n(1/3 \text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 0,03 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 2,25 \text{ (ммоль-экв).}$$

В порциях №5 и №6 содержится одинаковое количество Fe^{3+} :

$$n(1/3 \text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 3,75 \text{ ммоль-экв).}$$

Суммируем:

$$\sum n(1/3 \text{Fe}^{3+}) = 0,3 + 2,25 + 2 \cdot 3,75 = 10,05 \text{ (ммоль-экв).}$$

Рассчитаем количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} , поглощенного катионитом, по разности поступившего и вышедшего количества:

$$n_{\text{погл}}(1/3 \text{Fe}^{3+}) = n^0(1/3 \text{Fe}^{3+}) - \sum n(1/3 \text{Fe}^{3+}) = 22,5 - 10,05 = 12,45 \text{ (ммоль-экв).}$$

Тогда:

$$\text{ПДОЕ} = n_{\text{погл}}(1/3 \text{Fe}^{3+}) / m_{\text{кат}} = 12,45 / 4 = 3,11 \text{ ммоль-экв/г.}$$

Ответ: ПДОЕ = 3,11 ммоль-экв/г.

7.2. Хроматография

Пример 29 поможет Вам при решении задач № 204 – 206.

Рассчитать массовую долю (%) компонентов смеси по данным, полученным методом газо-жидкостной хроматографии (табл.10):

Таблица 10

Вещество	S , мм ²	k
----------	-----------------------	-----

бензол	35,6	0,78
гексан	24,8	0,86
этанол	50,2	1,40
о-ксилол	10,3	0,84

Решение. Для расчетов будем использовать метод внутренней нормализации. Поэтому расчет результатов будем проводить по формуле

$$\omega_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot 100}{\Sigma(k_i S_i)}$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента, рассчитанный по формуле; S_i и $S_{ст.}$ – площади пиков i -го компонента.

Рассчитаем величину $\Sigma(k_i S_i)$

$$\Sigma(k_i S_i) = 0,78 \cdot 35,6 + 0,86 \cdot 24,8 + 1,40 \cdot 50,2 + 0,84 \cdot 10,3 = 128,028.$$

Рассчитаем содержание компонентов в смеси:

$$\omega_{\text{бензола}} = 0,78 \cdot 35,6 \cdot 100 / 128,028 = 21,7 \%;$$

$$\omega_{\text{гексана}} = 0,86 \cdot 24,8 \cdot 100 / 128,028 = 16,7 \%;$$

$$\omega_{\text{этанола}} = 1,40 \cdot 50,2 \cdot 100 / 128,028 = 54,9 \%;$$

$$\omega_{\text{о-ксилола}} = 0,84 \cdot 10,3 \cdot 100 / 128,028 = 6,7 \%.$$

Пример 30 поможет Вам при решении задач № 207 – 209.

Фракцию, полученную после выделения о-ксилола из продуктов каталитического риформинга, проанализировали методом газожидкостной хроматографии на содержание этилбензола с применением толуола в качестве внутреннего стандарта (табл.11):

Таблица 11

Взято		$S_{\text{этилбензола}},$ мм ²	k	$S_{\text{толуола}},$ мм ²	k
$m(\text{фракции}),$ г	$m(\text{толуола}),$ г				
18,54	1,98	108	0,82	95	0,79

Рассчитать массовую долю (%) этилбензола во фракции.

Решение. При анализе использовался метод внутреннего стандарта. Поэтому расчеты проводим с использованием формулы данного метода

$$\omega_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot r \cdot 100}{k_{ст} S_{ст}}$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента; S_i и $S_{ст.}$ – площади пиков i -го компонента и внутреннего стандарта; r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта).

Рассчитаем величину r :

$$r = m_{ст.}/m_{смеси} = 1,98 / 18,54 = 0,1068$$

Вычислим массовую долю этилбензола во фракции

$$\omega_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot r \cdot 100}{k_{ст} S_{ст}} = \frac{0,82 \cdot 108 \cdot 0,1068 \cdot 100}{0,79 \cdot 95} = 12,6 \%$$

Пример 31 поможет Вам при решении задач № 210 – 212.

Пример α -метилстирол в фенольной фракции производства ацетона и фенола кумольным методом определяли методом газовой хроматографии, используя стирол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика (табл. 12)

Таблица 12

$\omega_{\alpha\text{-метилстирола}}$	1,0	2,0	3,0	4,0
$S_{\alpha\text{-метилстирола}}/S_{\text{стирола}}$	0,88	1,10	1,32	1,56

Рассчитать массовую долю (%) α -метилстирола в исследуемом образце, если основание пика α -метилстирола равно 24 мм а высота – 80 мм, основание пика стирола – 20 мм а высота – 68 мм. При решении принять k обоих веществ равным 1.

Решение. Рассчитаем площади пиков α -метилстирола и стирола как площадь треугольника

$$S_{\alpha\text{-метилстирола}} = \frac{1}{2} \cdot 24 \cdot 80 = 960 \text{ мм}^2;$$

$$S_{\text{стирола}} = \frac{1}{2} \cdot 20 \cdot 68 = 680 \text{ мм}^2.$$

Рассчитаем отношение $S_{\alpha\text{-метилстирола}}/S_{\text{стирола}}$

$$S_{\alpha\text{-метилстирола}}/S_{\text{стирола}} = 960 / 680 = 1,41.$$

Построим градуировочный график (Рис. 17):

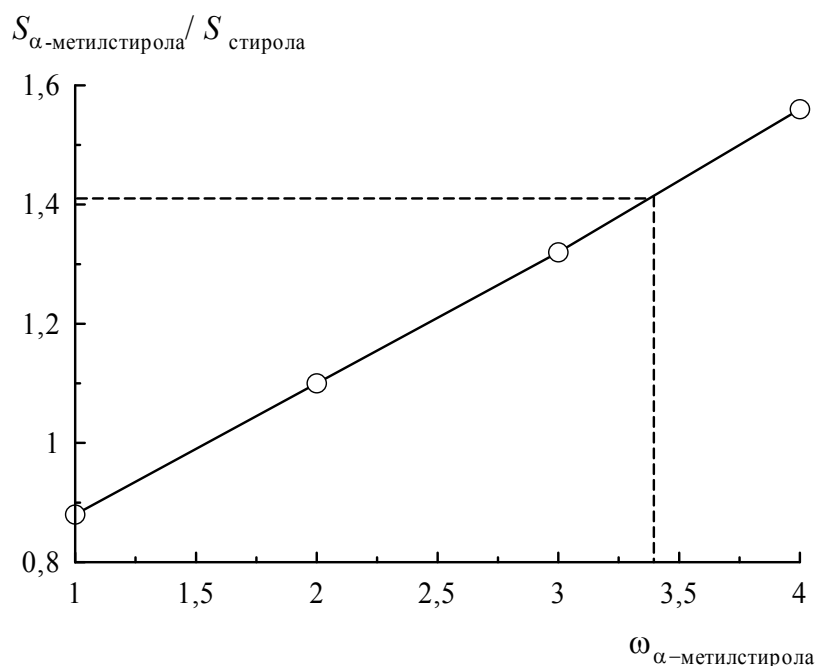


Рис.17. Зависимость $S_{\alpha\text{-метилстирола}} / S_{\text{стирола}}$ от массовой доли α -метилстирола.

По градуировочному графику определяем массовую долю α -метилстирола $\omega_{\alpha\text{-метилстирола}} = 3,4 \%$.

Пример 32 поможет Вам при решении задач № 213 – 217.

Пример Для хроматографического определения меди на бумаге, импрегнированной диэтилдитиокарбаминатом свинца методом осадочной хроматографии приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 0,6254 г растворили в колбе объемом 100 мл. Затем из этой колбы взяли 10,0, 15,0 и 20,0 мл раствора и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в колбе на 50,0 мл. Определить содержание меди в исследуемом растворе (г), если высота пиков окрашенных зон для стандартных растворов равны 27,8, 40,2 и 65,1 мм, а для исследуемого раствора 52,1 мм.

Решение. Рассчитаем концентрацию меди в исходном стандартном растворе

$$C_{\text{исх}} = \frac{m_{\text{нав}} \cdot M_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuSO}_4} \cdot V} = \frac{0,6254 \cdot 63,56}{251,284 \cdot 100} = 0,001581 \text{ г/мл.}$$

Рассчитаем концентрацию меди в стандартных растворах

$$C_1 = 0,001581 \cdot 10,0 / 50,0 = 0,0003162 \text{ г/мл;}$$

$$C_2 = 0,001581 \cdot 15,0 / 50,0 = 0.0004743 \text{ г/мл};$$

$$C_3 = 0,001581 \cdot 20,0 / 50,0 = 0.0006324 \text{ г/мл};$$

Построим градуировочный график в координатах высота пиков h , мм – концентрация меди, г/мл (Рис.18)

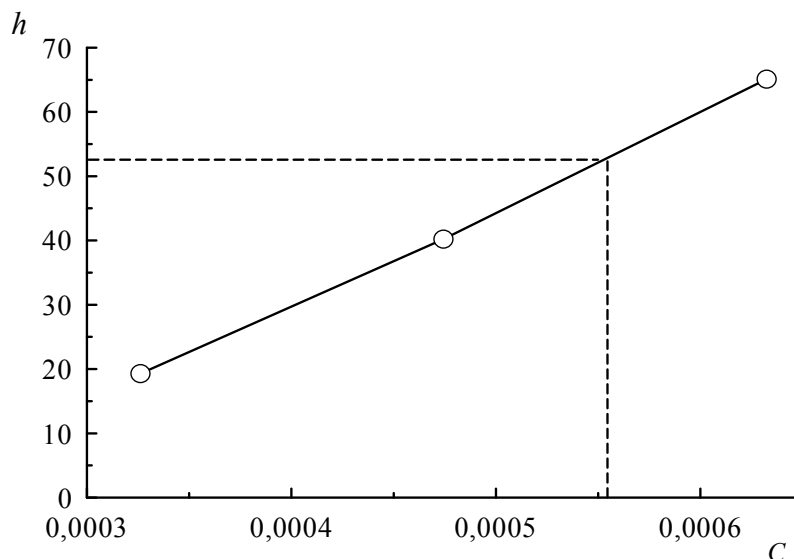


Рис.18. Зависимость высоты пиков от концентрации.

По графику определяем концентрацию исследуемого раствора $C_x = 0,00056$ г/мл и рассчитываем массу меди

$$m = C_x \cdot V_x = 0,00056 \cdot 50 = 0,0280 \text{ г}$$

Пример 33 поможет Вам при решении задач № 218 – 220.

Для определения дибутилфталата (ДБФ) в пищевых продуктах использовали метод тонкослойной хроматографии. При исследовании стандартных образцов получены следующие результаты (табл.13)

Таблица 13

Концентрация ДБФ, мкг/0,03 мл	2,5	5	7,5	17,5
Площадь пятна, мм ²	6,87	10,89	13,71	23,44

Навеску капусты массой 100 г обработали этиловым спиртом, затем полученный экстракт упарили до 10,0 мл. 0,03 мл полученного раствора использовали для проведения анализа, методом

тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью $12,58 \text{ мм}^2$.
 Определить концентрацию ДБФ в капусте (мг/кг).

Решение: Строим градуировочный график в координатах $\lg S - \lg C$ (рис.19).

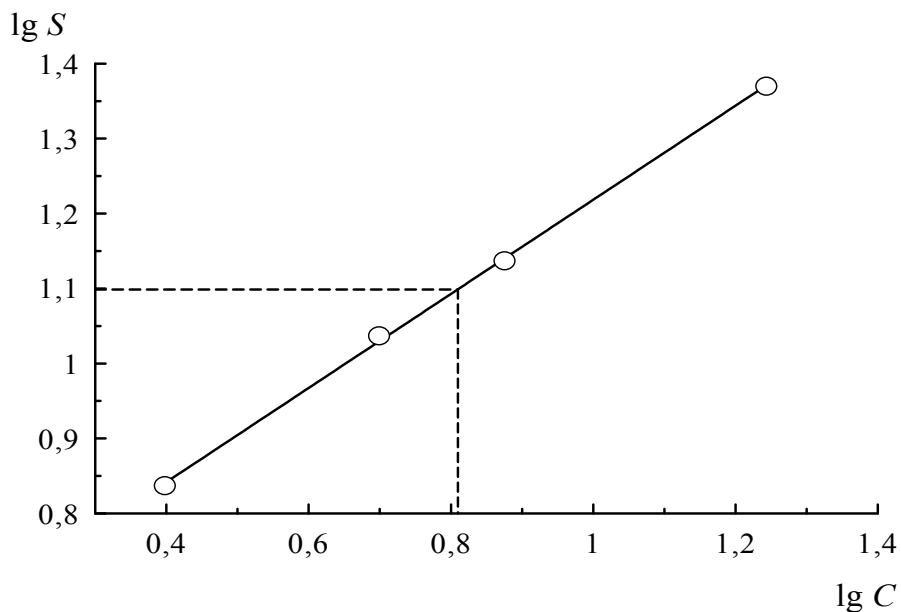


Рис.19 . Зависимость $\lg S - \lg C$.

По графику находим $\lg C = 0,805$. Отсюда $C = 10^{0,805} = 6,4 \text{ мкг}/0,03 \text{ мл}$.

Рассчитаем массу ДБФ в 100 г капусты из пропорции:

$$\begin{array}{l} 0,03 \text{ мл} \text{ — } 6,4 \text{ мкг} \\ 10 \text{ мл} \text{ — } x \end{array}$$

$x = 2130 \text{ мкг}$. Следовательно в 1 кг капусты содержится 21300 мкг ДБФ.

Найдем концентрацию ДБФ в капусте

$$C = 21300/1000 = 21,3 \text{ мг/кг}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко Н. А. Физико-химические методы анализа: программа, методические указания и контрольные задания/ Н. А. Коваленко, Н. Ф. Поповская, А. Е. Соколовский, И. В. Юрьева, Е. В. Радион.– Минск, 2003. – 37 с.
2. Соколовский А. Е. Аналитическая химия. Справочные материалы: учебно-методическое пособие/ А.Е.Соколовский, Е.В.Радион.– Минск, 2005. – 80 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.– М.: Химия, 1989.
4. Соколовский А. Е. Физико-химические методы анализа: тексты лекций/ А. Е. Соколовский, Е. В. Радион.– Минск, 2008. – 120 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. Потенциометрический метод анализа	3
1.1 Прямая потенциометрия	3
1.2 Потенциометрическое титрование	5
2. Кодуктометрические методы анализа	10
3. Электрохимические методы анализа, основанные на применении электролиза	13
3.1. Вольтамперометрия	13
3.2. Амперометрическое титрование	15
3.3. Электрогравиметрия	16
3.4. Кулонометрия	17
4. Фотометрические методы анализа	18
5. Эмиссионная фотометрия пламени	24
6. Турбидиметрия и нефелометрия	27
7. Рефрактометрия	31
8. Методы разделения и концентрирования	35
8.1. Ионный обмен	35
7.2. Хроматография	37
ЛИТЕРАТУРА	43

Физико-химические методы анализа

Составители: Соколовский Александр Евгеньевич
Шакуро Наталия Федоровна
Кийко Татьяна Николаевна

Редактор

Подписано в печать . . . 2008. Формат 60 x 84 1/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. . Усл. кр. -отт. . Уч.-изд. л. .
Тираж 00 экз. Заказ .

Налоговая льгота – Общегосударственный классификатор
Республики Беларусь ОК РБ 007-98; код 22.11.20.600.
Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220050. Минск, Свердлова, 13а.

Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.2008.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
технологического университета. 220050. Минск, Свердлова, 13.