Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Одеська політехніка»

Інститут хімічних технологій та фармації

Кафедра фармації

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт з дисципліни

«Аналітична хімія з інструментальними методами аналізу»

Частина 1. Електрохімічні методи аналізу

Одеса-2022

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Одеська політехніка»

Інститут хімічних технологій та фармації

Кафедра фармації

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт з дисципліни

«Аналітична хімія з інструментальними методами аналізу»

Частина 1. Електрохімічні методи аналізу

для здобувачів вищої освіти всіх спеціальностей ІХТФ

 ЗАТВЕРДЖЕНО на засіданні

 кафедри фармації

 Протокол № 5 від 25 травня 2022 р.

Одеса-2022

Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Аналітична хімія з інструментальними методами аналізу» Частина І. Електрохімічні методи аналізу для студентів всіх спеціальностей ІХТФ. / Укладачі: Ракіпов І.М., Цимбал І.П., Пономарьова Л.А. Одеса, «Одеська політехніка», 2022. - 50 с.

Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Інструментальні методи хімічного аналізу» Частина І. Електрохімічні методи аналізу призначені для здобувачів вищої освіти 2 курсу, рівня підготовки бакалавр які навчаються за спеціальностями 161 Хімічні технології та інженерія, 226 Фармація, промислова фармація.

Коротко викладені теоретичні основи електрохімічних методів аналізу та приведені 19 лабораторних робот (полярографія, потенціометрія, кондуктометрія).

Укладачі: Ракіпов І.М., к.х.н., доц.,

 Цимбал І.П., к.х.н., доц.,

 Пономарьова Л.А., асист.

 .

Відповідальний за випуск Гайдаржи І.М., к.х.н. доц.

Затверджено методичною комісією Інституту хімічних технологій та фармації.

**Вступ**

Дані методичні вказівки містять описи лабораторних робіт і стислі теоретичні зведення по таки методи фізико-хімічного аналізу:

1. Полярографія та амперометрія
2. Потенціометрія;
3. Кондуктометрія і високочастотне титрування;
4. Кулонометрія.

Мета лабораторного практикуму - підготувати студентів до осмисленого вибору необхідного методу аналізу для рішення поставленої конкретної задачі, придбати практичні навики роботи з електронною апаратурою, уміти правильно оформити результати виконаної роботи, освоїти методи математичної статистики, обробки даних аналізу.

1. **Полярографія та амперометрія**

**1.1. Сутність полярографічного методу аналізу**

Метод полярографічного аналізу і метод амперометрічного титрування відноситься до сучасних електрохімічних засобів дослідження. Полярографічний метод був запропонований у 1922 р. відомим чеським академіком Я. Гейровським. Він заснований на вимірі сили електричного струму, що виникає внаслідок процесів окиснення чи відновлення, які протікають на поверхні робочого електрода. Полярографічний метод використовує явище поляризації - різкої зміни провідності розчину при визначеному електродному потенціалі. Для проведення полярографічного аналізу складають ланцюг із двох електродів, поверхня одного звичайно на багато більша поверхні іншого, і прикладають до цієї системи різницю потенціалів від зовнішнього джерела струму.

Одною з основних специфічних умов полярографічного методу є велике розходження в щільностях струму, що протікає при електролізі через використовувані електроди. Це досягається шляхом застосування електродів, що істотно розрізняються величиною поверхні. Робочий чи індикаційний електрод, на якому протікає електрохімічна реакція визначуваної речовини, повинний мати дуже малу поверхню (кілька квадратних міліметрів) і бути виготовлений з інертного матеріалу. Найбільш часто для цього використовують ртутний краплинний електрод (РКЕ), рідше платиновий чи графітовий обертові електроди. Другий електрод - електрод порівняння - повинний мати значно більшу поверхню. Це може бути ртуть, налита на дно полярографічної комірки, яка має контакт з приладом чи насичений каломельний електрод. Обидва електроди приєднуються до відповідних клем входу полярографа: РКЕ - до негативної клеми, а електрод порівняння - до позитивної. Полярограф дозволяє накладати на електроди напругу, що змінюється в часі. Струм, що протікає при цьому через електролітичну комірку реєструється самописним приладом.

Найпростіша схема полярографічного приладу зображена на рис. 1. Подаючи на комірку напругу, що поступово змінюється, і вимірюючи при цьому струм, одержують так звані вольтамперні криві або полярограми відновлення чи окиснення речовини на індикаторному електроді. Розшифровка полярограм дозволяє проводили якісний і кількісний аналіз досліджуваного об'єкта.

Розберемо коротко суть електрохімічних процесів, що протікають на електродах. Напруга, що накладається ззовні на електроди, викликає їх поляризацію, а також витрачається на подолання омічного опору розчину. Тому можна записати:

ЕДСзовн= Ек - Еа +іR, (1)

де Еа та Ек - потенціали відповідно анода і катода; іR — омічне спадання напруги на розчині.

В розчин, який аналізується, для підвищення його електропровідності звичайно вводять який-небудь індиферентний електроліт. У цьому випадку величина Я стає дуже малої і членом ІК можна зневажити.

Рис. 1.1. Схема полярографа: 1 - шар ртуті; 2 - аналізований розчин; 3 - електролізер; 4 - ртутний краплинний електрод; 5-резервуар ртуті; 6 - гальванометр; *7 -* розподільник напруги.



Крім того, при великій поверхні аноду густина електричного струму на ньому також дуже мала і тому такий струм не буде викликати електрохімічні процеси, тобто практично анод не буде поляризуватися. Тому в реальних умовах зовнішня напруга, що накладається, буде втрачатися тільки на поляризацію індикаторного електрода (катода). Вважаємо, що Е0 стала величина, тоді можна записати

ЕДСзовн ≈ Ек *(*2)

 У класичному полярографічному аналізі як індикаторний найчастіше використовують ртутний капаючий електрод (РКЕ), у якому ртуть під дією сили ваги витікає з дуже тонкого капіляру у вигляді безперервного потоку однакових крапель з максимальним діаметром 0.5...1мм. Час житія краплі складає 2...4 с. Ртутний капаючий електрод має ряд переваг у порівнянні з електродами, які виготовлені з інших матеріалів:

1.Велика перенапруга виділення гідрогену на ртуті дозволяє: катодно поляризувати РКЕ до достатньо негативних значень потенціалів без виникнення перешкод, зв'язаних з відновленням іонів водню (у кислих розчинах до -1.2 В, у лужних до -2.0 В відносно насиченого каломельного електрода).

2.Поверхня електрода, яка безперервно обновлюється, не забруднюється продуктами попереднього електрохімічного процесу і тому зззжди електрохімічно активна.

3.Оскільки площа поверхні краплі ртуті дуже мала, то густина електричного струму досить велика і електрод добре поляризується навіть при дуже малих (до10 -1О А) струмах.

Найбільш серйозним недоліком РКЕ являється те, що ртуть лег ко окислюється, що сильно обмежує можливості її використання в якості анода для вивчення процесів електроокиснення. При потенціалах, більш позитивних ніж +0.4 В (по відношенню до насиченого каломельного електроду), починається утворення ртуті (І) і виникаючий струм маскує полярографічні хвилі інших речовин, здатних до електроокиснення в цієї області потенціалів. На фоні хлорид- іонів анодне окиснення ртуті починається ще раніш (при +0.05 В). Тому РКЕ найчастіше використовують для визначення речовин, які електровідновлюються.

До недоліків РКЕ відноситься також висока токсичність ртуті та її пара. Тому робота з ртуттю виконується в спеціально обладнаних приміщеннях, де е добра місцева витяжна вентиляція і виконані інші вимоги по техніці безпеки.

Розглянемо коротко процеси, що протікають при катодній поляризації РКЕ. При поступовому зменшенні потенціалу катода на початку процесу сила електричного струму, що протікає через електроди та електроліт, дуже мала і лише повільно зростає при зміні потенціалу РКЕ. Цей сгрум називається залишковим. Він складається з декількох складових: фарадеєвського струму, обумовленого електроразрядом домішок, що маються в розчині (найчастіше слідів розчиненого кисню), ємкісного струму, виникнення якого обумовлено зарядженням подвійного шару на зростаючій поверхні краплі ртуті, а також мііраційного струму, обумовленого надходженням часток, що відновлюються, до катоду під впливом електричного поля (цей струм зменшують введенням у розчин великого надлишку фонового електроліту). Основну частину залишкового струму складає ємкісний струм, величина якого 10-8 – 10-7 А. Вплив залишкового струму позначається тільки при визначенні дуже малих кількостей речовини.

Якщо в аналізованому розчині міститься 10-3 – 10-5 М деполяризатора, здатного відновлюватися на РКЕ (наприклад, іонів кадмію), то при досягненні відповідного потенціалу на електроді починається процес їхнього відновлення (тобто катод деполяризується). Наприклад:

Сd2++2е̄ = Сd(Hg)↓

Сила струму при цьому різко зростає. Розведена амальгама металу, що утвориться, разом із краплею ртуті падає на дно комірки, а електроліз протікає далі на новій краплі з такою же величиною поверхні. У цих умовах розчин у приелектродному шарі швидко збіднюється іонами металу. Наступає стан, при якому концентрація іонів деполяризатора в приелектродному шарі зменшується майже до нуля, а їхня концентрація в розчині залишається постійною. При цьому надходження деполяризатора біля поверхні електрода обумовлено тільки силами дифузії, швидкість якої за інших рівних умов пропорційна градієнту (перепаду) концентрації деполяризатора на поверхні електрода та у всій масі розчину. В розглянутому випадку ця швидкість буде пропорційна концентрації іонів деполяризатора в розчині. У цьому стані при досягненні деякого потенціалу число частинок, що відновлюються на РКЕ за одиницю часу, стає рівним числу частинок, що дифундують із глибини розчину в приелектродний шар. Градієнт концентрації стає рівним нулю. Це приводить до того, що через розчин проходить електричний струм, який не збільшується при подальшій зміні потенціалу РКЕ до більш негативних значень. Такий струм називається граничним дифузійним струмом. У цьому випадку на вольтамперній кривій з'являється характерна ступінь чи полярографічна хвиля (рис. 1.2).

Якщо в розчині присутні іони інших металів, що відновлюються при більш негативних значеннях потенціалів, то це приводить до появи на полярограмі інших хвиль і так далі, доки не почнуть розряджатися частинки фону. Полярографічна хвиля - це різновид поляризаційної кривої. Для з'ясування причини утворення кривої даної форми, розглянемо процеси, що протікають на мікроелектроді (катоді) при зміні його потенціалу в розчині, що містить 0,1 М нітрату калію і звільненому від кисню.



На рис.1.2 можна виділити ділянки: АВ, ВС, СD, DЕ.

Розглянемо процеси, що протікають на кожній ділянці. На АВ сила електричного струму мало відрізняється від нуля і лише незначно зростає. При зануренні електрода в розчин на його поверхні утвориться подвійний електричний шар. Утворення подвійного електричного шару супроводжуєгься рухом зарядів, що викликає струм у зовнішньому ланцюзі.

Якщо розчин недостатньо очищений від домішок речовин, які легко відновлюються, можливо також виникнення струму, викликаного відновленням цих речовин. Звичайно струм зарядження і струм, що виникає за рахунок домішок, поєднують і називають залишковим.

При подальшому збільшенні потенціалу мікроелектрода досягається потенціал, при якому можливе відновлення Сd2+ чи будь-якої досліджуваної речовини. У ланцюзі виникає струм, що зростає із збільшенням потенціалу електрода (ВС). Процес відновлення складається з декількох стадій:

* дифузії іона до поверхні електроду;
* передачі електрона від електрода іону;
* виходу продуктів реакції зі сфери реакції;
* розчинення в матеріалі електрода та ін.

Кожна **з** цих стадій може бути самою повільною **з** перерахованих.

Концентраційна поляризація - момент, коли всі іони, що надходять до електроду за рахунок дифузії, негайно розряджаються, так що концентрація в приелектродному шарі стає мало відмінної від нуля. Подальше збільшення величини сили струму з цього моменту неможливо. Струм, що протікає в цей момент у ланцюзі, називається граничним дифузійним струмом

Іg=КС(3)

Подальше збільшення потенціалу електрода не може привести до збільшення величини сили струму, і на поляризаційній кривій виникає площадка СD.

Потім досягається потенціал, при якому починається розкладання води і виникає ділянка DЕ.

**1.2. Якісний полярографічний аналіз**

Найважливішої полярографічною характеристикою електроактивної речовини є потенціал електроду, при якому досягається значення струму, рівне половині граничного дифузійного струму ( половині висоти хвилі). Цей потенціал одержав назву потенціалу напівхвилі (*Е1/2*). Графічний спосіб його визначення при обробці отриманої полярограми зображений на рис. 1.3. Значення *Е1/2* не залежить від концентрації електроактивної речовини і визначається стандартним окисно-відновним потенціалом системи, що відповідає електродному процесу, наприклад Сd2+/Сd (відносно насиченого каломельного електроду). Тобто величина E1/2 залежить тільки від природи деполяризатора, що є основою якісного полярографічного аналізу. Потенціали E1/2 відновлення іонів металів на різних фонах приводяться в довідниках по аналітичній хімії.



Рис. 1.3. Графічний метод визначення потенціалу напівхвилі.

Якщо процес відновлення іонів металу на РКЕ є зворотним і швидкість його визначається тільки швидкістю дифузії, то, використовуючи рівняння Нернста, можна вивести співвідношення між потенціалом електроду і електричним струмом, що протікає через розчин. Це співвідношення одержало назву рівняння полярографічної хвилі (рівняння Гейровського - Iльковича):

E= E1/2 - $\frac{0.058}{n}lg\frac{I}{Id-I}$ (4)

де *Е* - потенціал у будь-якій точці хвилі; *Е1/2* - потенціал напівхвилі;I - сила струму в даній точці хвилі; *Іd* - граничний дифузійний струм, n - число електронів, що приймають участь у реакції.

Використовуючи це рівняння, можна точно визначити потенціал напівхвилі. Для цього будують графік полярографічної хвилі в координатах E- lg$ \frac{I}{Id-I}$ (рис.3). Потенціал, що відповідає точці графіка зі значенням

lg$ \frac{I}{Id-I}$ = 0

є потенціалом напівхвилі (тобто вільний член у рівнянні (4)).

Нахил прямої, отриманої в зазначених координатах, визначається кутовим коефіцієнтом 0.058/n. При оборотному характері процесу відновлення, по цьому кутовому коефіцієнті можна розрахувати кількість електронів, що приймають участь у реакції. Для цього необхідно, відповідно до одиниці виміру координат, знайти співвідношення

 $\frac{∆E}{∆lg\frac{I}{Id-I}}$ = $\frac{0.058}{n}$ (5)

тобто кутовий коефіцієнт. Теоретично для оборотних процесів він складає (при 20 С):

n=1 - 0.058, n=2 - 0.029, n=3 - 0.020.

Потенціал E1/2 залежить від того, у якій формі знаходиться іон даного металу в розчині. Тут мається на увазі можливість утворення комплексних частинок. У залежності від стійкості комплексної сполуки розряд частки на РКЕ буде відбуватися важче, що *виражається у* зміщенні E1/2 до більш негативних значень потенціалу. У випадку оборотних електродних Процесів величина зміщення *E1/2* при зміні концентрації комплексоутворюючого реагенту може бути використана для визначення константи стійкості комплексної сполуки і координаційного числа. Цю особливість розряду комплексних іонів широко використовують для поліпшення можливості роздільного полярографічного визначення іонів металів, що мають на даному фоні близькі значення потенціалів напівхвиль. Таким способом можливо підвищити дозволену здатність, (по потенціалах) класичного полярографічного методу. Для надійного визначення декількох деполяризаторів по одній полярограмі необхідно, щоб різниця у величинах *E1/2* складала не менш ніж 200 мВ.

Часто спостерігається перекручування полярографічних хвиль максимумами різної форми. У деяких випадках їхнє виникнення зв'язане з особливостями механізму електрохімічного процесу, але найчастіше вони бувають обумовлені різким збільшенням подачі деполяризатора до електрода внаслідок місцевого перемішування розчину. У залежності від причин їхнього виникнення розглядаються максимуми І, II, III, IV роду. Докладно про максимуми можна прочитати в [2].

**1.3. Кількісний полярографічний аналіз**

Пропорційність дифузійного струму концентрації визначуваної речовини дозволяє виконувати кількісні визначення полярографічним методом, при змісті електроактивних сполук у розчині в межах 10-3... 10-5 моль/л. Для цих цілей можуть бути використані три методи розрахунку визначуваної концентрації: каліброваного графіка; метод стандартів; метод добавок.

У першому методі будують графік залежності граничного струму від концентрації визначуваного іона. При цьому концентрація може бути: задана в різних одиницях. Величину струму (висоту полярографічної хвилі) вимірюють або в одиницях струму (мА), або в мм.

Звичайно ця залежність являє собою пряму, що проходить через початок координат. Відхилення від пропорційності чи не проходження графіка через початок координат може бути зв'язано або з високою концентрацією деполяризатора, або з присутністю в розчині сполук, що відновлюються на РКЕ при більш позитивних потенціалах. Такою речовиною найчастіше є розчинений кисень, який можна видалити продуванням через розчин інертного газу (азоту, водню чи аргону, якщо розчин містить сильні кислоти) чи додаванням до розчину речовин, що відновлюють кисень до води (твердий сульфіт натрію, при рН > 7).

Метод каліброваного графіка, побудованого попередньо для відомих концентрацій визначуваного іона при обраному фоні, використовують звичайно при масових визначеннях. Цей метод вимагає збереження постійних умов полярографування (висота стовпа ртуті, той самий капіляр, сталість температури та ін.). Другий метод кількісних розрахунків - метод стандартів - полягає в тому, що крім полярограми визначуваного іона, у тих же умовах знімають полярограму розчину з точно відомою концентрацією цього іона. У цьому випадку невідому концентрацію можна розрахувати по формулі:

Сx = IxcCст/Іст (6)

При роботі за методом добавок після зняття полярограми аналізованого розчину, у нього додають визначений об'єм стандартного розчину і знову знімають полярограму з тим же капіляром. Знаючи точний об'єм вихідного аналізованого розчину, об'єм стандартного розведеного розчину, висоту хвиль до та після додавання стандарту і з огляду на розведення, розраховують концентрацію визначуваного іона:

Cx=$\frac{h\*С\*V}{H\left(Vo-Vcм\right)Vo\*h}$ (7)

чи, що те ж саме Cx=$\frac{h\*С\*V}{H\left(Vo-Vcм\right)Vo\*h}$ (8)

де Сх, Ссm - концентрація відповідно обумовлена і стандарту (моль/л); Vо, Vсm об'єм відповідно розчину в комірці і введеного стандарту (мл); hх висота хвилі визначуваного іона (мм); Н - сумарна висота хвилі. Коли об'єм стандарту, що вводиться, набагато менше об'єму розчину в комірці, розведенням розчину можна зневажити і для розрахунків використовувати наступну формулу:

Cx=$\frac{h\*С\*V}{HVcm+\left(H-hx\right)Vo}$ (9)

Для розрахунку відсоткового вмісту визначуваного металу в аналізованому зразку можна використовувати формулу (10), виведену для умов, коли об'ємрозчину в ячейці складає 20 мл, а наважка зразка (Ь) розчинена в мірній колбі на 50 мл:

 ω= $\frac{5СxA}{b}$

де Сх- концентрація іонів металу в ячейці (моль/л); А - атомна маса металу; b - маса наважки зразку (г).

Для практичних цілей метод добавок найбільш зручний, тому що тут зберігаються постійними умови полярографірування (використовується той самий капіляр, не змінюється концентрація фонового електроліту та ін.). Найбільш точні результати виходять у тих випадках, коли сумарна висота хвилі приблизно вдвічі перевищує висоту хвилі аналізованого розчину. Тому об'єм стандартного розчину, що додається, експериментально підбирають так, щоб це правило виконувалося.

* 1. **Апаратура і техніка виконання робіт**

Електролітична комірка (електролізер), яка використовується в полярографії являє собою судину місткістю 1-50 мл із зануреними до неї робочим електродом і електродом порівняння. Електролізером може бути звичайна хімічна склянка чи судина спеціальної конструкції. Систему електродів вибирають таким чином, щоб щільність струму на цих електродах істотно розрізнялася: на робочому електроді щільність струму повинна бути велика, на електроді порівняння мізерно мала. У цьому випадку поляризуватися буде тільки робочий електрод і тільки на ньому можливі електрохімічні процеси відновлення чи окислювання іонів з розчину. Робочий електрод, як правило, має дуже малу поверхню в порівнянні з поверхнею електроду порівняння. Цей мікроелектрод може бути виготовлений із твердого матеріалу (платина, срібло, золото, графіт та ін.) чи у виді ртутної краплі, що витікає з капіляру.

РКЕ як робочий мікроелектрод використовують широко при полярографуванні речовин, що відновлюються в області потенціалів від +0,2 до -1,9 В відносно каломельного електроду.

 Робота з таким електродом вимагає ретельного дотримання усіх мір, передбачених правилами техніки безпеки при роботі із ртуттю: електролізер із РКЕ повинний бути встановлений в емальовану чи пластмасову кювету; під час роботи металева ртуть повинна бути в щільно закритих судинах під шаром водяного розчину, тому що пари ртуті дуже токсичні і легко проникають в організм через дихальні шляхи і практично не можуть бути виведені з організму; при випадковому розбризкуванні краплі ртуті, треба негайно зібрати її амальгованими мідними пластинками, а забруднену поверхню протерти 20 % розчином FeСl3, потім змити водою. Відпрацьовану ртуть необхідно зберігати в товстостінних скляних чи поліетиленових банках. Категорично забороняється виливати ртуть у раковину.

Конструктивно тверді електроди більш зручні і безпечні, ніж ртутні, але область їхнього використання обмежена. Тверді електроди являють собою дротики чи стержні, запаяні в скляні трубки. Робоча поверхня такого електрода приблизно 0,2 см2. Перед початком роботи такий електрод варто промити розчином азотної кислоти (1:1), а потім багаторазово водою. Електродом порівняння може бути шар ртуті з великою поверхнею, що знаходиться безпосередньо на дні електролізеру. Такий електрод порівняння називається внутрішнім. Зовнішній електрод порівняння електролітичним ключем з'єднується з аналізованим розчином. Потенціал внутрішнього електроду порівняння піддається впливу складу розчину, тоді як для зовнішнього електрода він залишається незмінним. Полярограф крім електролізера містить у собі пристрій, що поляризує електроди постійно змінюваною напругою та реєстратор кривих «струм - напруга» або чуттєвий гальванометр.

**1.5. Практичні роботи**

***Лабораторна робота № 1.1.***

*Якісний полярографічний аналіз катіонів Си2+, Cd 2+, Zn2+, Мп2+.*

Метою роботи є визначення наявності одного чи декількох іонів у розчині.

Для якісного визначення знімають полярограму, тобто визначають вольтамперну криву в інтервалі від 0 до 2 В. У цьому інтервалі відбувається відновлення майже всіх катіонів. Обчисливши потенціали напівхвиль і користуючись таблицями, можна визначити природу іонів, що відновлюються.

Устаткування і реактиви : полярограф, мірна колба на 50 мл, фон - суміш0,1М розчину NH4OH з1 М розчином NH4СІ, кристалічний сульфіт натрію, розчин столярного клею.

Виконання роботи

Поміщають досліджуваний розчин у мірну колбу на 50 мл, додають 0.5 г кристалічного сульфіту натрію і доводять місткість до мітки фоном. Вмикають полярограф, користуючись інструкцією до приладу. Через 10 хв. після вмикання переносять частину розчину в електролізер, додають З- 5 крапель столярного клею. Підбирають потрібну чутливість і знімають полярограму в інтервалі від 0 до 2 В. По потенціалах напівхвиль визначають, які іони знаходяться в досліджуваному розчині.

***Лабораторна робота № 1.2.***

*Кількісне визначення іонів кадмію в розчині.*

Устаткування і реактиви: полярограф, мірні колби по 25 мл -2 шт., мікропіпетка, ємкістю 1 мл, стандартний розчин кадмію (наважка 1г солі кадмію розчиненої в 1 л води), столярний клей, аміачний буфер, кристалічний сульфіт натрію.

Виконання роботи.

Побудова каліброваного графіка. У електролізер наливають 25 мл аміачного буферу і 3-5 крапель столярного клею, додають 0,5 г кристалічного Na2SO3, витримують 10 хвилин, після чого перевіряють відсутність кисню в розчині фону. До напруги 2-1,2 В прилад не повинний показувати хвилі кисню. Якщо хвиля є, додають ще Na2SO3 і повторюють дослід. Після видалення кисню з розчину в електролізер додають з мікропіпетки 0,2 мл стандартного розчину кадмію і проводять полярографування від 0,5 В до 1,0 В. З отриманої полярограми визначають висоту хвилі. Отримана хвиля повинна бути в межах 1/10 - 1/20 усієї шкали прилад)'. У противному випадку змінюють чутливість. Після цього величину чутливості протягом усієї роботи не змінюють. Додають у електролізер ще 0,2 мл стандартного розчину і проводять полярографування при цієї концентрації. Такі визначення проводять, доки не буде доданий І мл стандартного розчину. Для побудови каліброваного графіка перераховують отримані дані з урахуванням розведення по формулі:

hосн=hдоп$\frac{25+V}{25}$

де h - висота хвилі; V - об'єм доданого стандартного розчину, мл.

 Отримані дані заносять у таблицю, та будують калібрований графік.

 Хід аналізу: у мірну колбу, ємкістю 25 мл, поміщають розчин, отриманий від керівника. Додають 3-5 крапель столярного клею і доводять розчин аміачно-амонійним буфером до мітки. Переносять розчин до електролізеру і додають кристалічний Na2SО3, Час і кількість Na2SО3, необхідні для повного видалення кисню, визначають при побудові каліброваного графіку. Проводять полярографування розчину, починаючи від 0,5 В. По отриманій в результаті визначення висоті хвилі, за допомогою каліброваного графіку обчислюють зміст кадмію в розчині.

**Контрольні питання**

1. Сутність полярографічного аналізу.
2. Полярографічні (вольтамперні) хвилі.
3. Потенціал напівхвилі. Рівняння Ільковича.
4. Якісний полярографічний аналіз.
5. Методи кількісного аналізу (розрахунковий метод, метод добавок, метод каліброваного графіка).
6. Явища, що заважають проведенню кількісного аналізу. Полярографічний фон. Апаратура і техніка виконання робіт.
7. **Потенціометричний метод аналізу**

**2.1. Основні положення потенціометричного методу аналізу**

Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірі ЕДС потенціометричної комірки, що складається з двох електродів, занурених у досліджуваний розчин. Один з електродів є індикаторним - його потенціал залежить від концентрації іонів, що знаходяться в розчині і від тих змін електрохімічних властивостей розчину чи самої визначуваної речовини, що протікають у процесі хімічних реакцій. Потенціал іншого електроду - електрода порівняння - залишається постійним при протіканні хімічних реакцій і зміні концентрації іонів у розчині. Вимірюючи величину різниці потенціалів між цими електродами, можна простежити за ходом хімічних реакцій і здійснити контроль окремих аналітичних операцій.

**2.1.1.Електродний потенціал**

При зануренні металу в розчин, що містить його іони, можливий процес переходу іонів з поверхні металу в розчин і зворотний процес переходу іонів металу, що знаходяться в розчині на поверхні металу. В результаті цього поверхня електроду здобуває заряд. Знак його залежить від того, який із зазначених процесів переважає. На границі розподіла фаз виникає різниця потенціалів. Коли швидкість переходу іонів з розчину в метай дорівнює швидкості переходу іонів з металу в розчин, установлюється рівновага. Рівноважну різницю потенціалів, що виникає на границі метал-розчин, називають рівноважним потенціалом електрода. Залежність рівноважного потенціалу електроду від концентрації виражається рівнянням Нернста:

E = E0 +$ \frac{RT}{nF}lna$

де Е°- стандартний потенціал; R- газова постійна 8,313 Дж/моль; Т - абсолютна температура; n-заряд іона; F-число Фарадея 96500 Кл/моль; а - активність (концентрація) іонів у розчині. Для температури 298 К формула приймає вид:

E = E0 +$\frac{0.059}{n}lga$

**2.1.2.Окнсно-відновний потенціал**

При зануренні інертного платинового електроду в розчин, що містить речовину в двох різних формах окиснення, металевий електрод виконує роль передавача електронів і практично не перетерплює хімічних змін. Виникаючий при цьому скачок потенціалу на границі електрод - розчин називають окисно-відновним потенціалом; значення його відповідно до рівняння Нернста:

E = E0 +$ \frac{RT}{nF}ln\frac{а\_{ок}}{а\_{відн}}$

де аок і авідн - активності (концентрації) речовин, що знаходяться відповідно в окисленій і відновленій формах.

Виникнення потенціалу індиферентного платинового електрода пояснюється таким способом. На поверхні металу, що володіє електронною провідністю, але не здатного в даних умовах до окиснення \_ чи відновлення, з більшою чи меншою швидкістю відбувається обмін електронами з окисненою і відновленою формами окисно-відновної системи:

аок + nē ↔ aвідн

В результаті цього деяка частина відновленої форми окислюється, віддаючи свої електрони металу, а частина окисненої форми відновлюється, приймаючи електрони. Ці процеси відбуваються одночасно. В залежності від природи і концентрації компонентів окисно-відновної системи спочатку переважає швидкість переходу електронів або на поверхню електрода від відновника, або від поверхні до окисника, що приводить до виникнення надлишкового негативного чи позитивного заряду на границі метал-розчин. Виникаючий заряд за рахунок електростатичних сил притягає з розчину протилежно заряджені іони, що поблизу поверхні металу створюють подвійний електричний шар. У той момент, коли швидкості віддачі і приєднання електронів компонентами окисно-відновної системи стають рівними настає динамічна рівновага, і електрод здобуває рівноважний потенціал.

**2.1.3. Електроди потенціометрії**

Індикаторний електрод - це електрод, рівноважний потенціал якого залежить від концентрації окремих іонів, які знаходяться в розчині і змінюється при протіканні в комірці хімічних реакцій. Іони, від концентрації яких залежить потенціал індикаторного електрода, називаються потенціал визначальними.

Електрод порівняння (стандартний електрод) - це електрод, потенціал якого відомий, має постійне значення і, стосовно якого, вимірюють потенціал індикаторного електроду. Як електрод порівняння, потенціал якого приймають за умовний нуль шкали потенціалів, беруть стандартний водневий електрод.

Внаслідок визначених технічних труднощів, що виникають при роботі з водневим електродом, звичайно використовують інші електроди порівняння, потенціал яких щодо стандартного водневого електрода відомий і постійний, наприклад, насичений хлоросрібляний електрод

Аg / АgСl / насичений КСl.

**2.2. Методи потенціометрії**

В потенціометричному аналізі розрізняють пряму і непряму потенціометрію, чи потенціометричне титрування.

**2.2.1. Пряма потенціометрія**

Метод прямої потенціометрії (іонометрії) полягає у визначенні концентрації досліджуваного іона безпосередньо зі значення ЕДС комірки. Побудувавши калібрований графік Е - Сст по декількох стандартних розчинах, чи відкалібрувавши потенціометр по стандартним зразкам, за значенням потенціалу досліджуваного розчину, знаходять його концентрацію.

Для проведення робіт даним методом необхідно мати iоноселективний електрод. Іоноселективний електрод - це індикаторний електрод з відносно високою специфічністю до окремого іона чи типу іонів. До іоноселективних відносяться:

1)скляні електроди;

2)електроди на основі рідких мембран;

 3)електроди з твердими мембранами (гомогенними і гетерогенними);

4)газові електроди.

Селективність є важливою характеристикою іоноселективного електроду. Іншою характеристикою є концентраційний інтервал - це область концентрацій визначуваного іона, у якій дотримується пряма пропорційна залежність між потенціалом електроду та логарифмом активності іона.

**2.2.2. Потенціометричне титрування**

Під потенціометричним титруванням розуміють будь-які потенціометричні методи визначення концентрації речовини, що використовують хоча б одноразове додавання до досліджуваного розчину відомого об'єму стандартного розчину, поза залежністю від того чи відбувається хімічна реакція, тобто в потенціометричному аналізі можна використовувати метод добавок. Перевагою потенціометричного титрування є те, що можна працювати в присутності речовин, що заважають, при відсутності іоноселективних електродів, можливість використання великого числа індикаторних електродів.

В процесі титрування спочатку поступово змінюється потенціал індикаторного електроду. Настання моменту еквівалентності характеризується різкою зміною потенціалу (стрибок потенціалу).

Для знаходження точки еквівалентності будують криву титрування (залежність між потенціалом індикаторного електроду та об'ємом титранту) і знаходять точку перегину кривої титрування (рис.2.1.).



Рис. 2.1. Крива потенціометричного титрування.

Ордината точки перегину відповідає потенціалу електрода в т.е., а абсциса об'єму робочого розчину витраченого на визначення.

**

Рис. 2.2 Диференціальна крива потенціометричного титрування.

За типом реакцій, що протікають у розчині, потенціометричне титрування поділяють на наступні види:

1. кислотно-основне титрування;
2. титрування окисно-відновних систем;
3. титрування з утворенням малорозчинних сполук;
4. титрування з утворенням комплексних сполук.

Індикаторний електрод вибирають у залежності від реакції, що

протікає при титруванні.

Усі хімічні реакції, використовувані в потенціометричному титруванні, повинні задовольняти наступним вимогам:

* 1. реакція повинна протікати досить швидко;
	2. реакції повинні протікати стехіометрично;
	3. реакції повинні протікати тільки у визначеному напрямку;
	4. реакції повинні протікати по можливості повніше.

**2.3. Практичні роботи**

**Лабораторна робота 2.1.**

*Визначення рН природної води*

Метою роботи є визначення рН розчинів з використанням скляного електроду.

Природна пвда має лужну реакцію, що обумовлено змістом у ній аніонів НСО3-, СО32-, ОН-. Потенціометричному визначенню не заважають зафарбування розчинів, присутність окисників чи відновників, зважених часток, солей у підвищених концентраціях.

Апаратура і реактиви: рН-метр - мілівольтметр рН-121 (або іншої марки), скляний електрод з водневою функцією, хлоросрібляний електрод порівняння, склянка місткістю 50 або 100 мл, мірна колба об'ємом 100 мл, електролітичний ключ, наповнений насиченим розчином КС1.

Виконання роботи.

Перед початком роботи необхідно зробити настроювання приладу по буферному розчину з відомим рН. Застосовується ацетатний буфер із рН=4,64. Готується змішуванням рівних об'ємів 0,1М розчинів СН3СООН і СН3СОONa. Розчин ацетату натрію (100 мл) готується з кристалогідрату СН3СООNa·3Н2О по точній наважці.

Настроювання приладу по буферних розчинах проводять у наступному порядку:

наливають у склянку один з буферних розчинів, опускають у нього електроди, підключають електроди до приладу. Роблять вимірювання відповідно з інструкцією до приладу.

При кожному зануренні електродів в аналізований розчин електроди ретельно промивають дистильованою водою, видаляють надлишок води з них фільтрувальним папером. Відлік рН по шкалі приладу беруть через 0,5-1 хв.

У склянку наливають пробу води, у якій потрібно визначити рН. Електроди промивають дистильованою водою, надлишок води видаляють фільтрувальним папером. Занурюють електроди в досліджуваний розчин і вимірюють рН на шкалі приладу. Розраховують концентрацію водневих іонів (моль/л).

**Лабораторна робота 2.2.**

 Визначення хлороводневої кислоти.

Метою роботи є визначення кислоти методом компенсаційного титрування. Потенціометричне визначення кислот засноване на реакції нейтралізації:

 Н++ ОН- = Н2О

Вимір рН розчину під час титрування фіксується рН-метром. Перехил на кривій титрування відповідає крапці еквівалентності.

Апаратура і реактиви: рН-метр - мілівольтметр рН-121 (або іншої марки), скляний індикаторний електрод з водневою функцією, хлоросрібляний електрод порівняння, магнітна мішалка, склянка для титрування місткістю 100 мл, бюретка місткістю 25 чи 50 мл.

Виконання роботи.

Аналізований розчин. НСl у мірній колбі місткістю 100 мл розбавляють до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Занурюють у розчин скляний електрод до повного покриття його, потім туди ж занурюють електролітичний ключ, з'єднаний із хлоросрібляним електродом. Відбирають 10 мл аналізованого розчину в склянку для титрування. Титрування ведуть 0,1 М розчином NаОН, додаючи по 1 мл розчину. Результати титрування записують таким способом:

Долито розчину NаОН мл

рН .

На підставі отриманих даних будують криву в координатах рН - V, по якій орієнтовно визначають положення стрибка потенціалу. При повторному титруванні поблизу крапки еквівалентності розчин NаОН доливають по 0,1 мл. Результати титрування записують у виді таблиці.



Потім будують криві в координатах pH-V та $\frac{∆pH}{∆V}$ –V, по яким

визначають точку еквівалентності одним з описаних вище способів. Зміст HСl обчислюють по формулі:

 m(HCl)=$\frac{C\left(NaOH\right)\*V\left(NaOH\right)\*Vk\*M(HCl)}{V\left(HCl\right)\*1000}$

Де С(NaOH) - концентрація розчину гідроокису натрію моль/л;

V(NaOH) - об'см розчину гідроокису натрію, витраченого на (титрування, мл;

V(HCl) - об'єм НСl, узятого для титрування, мл;

Vк - об'єм , у якому розчинена досліджувана наважка кислоти, мл;

M(HCl)  - молярна маса НСl.

**Лабораторна робота 2.3.**

Визначення змісту НСl і CH3COOHу суміші.

Апаратура і реактиви та порядок виконання див. роботу № 2.

При титруванні суміші кислот (НСl і СН3СООН) розчином NаОН, одержують криву титрування, із двома стрибками,титрування: перший скачок в області 2,5-3,5 одиниць рН, що відповідає відтитруванню більш сильної кислоти НСl, другий - в області 8-10 одиниць рН, що відповідає відтитруванню СН3СООН (рис.2.3.).



Зміст кожної кислоти в розчині розраховують за формулами:

*m(HCl)*$ \frac{C\left(NaOH\right)·V1\left(NaOH\right)·Vk·M(HCl)}{Vx·1000}$*=, г*

*m(HCl)=*$\frac{C\left(NaOH\right)·V2\left(NaOH\right)·Vk·M(CH3COOH)}{Vx·1000}$*, г*

де С(NaOH) - концентрація розчину NаОН моль/л, V1(NaOH),V2(NaOH) - об'єми гідроокису натрію, витраченого на титрування відповідно НС1 і СН3СООН, Vk - об'єм, у якому розчинені досліджувані наважки НС1 і CH3COOH мл (місткість мірної колби 100 мл), Vx - об'єм досліджуваного розчину, узятого для титрування, мл; М(HCl) і М(CH3COOH) - молярні маси еквівалентів відповідно HCl і СН3СООН.

**Лабораторна робота 2.4.**

*Визначення кобальту*

Метою роботи є визначення кобальту методом зворотного титрування.Титрування іонів кобальту розчином К3[Fе(СN)6] у слабо лужному (аміачному) середовищі відбувається згідно рівнянню:

Со2++[Fе(СN)6]3-→[Fе(СN)6]4- +Со3+

 Пряме титрування розчином ферриціанида калію незручно через повільне окиснення кобальту киснем повітря. Тому застосовують зворотне титрування надлишку К3[Fе(СN)6] розчином сульфату кобальту.

Точку еквівалентності встановлюють потенціометрично з платиновим індикаторним електродом.

Апаратура та реактиви: рН-метр - мілівольтметр рН-121 (або іншої марки), платиновий і хлоросрібляний електроди, розчин CoSО4 0,05 М, розчин К3[Fе(СN)6] 0,05 М, розчин цитрату амонію 50 %, аміак концентрований.

Виконання роботи.

У склянку об'ємом 400 мл поміщають 40 мл розчину NH4OH, 50 мл 50 % розчину цитрату амонію, 7,5 мл 0,05 М розчину К3[Fe(СN)6] і потім аналізований розчин солі кобальту. Занурюють у розчин електроди та відтитровують надлишок введеного К3[Fe(СN)6] 0,05 М розчином сульфату кобальту, доливаючи його по 0,5 мл. Будують графік у координатах Е – VCoSO4 . Масу кобальту в грамах розраховують по формулі:

$$m\_{Co\_{2+}} \frac{\left[C\_{ K3Fe\left(CN\right)6 }∙V\_{K3Fe\left(CN\right)6}-C\_{CoSO4}∙V\_{CoSO4}\right]∙M\_{e} (Co^{2+})}{1000}$$

***Лабораторна робота 2.5.***

*Визначення змісту аніонів фтору методом прямої потенціометрії.*

В основі методу лежить визначення ЕДС гальванічного елементу, що складається з фторселективного і хлоросрібляного електрода порівняння, в залежності від активності (концентрацiї) іонів фтору.

Апаратура та реактиви: рН-метр або іономер будь-якої конструкції, фторселективний електрод, хлоросрібний електрод, мірні колби об'ємом 100 мл, піпетка на 10 мл, сіль NaF.

Виконання роботи.

Підготовку вимірювального приладу та електродів здійснюють відповідно до їхніх паспортів. З наважки, взятої на аналітичних вагах, готують 100 мл 0,1М розчину аналізованої солі. Потім методом послідовного розведення одержують серію розчинів у інтервалі концентрацій 10-2, 10-3, 10-4, 10-5 моль/л, послідовно розбавляючи приготовлений розчин в 10 разів. Концентрації 10-1 та 10-5 М є, верхньою і нижньою межею визначення іонів для фторселективного електрода. Переходячи від меншої концентрації до більшої визначають величину ЕДС гальванічного елементу та отримані експериментальні дані наносять на калібрований графік Е - рХ, де рХ є негативним десятинним логарифмом концентрації іона, моль/л.

Аналізований розчин, що містить фторидні іони, розбавляють у мірній колбі дистильованою водою до 100 мл, ретельно перемішують і заливають у попередньо вимиту кілька разів дистильованою водою електролітичну комірку і вимірюють величину ЕДС.

За даними ЕДС гальванічного елементу, по каліброваному графіку визначають величину рХ, з якої розраховують концентрацію іонів F- в аналізованому розчині.

***Лабораторна робота 2.6***

*Кількісне визначення парацетамолу методом нітритометричного*

*титрування*

Визначення проводять методом нітритометричного титрування *пара-*амінофенолу, який утворюється в результаті реакції гідролізу парацетамолу при кип'ятінні його в розчині соляної кислоти:

НО-С6H4-NН-СОСН3 + NaОН → НО-С6Н4-NН2 + СН3СОNa

HO-С6H4-NН2+NаNO2+2НСl→[НО-С6Н4-N≡N+]Сl-+NаСl+Н2O

Точку еквівалентності визначають потенціометричним методом.

Апаратура і реактиви: рН-метр або іономер будь-якої конструкції, платиновий електрод, хлоросрібляний електрод, колба конічна на 100 мл, ємкість для титрування, піпетка на 25 мл, магнітна мішалка, калію бромід кристалічний, розчин NaNO2 0,1 М, розчин НСl.

Виконання роботи.

Наважку препарату масою 0,25 г (точна наважка) помішують у конічну колбу, приливають 10 мл розчину НС1 і кип'ятять з зворотним холодильником протягом 1 години.

Після цього те, що міститься у колби кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл. Конічну колбу та холодильник ополіскують водою. Промивні води переносять до мірної колби. Об'єм доводять водою до риски, щільно перемішують. За допомогою піпетки переносять 50 мл отриманого розчину в стакан для діазотування, занурюють у нього електроди та магнітну мішалку. Додають в стакан 1 г КВr та титрують 0,1 М розчином нітриту натрію. Додаючи його зі швидкістю 2 мл/хв, а при кінці титрування (за 0,5 мл до точки еквівалентності) зі швидкістю 0,05 мл/хв.

Після кожного додавання титранта визначають величину ЕДС потенціометричної комірки. Будують графічну залежність Е(мВ) – Vтитр(мл) і визначають точку еквівалентності.

Розраховують масу парацетамолу та масову частку препарату в наважці:

m(С3H9NO2)=2·C(NaNO2)·V(NaNO2)·M(С3H9NO2)

ω=$\frac{m(C\_{3H\_{9}NO\_{2 }})}{m}$ ·100, %

де m - маса наважки.

**Лабораторна робота 2.7.**

Потенціометричне визначення ацетилсаліцилової кислоти методомГрана.

Суть методу Грана полягає в тому, що при виконанні умови:

Е = Е0 + рН, або Е = E0 - рН,

криві титрування до точки еквівалентності та після точки еквівалентності спрямляються в координатах: (Vn + V)10(+/-)рН ; V, де Vn - початковий об'єм титрованого розчину, V - об'єм титранту. Знак (+) ставиться після точки еквівалентності, знак (-) - до неї. Спрямлені криві пересікають ось абсцис в точці еквівалентності.

При визначенні ацетилсаліцилової кислоти пряме титрування лугом неможливе, тому що при додаванні лугу, окрім реакції нейтралізації буде протікати реакція гідролізу естерного зв'язку:

Н3СОО-С6Н4-СООН+2NaОН→HO-С6H4-СOONa + СН3СOONa +Н2О,

тому частина лугу буде розходжуватися на реакцію гідролізу, і зафіксувати чіткий стрибок рН на кривій титрування буде неможливо.

При додаванні лугу спочатку буде протікати реакція нейтралізації карбоксильної групи ацетилсаліцилової кислоти, а вже поблизу точки еквівалентності почне протікати реакція гідролізу, тому титрування проводять до першого стрибка рН. Гілку одержаної кривої випрямовують у координатах Грана і визначають точку еквівалентності реакції нейтралізації:

НзСОО-С6Н4-СООН + NaОН → Н3СОО-С6Н4-СООNа + Н2O

Апаратура і реактиви: рН-метр - мілівольтметр рН-121 (або іншої марки), скляний індикаторний електрод з водневою функцією, хлоросрібляний електрод порівняння, магнітна мішалка, склянка для титрування місткістю 100 мл, бюретка місткістю 25 чи 50 мл.

Виконання роботи.

Наважку ацетилсаліцилової кислоти масою 0,9 г (точна маса) кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл і розчинюють в гарячій воді. Розчин охолоджують, доводять водою до риски. 25 мл розчину переносять в склянку для титрування, занурюють туди скляний і хлоросрібний електроди, магнітну мішалку. Титрують 0,2 Н розчином NaОН, добавляючи по 0,5 мл. Через 2-3 хв. після кожного добавлення титранта визначають рН розчину. Результати титрування наносять на графік рН - VNaOH i визначають область початку скачку на кривій титрування. Титрування проводять не менш трьох разів.

Результати експерименту оформлюють у вигляді таблиці:

 Таблиця 2.2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  V, NaOH,мл | P pH | А\* |  А\*\* |
|  |  |  |  |

*Результати титрування*

\* Величина А дорівнює: А= (Vn + VNaOH) · 10(-рH) (обозначення див. вище).

\*\* A- середнє значення величини А з кількох експериментів.

По величинам середніх значень А строять графічну залежність А VNaOH, екстраполюють прямолінійна ділянка кривої до пересічення з віссю абсцис і визначають точку еквівалентності.

Розраховують масу і масову частку аспірину в наважці по формулам:

*m(C9H8O4)=*$\frac{С\_{e}\left(NaOH\right)V\_{NaOH}Me\left(C\_{9}H\_{8}O\_{4}\right)Vзаг}{ V\_{алік}}$*,* г

ω=$\frac{m(C\_{9}H\_{8}O\_{4})}{m\_{нав}}$

Де Vзаг- загальний об'єм розчину аспірину, Vалік - аліквотний об'єм взятий для титрування, mнав - маса наважки ацетилсаліцилової кислоти.

 **Контрольні питання**

1. Сутність потенціометричного методу аналізу.
2. Виникнення потенціалу на електроді в розчині.

3. Рівноважний, нормальний і реальний електродні потенціали.

* 1. Електроди І і II роду.
	2. Електроди індикаторні, порівняння.

6. Іонселективні електроди. Пряма потенціометрія.

7. Метод компенсаційного титрування. Криві потенціометричного титрування. Апаратура.

 8. Застосування потенціометрії в методах нейтралізації, осадження,

окиснення-відновлення і комплексоутворення.

 **3.Кондуктометричннй метод аналізу**

Метод аналізу, заснований на вимірі електропровідність, називається кондуктометричним або кондуктометрією.

Кондуктометрія належить до числа найстаріших фізико-хімічних методів аналізу.

**3.1. Електропровідність**

Електропровідність розчинів електролітів обумовлюється рухом іонів під дією електричного поля. Провідність електролітів по своїй фізичній природі є іонною. Як і всі провідники, розчини електролітів характеризуються визначеним опором. Величина, зворотна цьому опору, називається електропровідністю:

W=l/R (1)

де R- опір розчину, Ом;

W- електропровідність розчину, що виражається в зворотних омах, або сіменсах (См). Опір розчину електроліту прямо пропорційний відстані між зануреними в нього електродами l (см) і оборотньо пропорційний їх площі S (см2):

W=ρ $\frac{l}{s}$ (2)

де *р-* питомий опір (ом/см), *l -* довжина провідника (см), S - площа перетину провідника (см2). ρ = R, якщо *l* = 1 см, а S = 1см2.

Щоб можна було порівняти між собою результати вимірів, проведених з різними електродами, вводять поняття питомої електропровідності. Питома електропровідність являє собою електропровідність розчину, укладеного між двома електродами, що знаходяться на відстані 1 см та мають площу в 1 см2.

*κ=*$\frac{1}{ρ}$ *(oм-1 см-1)* (3)

Питому електропровідність позначають грецькою буквою (каппа) і вимірюють в Ом-1 см-1.

Відповідно до формул (1) і (2):

*W=*$\frac{1}{R}$*=*$\frac{S}{ρ∙l}$ (4)

тому можна записати наступне:

*W=x*$\frac{S}{l}$ (5)

Як і питомий опір, питома електропровідність чистої речовини залежить від його природи, температури, а електропровідність розчинів і від його концентрації. Питома електропровідність для конкретних розчинів електролітів визначається емпірично. Для добре вивчених розчинів вона є величиною довідковою.

Електропровідність розчинів в електрохімії дуже часто виражають еквівалентною та молярною електропровідностями.

Еквівалентною (λ) або молярною (μ) електропровідністю називається питома електропровідність, віднесена до числа моль (η) або числа еквівалентів (φ) речовини в 1 см3 розчину.

Між величинами електропровідності існує проста залежність

*λ=*$\frac{x}{η}$μ=$\frac{x}{φ}$

Так само як і питома електропровідність, молярна та еквівалентна електропровідності залежать від температури, природи речовини та його концентрації.

Залежність електропровідності від температури можна виразити степеневим рядом, у якому для практичних цілей фізико-хімічного аналізу досить обмежити їхній першими трьома членами;

X=x0(1+at+βt2) (6)

Де a i β коефiцiєнти , що залежать вiд природи розчиненоi речовини та її концентрації;

X0  - питома електропровідність розчину при 0оC; t- температура.

 З підвищенням температури електропровідність збільшується,так як зменшення в′язкості розчину приводить до збільшення рухливості іонів.

Крім цього збільшується ступінь дисоціації речовини, що також приводить до підвищення електропровідності.

Еквівалентну електропровідність можна визначити згідно наступного рівняння:

λφ=κ·φ (7)

φ- розведення розчину, тобто кількість розчину, виражена в см3 , що містить 1 моль еквівалентів даного електроліту.

Розведення розчину зв'язано з концентрацією електроліту, вираженої в одиницях нормальності (моль/л). Розведення визначається по формулі:

φ=1000/C (8)

Одиниці виміру розведення:φ *=* (моль-1) см2

Тоді еквівалентна електропровідність розчинів електролітів приймає

вид:

*λφ =* $\frac{κ·1000}{C}$ (9)

Одиниці виміру еквівалентної електропровідності : *Ом-1 моль-1 см2*

При нескінченному розведенні електроліту  *(*φ → ∞, C → 0) еквівалентна електропровідність розчину приймає постійне значення λ∞  і називається еквівалентною електропровідністю розчину при нескінченному розведенні.

Електролітична дисоціація електролітів характеризується двома кількісними характеристиками: ступенем дисоціації а і константою дисоціації Кдис- Ступінь дисоціації:

 a= $\frac{n\_{дис}}{n\_{общ}}$

де nдис - число продисоциювавших молекул; nобщ - загальне число молекул електроліту.

Процес електролітичної дисоціації не проходить до кінця, а досягає визначеного стану рівноваги, що визначається константою дисоціації.

Знаючи еквівалентну провідність λφ і електропровідність при нескінченному розведенні λ∞ , можна визначити ступінь дисоціації електроліту :  *a=*$\frac{ λφ}{λ\infty }$(10)

де λφ - еквівалентна електропровідність для обраного розведення а φ.

 Ступінь дисоціації приймає значення а < 1, якщо розведення мас кінцеве значення 1ступінь дисоціації а = 1, якщо розведення нескінченне.

Останнє рівняння широке застосовується в електрохімії для визначення ступеня дисоціації електролітів у різних розчинах.

*Значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розведенні λ∞ для найбільш розповсюджених розчинів електролітів є довідковими величинами. Величина а, розраховується по рівнянню (10), використовується для розрахунку Кдис ; Кдис*

 $K\_{дис}=\frac{Сα^{2}}{1-α}$ (11)

Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації електролітів не є однаковою для всіх типів розчинів. Для розчинів слабких електролітів залежність між а9 і С добре виражається рівнянням:

ln λф= А-1/2 Іn С (12)

а для сильних - співвідношенням:

 λφ = λ∞ -B√C (13)

У рівняннях (12) і (13) А н В - емпіричні константи. Вони визначаються природою розчину і температурою. Але не залежать від концентрації С. З цих рівнянь видно, що з ростом концентрації електроліту еквівалентна електропровідність λф зменшується для всіх типів електролітів. У розчинах слабких електролітів це обумовлюється в основному зниженням а при підвищенні концентрації С, у розчинах сильних електролітів - в основному зниженням рухливості іонів.

У розчинах слабких електролітів при будь-яких розведеннях іони рухаються незалежно друг від друга, і їхньої електропровідності при нескінченному розведенні має властивість адитивності, тобто складається із суми іонних електропровідностей:

λ=(lk)∞+ (la)∞ (14)

де lk і la - рухливості катіонів та аніонів, що характеризують міграцію іонів до електродів. Для всіх типів електролітів еквівалентна електропровідність у загальному випадку визначається вираженням:

 λφ =α(lk + la)

 (15)

Для добре вивчених розчинів електролітів і розповсюджених розчинників значення lк і lа при Т= 298° приводиться в довідниках.

Таким чином, великий вплив на електропровідність слабких електролітів робить ступінь дисоціації і рухливість їхніх іонів.

**3.2. Кондуктометричні методи аналізу**

Пряма кондуктометрія

Концентрація електроліту може бути визначена по електропровідності розчину, тому що у визначених межах можлива пряма пропорційність між цими величинами.

Метод широко використовують для визначення індивідуальних електролітів у розчині. Можливо також визначення електроліту в сумішах у випадках, коли концентрації домішок не змінюються.

Непряма кондуктометрія

Непряма кондуктометрія застосовується тоді, коли к крім електропровідності вимірюють і інші величини (рефракцію, в'язкість, рН, щільність, масу сухого залишку- і т.д.). При цьому можливо визначення не тільки індивідуальних речовин, але і сумішей. У деяких випадках визначенню електропровідності попередує хімічна взаємодія.

Для аналітичних цілей застосовують сполучення декількох методів. Наприклад, застосування кондуктометрії при хроматографічним поділі.

Кондуктометричне титрування

Даний метод використовують при визначенні індивідуальних речовин в аналізі різноманітних сумішей. Точку еквівалентності визначають по зміні електропровідності розчину. Електропровідність зимірюють після додавання кожної порції титранту. Залежність електропровідності розчину від кількості доданого титранту зображують графічно. Отриманий графік називають кривою кондуктометричного титрування.

Кондуктометричні криві мають злам, що відповідає точці еквівалентності. Суміші речовин, а також багатоосновні кислоти, основи і т.д. мають не один, а кілька зламів.

Різні типи кривих розглянуті в рекомендованій літературі (див. рекомендовану літературу).

При титруванні варто проводити велике число вимірів електропровідності. Для визначення крапки еквівалентності використовують близькі до неї ділянки кривих.

Хронокондуктометричне титрування

Кондуктометричний метод аналізу, заснований на визначенні змісту речовини за часом, витраченому на його титрування, називається хронокондуктометричним. При автоматичному записі кривих розширюються практичні можливості застосування реакцій, що супроводжуються нелінійною зміною електропровідності розчину, у тому числі і реакції, що протікають некількісно. Відтворювання умов титрування дозволяють за допомогою стандартних графіків проводити визначення, при яких речовини реагують у нестехіометричних стосунках.

Кондуктометричні титрування звичайно проводиться без термостатування розчинів, відносні помилки визначень індивідуальних електролітів при цих умовах складають ± 1 %, а при титруванні суміші електролітів помилка не вище ± 2 %. Точність визначень може бути збільшена, якщо електролітичну комірку помістити в термостат і вимір опору розчину після додавання кожної порції титранту проводити після досягнення постійної температури.

**3.3. Вимір електропровідності розчинів**

Електропровідність розчину електроліту може бути знайдена, якщо виміряти активний опір між зануреними в нього електродами.

Визначення електропровідності розчину проводять за допомогою містка Кольрауша, аналогічного містку Уітстона, з тією тільки різницею, що для запобігання електролізу досліджуваного розчину застосовують перемінний струм.



 Рис. 3.1. Схема містка Кольрауша.

1 - джерело перемінного струму; 2 - судина з досліджуваним

розчином; З - постійний опір; 4 - осцилографічний індикатор нуля.

На рис.3.1., приведена схема містка Кольрауша. Як джерело струму застосовують звичайно зумер чи високочастотний генератор. Для виявлення перемінного струм)' застосовують осциллограф. Якщо в крапці с містка струм не виявляється, то, відповідно закону Кирхгофа, можна записати:

 $\frac{Rx}{ac}=\frac{R}{bc } или Rx=R\frac{ac}{bc}$

Величина зворотна *ас* - електропровідність, буде дорівнювати:

 $Wx=W\frac{1000-l}{l}$

д*е 1 = ас -* довжина плеча містка до движка.

Знаючи постійний опір К., включений в плече містка, а отже, і його електропровідність W, можна обчислити електропровідність досліджуваного розчину. У більшості випадків для кондуктометричних титрувань обчислення величини WХ є зайвим; досить побудувати графік у координатах

 $\frac{1000-l}{l}-V$ де V- об єм робочого розчину.

На принципі, викладеному вище, працює "Міст реохордний Р-38", використовуваний в кондуктометричнкому методі аналізу.

**3.4. Високочастотне титрування**

Високочастотне титрування застосовують у всіх об'ємно- аналітичних методах, заснованих на використанні реакцій нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення і т.д.

Особливо метод зручний, якщо реакцію варто проводити в герметичній апаратурі, при роботі з зафарбованими і темними розчинами, при утворенні осадів і титруванні суспензій і емульсій, а також в умовах, коли контакт електрода з розчином недопустимий, унаслідок можливостей каталізу, поляризації та інших ускладнюючих обставин.

Високочастотне титрування - варіант безконтактного кондуктометричного методу, у якому аналізований розчин піддають дії електричного поля високої частоти (порядку декількох мегагерц). У результаті поляризаційних ефектів виникають короткочасні струми, що змінюють електропровідність, діелектричні властивості і магнітну проникність розчинів. Вимірювана в цих умовах повна електропровідність високочастотної кондуктометричної комірки λ складається з активної складової λакт- істинної провідності розчину і реактивної складової λреакт - мнимої електропровідності, що залежить від частоти прикладеного поля і типу комірки:

$$λ=λ\_{акт}+\sqrt{-1λ\_{реак}}$$

Функціональна залежність цих електрохімічних параметрів від складу розчину досить складна і не може бути використана для прямого високочастотного аналізу. Тому розповсюдження одержав методвисокочастотного титрування, криві якого зображені нарис.3.2.

  

Рис. 3.2 Залежність форми кривих високочастотного титрування HСІ розчином NаОН від: а- концентрації і 6- частоти струму:

а) І...0,02 моль/л; 2...0,002 моль/л;

б) 1 ...5мГц; 2...10мГц; 3...20мГц,

 Форма кривої високочастотного титрування залежить від багатьох факторів, характер впливу яких варто попередньо з'ясувати, варіюючи частоту перемінного струму, концентрацію аналізованого розчину і титранту, тип комірки.

*Метод високочастотного титрування, також як метод* низькочастотної кондуктометрії, невиборчий і дозволяє проводити визначення, нижня межа яких 10-4 моль/л з погрішністю ±2%. Основне достоїнство методу - можливість аналізувати розчини агресивних речовин, пасти, емульсії. Оскільки метод безконтактний, при титруванні виключені поляризації електродів, їхня хімічна взаємодія з компонентами розчину.

У цьому методі досліджуваний розчин піддають дії електричного поля високої частоти. Під дією перемінного струму звичайних частот іони в розчині коливаються біля деякого стану рівноваги. В міру збільшення частоти перемінного струму, межі коливання зменшуються, і, нарешті, настає момент, коли іони в розчині практично будуть залишатися нерухомими. Разом з цим високі частоти деформують молекули, з чим зв'язана деформаційна поляризація. Під дією високої частоти може також відбуватися обертання молекул у перемінному електричному полі - виникає оріентаційна поляризація. Обидва типи поляризації приводять до переміщення зарядів у розчині - до виникнення в розчині короткочасних електричних струмів. Внаслідок поляризації молекул відбувається зміна не тільки провідності, але і діелектричних властивостей і магнітної проникності розчину.

**3.4.1. Апаратура і техніка виконання робіт**

Високочастотне титрування проводять в електролітичних комірках двох типів - ємкісних та індуктивних.

Ємкісна С - комірка, це комірка у якій кільцеві, прямокутні чи круглі електроди контактують зі стінками скляної судини, заповненої аналізованим розчином. Електроди і шар електроліту, розташований симетрично електродам, складають обкладки конденсатора, стінки склянки служать діелектриком.

В індуктивній Ь - комірці судина з діелектрика, заповнена електролітом, поміщена у магнітне поле котушки індуктивності. В аналізованому розчині, якій проводить електричний струм і не володіє магнетизмом, будуть виникати наведені струми.

У залежності від типу комірки реактивна складова електропровідності при роботі у високочастотному режимі є функцією ємкісті С чи індуктивності L:

λСреакт= WC; λLреакт = (1/W)L

Ємкісні комірки застосовують для аналізу розчинів з низькою електропровідністю, індуктивні - з високою. У високочастотних вимірах використовують схеми, що включають як джерело струму високочастотні генератори (частота струму 0,1.. .40 мГц у залежності від типу схеми). Вимірюваним сигналом може служити електропровідність чи опір усього ланцюга, або зв'язаний з ними параметр, наприклад електричний струм. Як реєструючий пристрій використовують мікроампермстри чи калібровані конденсатори. Схема установки для високочастотного титрування зображена на рис.3.3.

У лабораторній практиці добре себе зарекомендували високочастотні титраторьі типу ТВ-6Л1 з ємкісною коміркою.



Рис. 3.3. Схема установки для високочастотного титрування: / - генератор високої частоти; 2 - комірка; 3 - постійний опір; 4- вимірювальний міст; 5 - випрямні діоди; б - мікроамперметр.

**3.5. Практичні роботи**

Пряма кондуктометрія.

**Лабораторна робота № 3.1.**

*Визначення концентрації вапняної води методом прямої кондуктометрії.*

Сутність роботи полягає в тому, що між різними видами електропровідності і концентрацією існує визначені, хоча і складні залежності. На залежності загальної електропровідності розчину від змісту в ньому розчиненої речовини засноване пряме кондуктометричне визначення концентрації розчинів сильних електролітів.

Устаткування і реактиви: реохордний міст Р -38, або місток Кольрауша; платинові електроди; вихідний стандартний розчин оксиду кальцію (готується розчиненням 0,12 г оксиду кальцію (х.ч.) в 100мл води); склянка місткістю 50мл; піпетка місткістю 25 мл; мірні колби місткістю 50мл (4шт.).

Виконання роботи.

Готують ряд стандартних розчинів у мірних колбах на 50 мл з наступною масовою концентрацією р (г/л) оксиду кальцію : 0,3; 0,6; 0.9; 1,2 розведенням вихідного стандартного розчину. Стандартні розчини наливають до склянки, поміщають іуди магнітну мішалку, занурюють платинові електроди та термостатують 2-3 хв. Використовуючи реохордний міст Р-38, або місток Кольрауша, визначаємо опір цих розчинів. Електропровідність знаходимо, як зворотну величину опору. Будують калібрований графік у координатах W - р. Потім вимірюють електропровідність аналізованого розчину і за графіком знаходять його концентрацію.

**Лабораторна робота 3.2.**

*Визначення концентрації хлориду натрію.*

Пряме кондуктометричне визначення концентрації розчинів електроліту засноване на прямий залежності електропровідності розчину сильного електроліту від змісту в ньому розчиненої речовини при невисоких концентраціях.

Устаткування і реактиви: реохордний міст Р -38, або місток Кольрауша; платинові електроди; мірні колби на 100 мл (4 шт.); сіль NaСІ(х.ч.).

Виконання роботи.

Для визначення концентрації розчину хлориду натрію попередньо готують розчин, що містить 200 г/л цієї речовини. Потім, розбавляючи розчин у мірних колбах на 100 мл, готують серію стандартних розчинів, що містять 40,60, 80 і 100 г/л хлориду натрію.

Визначають постійну електролітичної комірки К: $W=κ\frac{S}{d}$

де κ - питома електропровідність, ом-1 см-1 ; S - площа електродів, м2; d- відстань між електродами; відношення S/d - постійна електролітичної комірки, що позначають через К.

Визначають питому електропровідність цих розчинів. Оскільки величина К залишається постійною при усіх вимірах у даній комірці, то для обчислення питомої електропровідності будь-якого розчину досить вимірити його опір К і поставити у формулу: $x=\frac{1}{K·R}$

Будують графік, відкладаючи на осі абсцис концентрації, а на осі ординат питому електропровідність. Потім вимірюють електропровідність аналізованого розчину і за графіком знаходять концентрацію.

**Лабораторна робота 3.3.**

*Кількісне визначення Ag+ титруванням азотнокислого срібла*

 *хлоридом барію.*

*При титруванні АgNО3 розчином ВаС12 відбувається реакція:*

2 АgNO3 + ВаС12 →2АgС1 + Ва(NО3)2

 При титруванні, іон Аg+ (λoag+= 54) заміняється іоном Ва2+ (λoag+= 55), шо, очевидно, мало позначається на загальній електропровідності розчину. У цьому випадку в процесі всього титрування до досягнення точки еквівалентності електропровідність розчину буде залишатися незмінною, а після неї надлишок ВаС12 викликає різке збільшення електропровідності.

Устаткування і реактиви: місток Кольрауша чи реохордний міст Р- 38; платиновані електроди; судина для визначення електропровідності; магнітна мішалка; бюретка; 0,05М розчин хлориду барію. Склянка для відходів срібла.

Виконання роботи.

Судину з досліджуваним розчином для кондукгометричного титрування термостатують 2-3 хвилини. Після цього занурюють електроди в розчин, приєднують їх до клем містка, поміщають у судину магнітну мішалку і приступають до титрування. Движок реохорда ставлять на середину шкали, підбираючи підходящий постійний опір. З бюретки додають до аналізованого розчину порціями по 0.5 мл розчин ВаС12, перемішують його і через 2-3 хвилини визначають / - довжину плеча містка до движка.. Пересуваючи движок реохорда, домагаються нульового положення індикатора. Момент нульового відхилення індикатора вважають за нульову точку. Визначення нульової точки титрування варто проводити кілька разів, пересуваючи движок реохорда поперемінно то з одного, то з іншого кінця шкали. Після кожного додавання реагенту записують показники. Так роблять доти, поки електропровідність не почне значно зростати з кожним додаванням ВаС12. Результат титрування записують у таблицю.

 Таблиця 3.1.

 Результаты титрування

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Загальный об’єм BaCl2 (V) , *ml* | *l* | $$\frac{1000-l}{l}$$ | $$Wx=W\frac{1000-l}{l}$$ |

Будують графік в координатах W - V, або
$\frac{1000-l}{l}$, V ,визначають графічно точку еквівалентності. Масу срібла обчислюють по формулі:

 m(Ag+)=$\frac{C\left(BaCl2\right)∙V\left(BaCl2\right)∙Me(Ag+)}{1000}$

де C(BaCl2) - молярна концентрація; V**BaCl2** - об'єм, який пішов на титрування; Мe(Аg+) - еквівалентна маса срібла, дорівнює атомній масі.

**Лабораторна робота № 3.4.**

***Аналіз суміші сірчаної кислоти і мідного купоросу.***

При титруванні суміші сірчаної кислоти і сульфату міді їдким натром, на кривій титрування буде два злами. До досягнення першої точки еквівалентності (відповідної нейтралізації сірчаної кислоти) електропровідність буде зменшуватися, тому що іони водню замінюються на іони натрію. При подальшому додаванні розчину гідрооксиду натрію електропровідність практично змінюватися не буде, тому що іони міді замінюються в розчині іонами натрію (λ(а-))=(λNa+) по реакції:

H2SO4**+** 2NаОН→ NaSO4 + 2H2O

 Сu2+ +SO42**- +**2Nа**+ +** 2ОН →Сu(ОН)2 **+**2Nа**+** + SO42-

Як тільки закінчиться реакція осадження гідроксиду міді, подальший додаток розчину гідроокису натрію приведе до значного зростання електропровідності.

Устаткування і реактиви: місток Кольрауша або реохордний міст Р - 38, платиновані електроди, судина для визначення електропровідності, магнітна мішалка, 0,01 М розчин гідроокису натрію.

Виконання роботи.

Суміш сірчаної кислоти і сульфату міді наливають у судину для титрування, розбавляють водою до 30 мл і занурюють у нього електроди і магнітну мішалку. Титрують суміш розчином гідроокису натрію, доливаючи по 0,3 мл, і знімають показання на лінійці, подібно як у попередній роботі. Потім розраховують електропровідність і будують графічну залежність електропровідності від числа мл витраченого лугу. Визначають точки еквівалентності титрування кислоти і сульфату міді, після чого розраховують зміст кислоти і сульфату міді (див. рис.3.4).



V1 V2

Рис.3.4. Крива титрування суміші Н2SO4+СuSO4

V1 - об'єм NаОН, що пішов на титрування Н2SО4; V2 - загальний об'єм NaОН, що пішов на титрування суміші Н2SO4+CuSO4; V2 – V1 - об'єм NаОН, що пішов на титрування СuSO4.

Зміст розраховується по формулам:

m(H2S04)=$ \frac{M\left(NaOH\right)·V·Me(H2SO4)}{1000}$ , г

m(СuSO4·5H2O)= $\frac{M\left(NaOH\right)·V·Me(CuSO4·5H2O)}{1000}$ , г

*Високочастотне титрування*

***Лабораторна робота № 3. 5.***

Визначення змісту соляної кислоти

Метою роботи є - ознайомити студентів з пристроєм і роботою високочастотного титратора ТВ-6Л1 на прикладі визначення соляної кислоти.

Визначення засноване на реакції:

НС1+NaОН→NaС1+Н20.

Устаткування і реактиви: прилад для високочастотного титрування ТВ-6ЛІ з набором приладдя ; мікробюретка на 5 мл; бюретка на 25 мл; гідроксид натрію 0,1М.

Виконання роботи:

Титрування соляної кислоти гідроксидом натрію проводиться на високочастотному титраторові ТВ-6Л1. Настроювання приладу і титрування виконується відповідно до інструкції до приладу. Знімають показання І(мкА) - V(мл). Розрахунок маси НС1 у грамах проводиться по формулі;

m(HCl)=$\frac{C\left(NaOH\right)∙V\left(NaOH\right)∙Me(HCl)}{1000}$ , г

Де С(NaOH) -нормальна концентрація;V(NaOH) -об'єм, витрачений на титрування, мл, визначається графічно; Мe(HCl) - молярна маса еквівалента НСl.

**Лабораторна робота № 3.6.**

*Визначенпя оцтовокислого натрію в розчині*

*Ацетат натрію* СН3СООNа·3Н2О *визначається відповідно до реакції;*

СН3СООNа + НСl → СН3СООН *+* NaCl

СН3СОО-+H+→ СН3СООH

Устаткування і реактиви: титратор високочастотний ТВ-6Л; бюретка для титрування; соляна кислота 0,1 М, етиленгліколь, ізопропіловий спирт.

Виконання роботи.

Титрування оцтовокислого натрію соляною кислотою в середовищі гліколь-ізопропілового спирту проводиться на високочастотному титраторові типу ТВ-6Л. Настроювання приладу і титрування здійснюється відповідно з інструкцією до приладу. Розрахунок кристалогідрату оцтовокислого натрію в грамах поводиться по формулі:

 m(CH3COONa·3H20)= $\frac{C\left(HCl\right)e·V\left(HCl\right)·Me\left(CH3COONa·3H20\right)}{1000}$ ,г

де С(HCl)e - нормальна концентрація; M(CH3COONa\*3H2O)e ~ молярна маса еквіваленту оцтовокислого нагрію; VНСІ - об'єм, витрачений на титрування, визначається графічно.

**Лабораторна Робота № 3.6.**

Визначення оцтової та сірчаної кислот при спільній присутності.

Суміш кислот визначається титруванням гідрооксидом натрію, відповідно до реакцій:

Н2SO4 + 2NаОН = Nа2SO4 + 2Н2O

СН3СООН + NаОН = СНзСООNа + Н2O

Устаткування і реактиви: титратор високочастотний ТВ-6Л з набором приладдя; мірна колба місткістю 100 мл; піпетки з розподілами; мікробюретка на 5мл; гідрооксид натрію 1 М; аналізовані розчини.

Виконання роботи

Титрування проводиться на високочастотному титраторові типу ТВ- 6Л. Настроювання приладу і титрування здійснюються відповідно з інструкцією до приладу. Бюретку наповняють стандартним розчином №ОН. Отриману для аналізу пробу розбавляють у мірній колбі дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують і піпеткою переносять в комірку аліквотну частину розчину (за вказівкою викладача). Крива титрування має два злами, що відповідають,точкам еквівалентності сірчаної та оцтової кислот відповідно. По отриманим даним розраховують маси кислот в аналізованій пробі:

m(CH3COOH)= $\frac{C\left(NaOH\right)·V1\left(NaOH\right)·Me\left(CH3COOH\right)}{1000}$ ,г

m(H2SO4)= $\frac{C\left(NaOH\right)·V2\left(NaOH\right)·Me\left(H2SO4\right)}{1000}$ ,г

Де С(NaOH) - еквівалентна концентрація; V1(NaOH)- об'єм гідроокису натрію, що пішов на титрування Н2SO4; V2(NаOH) - об'єм гідроокису натрію, що пішов на титрування СН3СООН; Мe(H2SO4) - молярна маса еквіваленту сірчаної кислоти; Мe(CHзCOOH) - молярна маса еквіваленту оцтової кислоти.

**Лабораторна робота № 3.*7.***

*Визначення бензолполікарбонобої (тримелітової) кислоти в неводному середовищі.*

Бензолполікарбонові кислоти трьох-, чотирьох-, п'яти- та шестиосновні можуть у визначених умовах відтитровуватися за трьома, чотирма, п'ятьма скачках відповідно. Великого значення набуває дія розчинника, що диференціює. Тримелітову кислоту титруємо спиртовим розчином КОН, або NаОН у неводному середовищі (етанолі, ацетоні, даметілформаміді) за трьома скачками. Рівняння хімічної реакції можна записати по стадіям таким чином:

*С6Н3(СООН)3 + КОН = С6H3(СООН)2СООК + Н2O*

*С6Н3(СООН)2СООК + КОН = С6Н3СООН(СООК)2 + H2O*

*С6H3СООН(СООК)2 + КОН = С6Н3(СOOК)3 + Н2O*

Устаткування і реактиви: високочастотний титратор ТВ-6Л; спиртовий розчин КОН або NaOH; соляна кислота 0,1 М; тримелітова кислота; лимонна кислота; розчинники: спирт, ацетон, диметілформамід.

Виконання роботи.

Спочатку встановлюють нормальність етанольного розчину КОН або NаОН по бензойній або соляній кислоті на титраторові. Будують графік залежності показників приладу І(мкА) - V(мл). Визначають по різкому зламі на кривий об'єм титранту та визначають нормальність етанольного розчину КОН або NaОН. Потім титрують тримелітову кислоту (у спирті, ацетоні, диметілформаміді на вибір викладача) етанольним розчином КОН. Настроювання приладу і титрування проводиться відповідно з інструкцією до приладу. Знімають показники приладу і мікробюретки. Будують графік у координатах мкА-V. Розрахунок змісту тримелітової (лимонної) кислоти проводиться по формулі:

 m(к-ти) = $\frac{C\left(KOH\right)·V\left(KOH\right)·M\left(к-ты\right)е}{1000}$ , г

 m(к-ти) = $\frac{C\left(KOH\right)·V\left(KOH\right)·Mе\left(к-ты\right)·100}{g·1000} \%$ .

де *C(КOH)*  - молярна концентрація еквіваленту КОН; *V(KOH)* - об'єм КОН, що пішов на титрування кислоти, знайдений за графіком; Мe(к-ти) - молярна маса еквіваленту кислоти; молярна маса тримелітової кислоти, дорівнює 210,15; g – наважка.

**Контрольні питання**

1. Сутність кондуктометричного аналізу.
2. Види електропровідності, взаємозв'язок між ними.
3. Вплив різних факторів на електропровідності.
4. Пряма та непряма кондуктометрія.
5. Кондуктометричне титрування.
6. Застосування кондуктометричного титрування в методі нейтралізації.
7. Застосування кондуктометричного титрування в методі осадження.
8. Застосування кондуктометричного титрування в методі комплексоутворення.
9. Апаратура, що застосовується в кондуктометрії.

10. Сутність високочастотного титрування.

**4. Кулонометрія**

**4.1. Сутність кулонометрії**

Кулонометрія поєднує методи аналізу, засновані на вимірі кількості електрики, витраченої в ході електродної реакції. Протікання цієї реакції приведе до кількісного окиснення чи відновлення визначаємої речовини до одержання проміжного реагенту, що стехіометрично реагує з обумовленою речовиною.

Основою методу кулонометрічного аналізу є закони Фарадея, що встановлюють зв'язок між кількістю речовини, яка виділилася на електроді, і кількістю витраченої при цьому електрики:

m= I·t·Me/F

де m - маса речовини, що виділилась; І - сила струму; t - час; F - постійна Фарадея (96500 Кл/моль); Ме - молярна маса еквіваленту речовини, що виділилась чи утворилась при електролізі.

У залежності від електрохімічних процесів, що відбуваються в розчині, розрізняють пряму і непряму кулонометрію.

У прямій кулонометрії звичайно контролюють потенціал робочого електроду. Такий метод називається потенціометричною кулонометрією, чи кулонометрією при контрольованому потенціалі. У процесі електролізу сила струму зменшується по експонентній залежності.

У непрямій кулонометрії звичайно контролюється сила струму, що проходить через електролітичну комірку. Такий метод називається амперостатичною кулонометрією.

Значення кількості речовини визначають простим виміром сили струму і часу електролізу. Однак у цьому випадку краще вибрати умови експерименту, при яких у процесі електролізу проходила б одна реакція.

**4.2. Кулонометричне титрування**

Електроліз проходить за рахунок тільки однієї стехіометричної реакції в тому випадку, коли продукти вторинної реакції з високою швидкістю взаємодіють з визначуваною речовиною. У такій системі проходить електролітичне визначення реагенту, тому відповідний метод визначення називають кулонометричним титруванням.

Кулонометричний метод з успіхом використовується для проведення титрування будь-якого типу: кислотно-основного, комшіексометричного, окисно-відновного, за методом осадження.

Принципова схема установки дня кулонометричного титрування містить у собі два блоки: генераційний та індикаційний. У генераційний блок входить зовнішнє джерело постійного струму, високоомний опір для одержання стабільного необхідного струму електролізу, міліамперметр для виміру струму, електролізер, що складається з катодної та анодної камери, у яких містяться генераторний і допоміжний електроди. Як джерело постійного струму може бути застосоване універсальне джерело постачання УІП-1, УІП-2 чи потенциостат.

Титрування краще всього застосовувати для аналізу зразків, що містять від 10-7 до 10-5 моль (0,01... 1 мг) визначуваної речовини.

При кулонометричному титруванні аналізовані розчини в процесі електротитрування не розбавляються, чистота допоміжних реагентів має другорядне значення, тому що перед електролізом можна звільнитися від домішок, що заважають. Тобто є можливість у тому самому розчині багаторазово повторювати аналіз з новими порціями розчину визначуваної речовини, різко скорочуючи витрату реагентів. Титранти в момент генерації виявляють велику хімічну активність.

Кулонометричний метод дуже зручний при виконанні масових аналізів. Це дозволяє використовувати їх для рішення нестандартних аналітичних задач (титрування сильно отруйних речовин, титрування в розплавах солей). За допомогою цього методу можна проводити титрування, нездійсненне за допомогою класичних методів (наприклад, визначення Вг2, Сl2, Сr(ІІ), Сu(І), Аg(ІІ)), де використовуються нестійкі чи з працею одержувані титранти.

Так як кулонометричне титрування проводиться при постійній силі струму, то розрахунок кількості електрики дуже простий:

Q = I·t

де t - час, затрачений на електроперетворення речовини.

Тоді маса визначаємої речовини в мг дорівнює:

m = k·I·t·M/n

де k = 0,01036 мг-екв. речовини, що відповідає одному кулону; І - сила струму в амперах; t - час електрогенерації (с); М - молярна масса визначуваної речовини; n - число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні речовини.

У кулонометричному титруванні при роботі з постійною силою струму електролізу, через зміни потенціалу робочого електроду неминучі побічні електрохімічні процеси і не забезпечується 100% ефективність струму для необхідної електропровідної реакції. Для попередження витрат електрики на побічні електрохімічні реакції у випробуваний розчин вносять електроактивну речовину (допоміжні реагенти), що бере участь в електрохімічній реакції, а продукт цієї реакції (проміжний реагент) повинний кількісно хімічно взаємодіяти з визначаємою речовиною. У кулонометричному титруванні можливі два випадки:

1. визначувана речовина A не електроактивна.

Тоді на генераторному електроді (наприклад катоді) відновлюється тільки допоміжний реагент Z до проміжного реагенту D:

Z + е̄ = 0,

а в розчині йде хімічна реакція

А + D = АD.

1. визначувана речовина А електроактивна.

Тоді на генераторному електроді може відбуватися відновлення як допоміжного реагенту Z , так і визначуваної речовини А:

Z + е̄= D

 A + ē = Y

а в розчині йде хімічна реакція

D + А = В + Z

У кулонометричному титруванні сила струму електролізу береться досить великою для скорочення тривалості аналізу, тому вона виявляється звичайно більше величини граничного дифузійного струму, визначаємої речовини І ꞌдиф (І ꞌдиф мало, тому що визначає малі кількості речовини).

Але сила струму електролізу повинна бути менше сили граничного дифузійного струму допоміжного реагенту І ꞌꞌдиф, тому що інакше йдуть побічні електрохімічні реакції (наприклад, окиснення чи відновлення води) і, отже, не досягається 100% ефективність струму.

Звичайно, щоб гарантувати 100% вихід по струму допоміжний реагент беруть у 100-кратній кількості стосовно визначуваної речовини. Допоміжний реагент служить свого роду буфером, що перешкоджає зсуву електродного потенціалу до таких значень, коли можливі інші електрохімічні процеси.

Як хімічну реакцію, що протікає між проміжним реагентом і аналізованою речовиною в розчині, можуть бути використані будь-які реакції, застосовані в титрометричному аналізі: осадження, комплексоутворення, нейтралізації, окиснення-відновлення. Для визначення кінцевої точки цих реакцій застосовуються майже всі способи, використовувані в титрометричних методах аналізу: візуальний за допомогою індикаторів і інструментальні (потенціометрія, кондуктометрія, амперометрія, спектрофотометрія та ін.).

**4.2.1.Принцип роботи на установці для кулонометричного титрування**

Установка для кулонометричного титрування складається з двох блоків: генераційного та індикаційного (якщо індикація КТТ візуальна, то індикаціний блок відсутній).

Принципова схема установки зображена на рис.4.1. У генераційний блок входить зовнішнє джерело постійного струму (1); міліамперметр; високоомний опір (3) для одержання стабільного струму електролізу необхідної величини; електролізер (4), що складається з катодної та анодної камер, у яких містяться генераторний (5) і допоміжний (6) електроди.



Рис. 4.1. Схема установки для кулонометричного титрування.

Для кулонометричного титрування в якості електролізера застосовують комірку, що складається з двох ізольованих між собою камер. Одна з них - генераційна - являє собою скляну судину з пришліфованою кришкою, що має чотири отвори для електродів і одного кінця електролітичного ключа (сполучний місток - П-образна скляна трубка, наповнена відповідним розчином електроліту), що забезпечує електричний контакт між двома камерами. Друга електродна камера наповнена розчином інертного електроліту, у який занурені допоміжний електрод і другий кінець містка. Перемішування розчину в комірці здійснюється магнітною мішалкою.

Індикаційний блок (рис.4.1.), в залежності від використовуємого інструментального методу індикації КТТ, включає відповідний пристрій (7). В разі застосування потенціометричного чи амперметричного методів індикації, індикаторні електроди (8) вставляються в генераційну камеру.

**4.3. Практичні роботи**

**Лабораторна робота № 4.1.**

*Кулонометрічне титрування по кислотно-основному методу.*

*Визначення кислот*

Визначення кислоти засноване на нейтралізації її електрогенерованими іонами ОН-. При Іе > Ідиф на генераторному Рt - катоді протікать дві електрохімічні реакції:

2H2O+2ē → H2 + H2O,

2H2O+2ē → H2 + 2OH-

У розчині йде хімічна реакція:

 OH- + H2O → 2H2O

 Після завершення хімічної реакції надлишок ОН- - іонів створює в розчині лужну реакцію, що виявляється візуально по зміні фарбування кислотно-основного індикатора, чи рН- метрично зі скляним індикаторним електродом. Допоміжним реагентом у даному випадку служить розчин самого фону. В досліджуваний розчин додається інертний сильний електроліт для підвищення електропровідності розчину.

Устаткування і реактиви: установка для кулонометричного титрування, 10 % розчин К2SO4 чи КСl, розчин фенолфталеіну, мірна колба на 100 мл, піпетка на 10 мл, секундомір.

Виконання роботи.

Отриманий досліджуваний розчин розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують його. Переносять піпеткою 10 мл розчину в комірку титратора, додають 10 мл 10% КСІ, 7-8 крапель фенолфталеїну, занурюють у розчин магнітну мішалку і опускають платиновий генераторний електрод (катод). В анодну камеру наливають 10% КСІ і опускають Рt - допоміжний електрод (анод). Електроди повинні бути цілком занурені в розчин. Вмикають електролізер і одночасно секундомір.

Титрування ведуть при силі струму Іе = 5 мА до появи рожевого фарбування. У момент зміни фарбування індикатора вимикають секундомір.

Для виключення помилки, зв'язаної з основному з присутністю в розчині двоокису вуглецю, проводять також пределектроліз фонового розчину, доводять об'єм до 20 мл дистильованою водою і кулонометрично титрують до зміни фарбування фенолфталеїну. Повторюють дослід з новими порціями розчину фону кілька разів і обчислюють середнє значення часу пределектролізу. При розрахунку змісту кислоти той час, що пішов на пределектроліз фону, віднімають від часу, витраченого на кулонометричне титрування кислоти в цьому фоні.

Отримані результати титрування з потенціометричною індикацією записати в таблицю 4.4

Зобразити графічно криву кулонометричного титрування у виді залежності потенціалу індикаторного електрода Е (мВ) від часу електролізу t (с). По кривій титрування знаходять кінцеву точку титруван­ня.

Таблиця4.4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Сила струму | Час | Потенціал | Різниця потенціалів |
| електролізу, | генерації, і | індикаторного | двох наступних вимірів, ∆Е |
| І (мА) | (с) | електроду,Е | (мВ) |
|  |  | (мВ) |  |

Розрахунок маси кислоти проводять за формулою:

*Р(Mg)* = 0.01036·I·t·Me·$\frac{Vколбы}{Vпипетки}$

де І - сила струму (А); t - час генерації (с); Ме - молярна маса еквівалентy кислоти.

Повторюють визначення з новими аліквотними порціями розчину, використовуючи потенціометричний метод індикації КТТ. При цьому надходять відповідно до методики.

**Лабораторна робота № 4.2.**

*Визначення оксихіноліну*

Метод заснований на бромуванні оксихіноліну електрогенерованим Вг2 з допоміжного реактиву КВг

На генераторному Рt-аноді протікає електрохімічна реакція:

2Вr - - 2е̄ → Вr2 ,

а в розчині йде хімічна реакція:

НОС9H6N + 2Br2 → НОС9Н6Br2N + 2НВг

Поява в розчині надлишку Вг2 після точки еквівалентності титрування виявляється біамперометрічним методом.

Устаткування і реактиви: установка для кулонометричного титрування; допоміжний реактив - 0.4 М розчин КВг; мірна колба на 100 мл, піпетка на 10 мл.

Виконання роботи.

Отриманий досліджуваний розчин оксихіноліну розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують його. Переносять піпеткою 10 мл до кулонометричної комірки, додають 10 мл допоміжного реактиву, занурюють магнітну мішалку, занурюють Рt - генераторний електрод - анод і два Рt-індикаторних електроди, на які подасться різниця потенціалів 200 мВ. Потрібна напруга подається на індикаторні електроди від гальванічного елементу через перемінний опір, що контролюється мілівольтметром (див. порядок вмикання приладів і виконання роботи).

Після вмикання генераторного струму і секундоміру через кожні 30 секунд записують показання мікроамперметру. Сила струму в індикаційному ланцюзі спочатку буде постійною і незначною, а після кінцевої точки титрування вона зростає пропорційно кількості генерованого Вr2.

По закінченні титрування будують графік залежності сили струму індикаційного ланцюга (мкА) від часу (с). Він має V-образну форму. Точка перегину на кривій відповідає кінцевій точці титрування. Розрахунок маси оксихіноліну проводять по формулі:

m = 0,01036·I·t·M·$\frac{Vколби}{Vпіпетки}$ , мг

**Лабораторна робота № 4.3.**

*Визначення АlСl3*

Метод заснований на тому, що А13+ при визначеному рН розчину утворює з 8-оксихіноліном добре фільтрівний кристалічний осад, при розчиненні якого в кислоті виділяється стехіометрична кількість 8- оксихіноліну. Останній титрують електрогенерованим бромом із допоміжного реактиву КВr (рівняння хімічних реакцій див. В роботі 2.2.).

Поява в розчині надлишку Вr2 після. кінцевої точки титрування виявляється біамперометрічним методом.

Устаткування і реактиви: установка для кулонометричного титрування, 1% оцетокислий чи етаноловий розчин 8-оксихіноліну, допоміжний реактив - 0.4 М КВr у 0.1 М розчині сірчаної кислоти, боратний буферний розчин рН = 9.55, мірна колба на 100 мл, піпетка на 10 мл, стакани на 100 мл - 2 шт., 2 М розчин НСl.

Виконання роботи.

Отриманий досліджуваний розчин АlСl3 розбавляють дистильованою водою до мітки і перемішують його. Переносять піпеткою по 10 мл розчину в три стакани на 100 мл, додають 5 мл боратного буферного розчину і 2 мл розчину оксихіноліну. Розчин з осадом нагрівають до кипіння і ставлять на водяну баню на 20 хв., відфільтровують осад через паперовий фільтр, промивають спочатку гарячою, потім холодною водою. Розчиняють осад на фільтрі в 30 мл 2М гарячої НСl, промивають фільтр гарячою дистильованою водою.

Отриманий розчин кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл і розбавляють до мітки дистильованою водою.

Аліквотну порцію отриманого розчину вносять до кулонометричної ячейки, додають 15 мл допоміжного реагенту, занурюють магнітну мішалку, опускають Рt - генераторний електрод (анод) і два Рt індикаторних електроди, на які подається різниця потенціалів dE = 200 мВ.

Після вмикання генераторного струму і секундоміра через кожні 30 секунд записують показання мікроамперметра. Сила струму в індикаційному ланцюзі спочатку буде незначною і постійною, а після кінцевої точки титрування вона росте пропорційно кількості генерованого Вr2.

По закінченні титрування будують графік залежності сили струму індикаційного ланцюга від часу. Вона має V- образну форму. Точка перегину на кривій відповідає кінцевій точці титрування. Розрахунок кількості алюмінію проводять по формулі:

m = 0.01036·I·t·Ме·$\frac{V колби}{V піпетки}$

**Контрольні питання**

1. Сутність кулонометричних методів. Класифікація.
2. Пряма кулонометрія при постійному потенціалі робочого електрода і її використання.
3. Пряма кулонометрія при постійній силі струму електролізу і її використання.
4. Кулонометрічне титрування при постійній силі струму електролізу і його використання.
5. Кулонометрічне титрування при постійному потенціалі робочого електроду і його використання.
6. Електроди. Електролізери.
7. Визначення хлористого алюмінію. Визначення оксихіноліну.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Крешков О.П. Основи аналітичної хімії. - М.: Хімія, 1970.
2. Алесковський В.Б. та ін. Фізико-хімічні методи аналізу. Практичне керівництво - Л.: Хімія, 1988.
3. Аналітична хімія. Лабораторній практикум. Под ред. В.П. Васильева. - М.: Дрофа, 2006 р.
4. Основи аналітичної хімії. Под ред. Золотова Ю.А. - М.: Вища шк., 2004.
5. Н.В. Романова. Основи хімічного аналізу, - К.: Освіта, 1992.
6. Практикум з фізико-органічних методів аналізу / За ред. Петрухіна О.М., - М: Хімія, 1987
7. Пилипенко О.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія у двох книгах. - М.: Хімія, 1990.