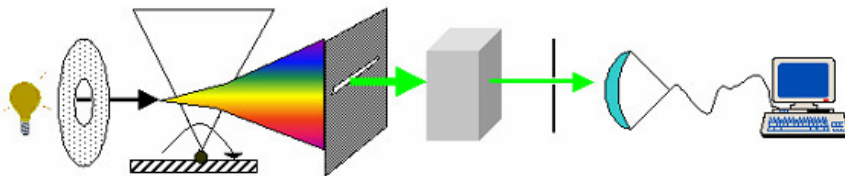


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению индивидуальных домашних заданий для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология



Белгород
2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова
Кафедра теоретической и прикладной химии

Утверждено
научно-методическим советом
университета

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению индивидуальных домашних заданий для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология

Белгород
2017

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

Ф 48

Составители:

канд. техн. наук, доц. В.А. Полуэктова

канд. техн. наук, доц. О.А. Слюсарь

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Г.И. Тарасова

Ф 48 **Физико-химические** методы анализа: Методические указания к выполнению индивидуальных домашних заданий для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология / сост. В.А. Полуэктова, О.А. Слюсарь. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017.– 24 с.

Данные указания предназначены для контроля самостоятельной подготовки студентов по физико-химическим методам анализа. Задачи для самостоятельного решения охватывают основные разделы физико-химических методов анализа, имеющих наиболее важное значение для организации технологического производства. Рассмотрены примеры решения типовых задач, что дополняет теоретический материал и способствует его лучшему усвоению.

Методические указания к выполнению индивидуальных домашних заданий для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология.

Издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания подготовлены для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология. Данное издание предназначено для контроля самостоятельной подготовки студентов по физико-химическим методам анализа. Задачи для самостоятельного решения охватывают основные разделы физико-химических методов анализа, имеющих наиболее важное значение для организации технологического производства. Рассмотрены примеры решения типовых задач, что дополняет теоретический материал и способствует лучшему его усвоению.

Задачи составлены таким образом, что при общем подходе к решению отдельных тематических заданий для каждого студента предусмотрены свои варианты задач. Студенту предлагается выполнить индивидуальную работу по трём разделам курса, решая задачи своих вариантов. Номер варианта по каждой теме определяется отдельно по первой букве ФИО (прил.1).

I. Оптические методы анализа

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения оптического диапазона (400-760 нм) с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа.

Эмиссионный спектральный анализ – физический метод, основанный на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества (спектров испускания или излучения), возникающих под влиянием источников возбуждений (электрической дуги, высоковольтной искры, пламя); этот метод дает возможность определять элементный состав вещества. *Фотометрия пламени* – один из методов эмиссионной спектроскопии, в этом методе анализируемый раствор распыляют в пламени, что позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные металлы, а также ионы некоторых других элементов, например, галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.

Атомно-абсорбционный метод основан на способности атомов металлов в газовой фазе пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева можно определить этим методом (сурьму, висмут, селен, цинк, ртуть и некоторые другие элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени).

Люминесцентный, или флуоресцентный метод анализа основан на измерении интенсивности излучаемого веществами видимого света (флуоресценции) при облучении их ультрафиолетовыми лучами.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении молекулами веществ электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ-областях называется спектрофотометрией. Спектроскопия в видимой области называется фотоколориметрией.

Основной закон светопоглощения (*закон Бугера-Ламберта-Бера*) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с толщиной слоя и концентрацией этого вещества:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad \text{или} \quad A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света; ε – молярный коэффициент поглощения; C – концентрация окрашенного вещества, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см; A – оптическая плотность раствора.

Физический смысл ε – это оптическая плотность одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Отношение I/I_0 называют пропусканием или коэффициентом пропускания и обозначают буквой T .

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества. В турбидиметрии интенсивность света, поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии окрашенных растворов.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

К оптическим методам анализа также относятся *рефрактометрический метод*, основанный на измерении коэффициента преломления, и *поляриметрический*, основанный на изучении вращения плоскости поляризации.

Примеры решения задач

Задача 1. Толщина слоя окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, содержащего $8 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ Fe^{3+} равна 1 см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения, если оптическая плотность составляет 0,56.

Решение. Рассчитываем молярную концентрацию ионов Fe^{3+} в растворе C_x :

$$C_x = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{56} = 14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)}.$$

Коэффициент поглощения равен

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot C} = \frac{0,56}{1 \cdot 1,4 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^3.$$

Задача 2. Навеску стали 0,2 г растворили в 100 мл кислоты. Аликвотную часть раствора, равную 15 мл, обработали реактивами в мерной колбе емкостью 50 мл и по калибровочному графику определили, что в ней содержится 0,123 мг никеля. Вычислите процентное содержание никеля в стали.

Решение. Процентное содержание никеля ω_{Ni} найдем по формуле

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{g_{\text{Ni}}}{g_{\text{ст}}} \cdot 100,$$

где $g_{\text{Ni}} = \frac{g'_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{общ}}}{V_1}$, $g'_{\text{Ni}} = 0,123$ мг – количество никеля в аликвотной

части; $V_{\text{общ}} = 100$ мл – общий объем раствора; $V_1 = 15$ мл – объем аликвотной части; $g_{\text{ст}} = 0,2$ г – навеска стали.

$$g_{\text{Ni}} = \frac{0,123 \cdot 100}{15} = 0,82 \text{ мг.}$$

Поскольку содержание никеля, определенное графически, дано в пересчете на 50 мл, ($g'_{\text{Ni}} = 0,123$ мг/50 мл), то $V_2 = 50$ мл в расчете не используется.

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{0,82}{200} \cdot 100 = 0,41 \text{ \%}.$$

Ответ: в стали содержится 0,41 % никеля.

Задача 3. Определите содержание Fe^{3+} , мг/дм³, если оптическая плотность раствора соли Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в кювете толщиной 2 см равна 0,88. Оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 3 мг/дм³, равна 0,28.

Решение. Содержание Fe^{3+} рассчитываем по формуле:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = \frac{A_x}{A_{\text{ст}}};$$

$$C_x = \frac{0,88 \cdot 3}{0,28} = 9,43 \text{ мг/дм}^3.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Оптическая плотность окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой равна A (табл. 1). Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора, если концентрация раствора равна C , а толщина слоя 1 см.

Таблица 1

Варианты заданий

Параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0,61	0,35	0,45	0,58	0,63	0,38	0,31	0,69	0,52	0,65
C , мг/дм ³	4	3	2	6	5	7	8	2	6	9

2. Известно, что оптическая плотность стандартного раствора KMnO_4 , содержащего C мг/дм³ ионов MnO_4^- равна A_1 , (табл. 2). Определите содержание MnO_4^- , мг/дм³, в исследуемом растворе, если его оптическая плотность, измеренная в тех же условиях, равна A_2 .

Таблица 2

Варианты заданий

Параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C , мг/дм ³	1,2	1,8	2,0	1,0	2,2	2,5	3,0	2,8	3,1	1,6
A_1	0,2	0,25	0,28	0,15	0,3	0,35	0,4	0,41	0,45	0,25
A_2	0,4	0,3	0,41	0,25	0,2	0,33	0,55	0,28	0,22	0,50

3. Длина волны падающего света меняется от λ_1 до λ_2 (табл. 3). Рассчитайте, используя уравнение Релея, во сколько раз увеличится (уменьшится) интенсивность рассеянного света.

Таблица 3

Варианты заданий

Параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ_1 , нм	500	450	600	550	500	650	700	750	800	800
λ_2 , нм	750	800	700	650	600	700	420	450	550	600

4. Светорассеяние стандартных и исследуемых золей одинаковой концентрации сравнивали с помощью нефелометра. Определите радиус частиц исследуемого золя, если радиус частиц стандартного золя $r_{ст}=150$ нм, а интенсивности рассеянного света стандартного и исследуемого растворов равны соответственно $I_{р(ст)}$ и $I_{р(x)}$ (табл. 4).

Таблица 4

Варианты заданий

Параметр	Вариант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I_{р(ст)}$ усл. ед.	0,20	0,38	0,50	0,45	0,3	0,12	0,15	0,25	0,62	0,23
$I_{р(x)}$ усл. ед.	0,42	0,54	0,35	0,22	0,15	0,24	0,45	0,50	0,31	0,46

5. С помощью калибровочного графика (табл. 5) определите содержание пропилового спирта в водном растворе, показатель преломления которого равен 1,3540.

Таблица 5

Варианты заданий

Вариант		Содержание пропилового спирта, %					
		0	20	40	60	80	100
1	Показатель преломления n	1,3333	1,3433	1,3530	1,3628	1,3725	1,3820
2		1,3333	1,3874	1,4415	1,4956	1,5497	1,6038
3		1,3333	1,3390	1,3446	1,3498	1,3550	1,3600
4		1,3333	1,3456	1,3579	1,3702	1,3820	1,3950
5		1,3333	1,3618	1,3903	1,4188	1,4473	1,4750
6		1,3333	1,3935	1,4537	1,5139	1,5741	1,6343
7		1,3333	1,3685	1,4037	1,4389	1,4741	1,5093
8		1,3333	1,3792	1,4251	1,4710	1,5169	1,5628
9		1,3333	1,3420	1,3507	1,3595	1,3685	1,3760
10		1,3333	1,3427	1,3521	1,3615	1,3705	1,3800

6. Определите концентрацию урана (в мг/мл) в растворе трибутилфосфата, если известно уравнение калибровочного графика для люминесцентного анализа (табл. 6) и интенсивность люминесценции урана равна I .

Варианты заданий

Вариант	Уравнение калибровочного графика, мг/л	I , усл. ед.
1	$C = 3 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 10^{-4} \lg I$	50
2	$C = 8 \cdot 10^{-5} + 2,5 \cdot 10^{-4} \lg I$	30
3	$C = 7,5 \cdot 10^{-5} + 38 \cdot 10^{-4} \lg I$	45
4	$C = 4 \cdot 10^{-5} + 17 \cdot 10^{-4} \lg I$	55
5	$C = 0,68 \cdot 10^{-4} + 23 \cdot 10^{-5} \lg I$	28
6	$C = 0,55 \cdot 10^{-4} + 45 \cdot 10^{-5} \lg I$	46
7	$C = 0,71 \cdot 10^{-4} + 6 \cdot 10^{-5} \lg I$	32
8	$C = 2,5 \cdot 10^{-5} + 28 \cdot 10^{-4} \lg I$	40
9	$C = 3,6 \cdot 10^{-5} + 8 \cdot 10^{-4} \lg I$	60
10	$C = 0,15 \cdot 10^{-4} + 7,5 \cdot 10^{-4} \lg I$	34

II. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, электрический ток, количество электричества и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом: 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия при низких и высоких частотах); 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов кислот, оснований, солей. Электрическая проводимость растворов электролитов является результатом диссоциации веществ и движения ионов под действием внешнего источника напряжения. Электрическая проводимость раствора зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, от размеров и расположения электродов.

Чтобы можно было сравнивать между собой результаты измерений, проведенных с разными электродами, вводят понятие удельной электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость (κ , $\text{См}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) равна электрической проводимости 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см^2 , удаленными друг от друга на расстояние 1 см .

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$) – это проводимость раствора, содержащего 1 моль-экв вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см .

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \cdot \kappa / C_n,$$

где C_n – нормальная концентрация раствора, моль-экв/л.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

Прямую кондуктометрию используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямая кондуктометрия основана на построении калибровочного графика. Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерение концентрации электролита с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах. Кондуктометрическое титрование основано на использовании химических реакций, в результате которых происходит заметное изменение электрической проводимости раствора вследствие образования малодиссоциирующих и малорастворимых соединений. Точку эквивалентности находят строя график зависимости электрической проводимости от объема израсходованного титранта.

Потенциометрия основана на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, изменяющегося в результате химических реакций и зависящего от температуры и концентрации раствора.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}},$$

где E° – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К); T_1 – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называется вольтамперограммой. Для регистрации вольтамперограмм используют индикаторный электрод и электрод сравнения. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию.

Полярографический метод анализа основан на измерении силы тока, изменяющейся в зависимости от величины напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов (катод) имеет очень малую поверхность (поляризуемый электрод), а другой (анод) – большую (неполяризуемый электрод).

В вольтамперометрии в качестве электрода можно использовать любой электрод, кроме капяющего ртутного, который применяют в полярографии.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность классического титриметрического анализа, в котором эквивалентная точка в процессе титрования определяется по изменению тока в процессе титрования. Этот метод применим к тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде.

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, израсходованного в ходе электролиза.

Связь между массой вещества m и количеством электричества q устанавливают законы Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , образовавшегося в электрохимической системе, пропорциональна количеству электричества Q , пройденного через нее:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau,$$

где I – сила тока, А; τ – время электролиза, с.

Второй закон Фарадея устанавливает взаимосвязь между коэффициентом пропорциональности k , который называют электрохимическим эквивалентом, и эквивалентной массой:

$$k = \frac{M}{nF},$$

где k – электрохимический эквивалент; M – молярная масса; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; $\frac{M}{n}$ – молярная масса эквивалента; $F = 96484,55$ Кл/моль-экв.

Физический смысл числа Фарадея: F – количество электричества, которое нужно пропустить через систему, чтобы выделился 1 моль-экв вещества.

Кулонометрические методы анализа делят на прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке. В методе кулонометрического титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Примеры решения задач

Задача 1. Сколько вещества выделится при электролизе соли серебра в течение 15 мин, если электрохимический эквивалент равен 4,025 г/А·ч, а сила тока равна 2,5 А?

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = I \cdot \tau = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

При прохождении 1 А·ч выделяется 4,025 г вещества, при прохождении 0,625 А·ч выделится

$$\frac{0,625 \cdot 4,025}{1} = 2,52 \text{ г.}$$

Задача 2. При кулонометрическом определении цинка за время его полного восстановления в газовом кулонометре выделилось 35,4 мл смеси водорода и кислорода. Определите содержание цинка в растворе.

Решение. При электролизе 1 моля воды образуется 22,4 л водорода и 11,2 л кислорода. Суммарный объем 33,6 л соответствует 0,5 моль цинка, который равен $65,4/2 = 32,7$ г. Составляем пропорцию

$$\begin{array}{r} 33,6 — 32,7 \\ 0,0354 — x \\ x = \frac{0,0354 \cdot 32,7}{33,6} = 0,034 \text{ г.} \end{array}$$

Задача 3. Определите эквивалентную электропроводность 10%-го раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $2,54 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,65 \text{ см}$, если сопротивление равно $5,61 \text{ Ом}$. Плотность раствора примите равной единице.

Решение. Определяем электропроводность раствора K_2SO_4

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{5,61} = 0,178 \text{ Ом}^{-1}.$$

Определяем удельную электропроводность раствора

$$W = \frac{\kappa \cdot S}{L}; \kappa = \frac{W \cdot L}{S} = \frac{0,178 \cdot 0,65}{2,54} = 0,0456 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитываем число моль-эquiv K_2SO_4 в 1 см^3 исследуемого раствора

$$n = \frac{10}{100 \cdot 87,13} = 11,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль-эquiv.}$$

Рассчитываем эквивалентную электропроводность

$$\lambda = \frac{456 \cdot 10^{-4}}{11,47 \cdot 10^{-4}} = 39,76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-эquiv}^{-1}.$$

Задача 4. Удельная электропроводность 0,0109 моль/л раствора NH_4OH при 25°C равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определите эквивалентную электропроводность, степень электролитической диссоциации, концентрацию OH^- -ионов и константу электролитической диссоциации, если $\lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 198,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$;

$$\lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} = 73,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}.$$

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}.$$

По табличным значениям λ_{∞}^+ и λ_{∞}^- находим эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении для раствора NH_4OH

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\infty}^{\text{OH}^-} = 73,5 + 198,3 = 271,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}.$$

Рассчитываем степень диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{9,38}{271,8} = 0,034.$$

Отсюда константа диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(0,034)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,034} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

Определяем концентрацию OH^- -ионов

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot C = 0,034 \cdot 0,0109 = 0,00037 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ н.}$$

Задача 5. Определите величину предельного диффузионного тока цинка, если $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 3 \text{ мг/с}$, $\tau = 4 \text{ с}$.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение Ильковича, получаем:

$$I_D = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} = 25,4 \text{ мкА.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При электролизе в течение некоторого времени t (табл. 7) выделяется m г вещества, электрохимический эквивалент которого равен k . Определите силу тока.

Таблица 7

Варианты заданий

Вариант	t , мин	m , г	k , г/А·ч
1	10	0,365	1,97
2	15	0,241	4,03
3	30	0,685	1,10
4	20	0,543	0,75
5	15	0,701	1,17
6	5	0,428	1,21
7	25	0,155	0,45
8	10	0,212	1,63
9	20	0,356	1,97
10	15	0,458	1,10

2. Определите содержание меди в растворе, если известно, что в ходе кулонометрического анализа при полном восстановлении меди в газовом кулонометре выделилось V мл смеси водорода и кислорода (табл. 8).

Таблица 8

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V , мл	3	5	4	6	7	2	3	4	7	5

3. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита (табл. 9), находящегося в ячейке с электродами площадью S и расстоянием между ними l , если сопротивление и концентрация раствора равны соответственно R и C .

Таблица 9

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Электролит	KCl	NaCl	HCl	AgNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	KNO ₃	KCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$S \cdot 10^4, \text{ м}^2$	3,5	4,1	2,3	1,8	1,2	2,1	0,8	3,3	2,6	2,8
$l \cdot 10^3, \text{ м}$	2	2,5	1,5	1,0	1,2	1,8	2,2	0,8	0,6	1,0
$R, \text{ Ом}$	3,5	5,2	2,8	4,7	5,6	6,1	5,8	6,3	4,6	2,5
$C, \text{ моль/л}$	2,0	0,1	1,0	0,05	3,0	0,5	0,1	1,0	2,0	3,0

4. Используя уравнение Кольрауша для водного раствора сильного электролита с известной концентрацией C (табл. 10), определите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эквивалентная электропроводность равна λ , эмпирическая постоянная уравнения $a = 0,508$.

Таблица 10

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$C, \text{ кмоль-экв/м}^3$	1	0,5	2	3	0,1	0,5	4	1,5	2,5	1
$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ кмоль-экв}^{-1}$	15	9,9	12,8	5,6	8,3	10,5	9,5	12,3	8,6	7,5

5. Для раствора слабого электролита с известной концентрацией C (табл. 11) определите степень и константу диссоциации, если эквивалентная электропроводность равна λ , эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна λ_{∞} .

Таблица 11

Варианты заданий

Вариант	$C, \text{ моль-экв/л}$	$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ кмоль-экв}^{-1}$	$\lambda_{\infty}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ кмоль-экв}^{-1}$
1	0,1	5,3	152,4
2	0,5	8,2	68,5
3	0,01	10,4	93,7
4	0,03	12,0	84,8
5	0,02	7,8	72,7
6	0,3	6,2	135,4
7	0,05	13,6	67,2
8	0,01	12,5	81,3
9	0,2	9,7	98,8
10	0,3	11,3	105,8

6. Рассчитайте коэффициент диффузии ионов Zn^{2+} , если концентрация ионов равна C (табл. 12), величина предельного диффузионного тока цинка, масса ртути, вытекающей из капилляра и время образования одной капли равны соответственно I , m и t .

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t , с	3	5	4	6	7	2	8	3	6	4
m , мг/с	4	2	3	5	6	4	3	7	2	8
$C \cdot 10^3$, моль/л	2	6	5	3	7	4	3	5	7	6
I , мкА	20	28	35	25	19	23	34	19	28	36

III. Хроматографические методы анализа

Хроматографический метод анализа основан на хроматографическом разделении сложных смесей на отдельные компоненты с последующим определением компонентов химическими или инструментальными методами.

Анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами, т. е. в любом из вариантов хроматографического метода обязательно наличие двухфазной системы. Подвижной фазой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ). Неподвижной фазой служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе – носителе. Неподвижную фазу называют сорбентом. Сорбция, происходящая на поверхности сорбента, называется *адсорбцией*.

Хроматографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Вещества могут сорбироваться в виде ионов, молекул и образовывать с сорбентом соединения различной прочности.

Основной закон хроматографии: любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между компонентами смеси и сорбентом. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше удерживается сорбентом, а, следовательно, его продвижение в подвижной фазе происходит медленнее, чем в случае слабоадсорбирующегося вещества.

Различают несколько видов хроматографии, основанных на различных принципах классификации. Методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и

т.д. По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы обычно классифицируют следующим образом (табл. 13).

Таблица 13

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография	Жидкостно-адсорбционная колоночная, тонкослойная, ионообменная, осадочная
Жидкая	Газо-жидкостная распределительная хроматография	Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография

Жидкостно-адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси в жидкой среде.

Газо-адсорбционная хроматография основана на использовании различия в адсорбируемости газов и паров.

Тонкослойная хроматография основана на использовании различия в распределении отдельных компонентов анализируемой смеси между подвижным и неподвижным растворителями.

Синтетические органические ионообменники по знаку заряда обменивающихся ионов делятся на две группы: на катиониты и аниониты (существуют также амфотерные иониты – амфолиты, способные осуществлять одновременный обмен катионов и канионов).

Осадочная хроматография основана на использовании химических реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых веществ (осадков).

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя фазами. Коэффициент распределения для определенного вещества и определенной системы фаз есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества:

$$K = C_1 / C_2,$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации вещества в обеих фазах.

В зависимости от природы твердого носителя жидкой неподвижной фазы и способа проведения эксперимента жидкостно-жидкостную распределительную хроматографию (ЖЖРХ) делят на бумажную и колоночную.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите величину хроматографической подвижности в бумажной распределительной хроматографии, если смещение фронта растворителя равно 71 мм, а смещение зоны компонента равно 59 мм.

Решение. Для расчета воспользуемся формулой

$$R_f = \frac{x}{x_f} = \frac{59}{77} = 0,77$$

Задача 2. Через колонку, содержащую 8 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. В элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050 моль-экв. Определите динамическую емкость катионита.

Решение. Рассчитаем число моль-эквивалентов Ca^{2+} , поглощенных из каждой порции элюата:

- 1). $\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,003)50}{1000} = 2,35 \cdot 10^{-3}$ моль - экв.
- 2). $\frac{(0,050 - 0,008)50}{1000} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль - экв.
- 3). $\frac{(0,050 - 0,015)50}{1000} = 1,75 \cdot 10^{-3}$ моль - экв.
- 4). $\frac{(0,050 - 0,025)50}{1000} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль - экв.
- 5). $\frac{(0,050 - 0,040)50}{1000} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль - экв.

Из двух последних порций поглощения не наблюдалось. Всего было поглощено

$$(2,35 + 2,10 + 1,75 + 1,25 + 0,5) \cdot 10^{-3} = 7,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль-экв.}$$

Динамическая емкость ионита равна

$$K = \frac{7,95 \cdot 10^{-3}}{8} = 0,994 \cdot 10^{-3} \text{ моль - экв/г}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Расстояние от стартовой линии до центра зоны, определенное по методу ТСХ, на x % меньше, чем расстояние, пройденное за это же время растворителем (табл. 14). Определите величину хроматографической подвижности.

Таблица 14

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x , %	10	5	8	7	12	9	6	3	4	11

2. Отношение смещения фронта растворителя к смещению зоны компонента, найденное по методу бумажной хроматографии равно a (табл. 15). Определите величину хроматографической подвижности.

Таблица 15

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a	1,10	1,20	1,70	1,19	1,50	1,30	1,25	1,15	1,24	1,17

3. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией C (табл. 16). В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна K .

Таблица 16

Варианты заданий

Проба элюата	C_i , моль-экв/л по вариантам									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,050	0,018	0,040	0,022	0,030	0,033	0,020	0,009	0,025	0,010
2	0,013	0,022	0,016	0,035	0,043	0,046	0,031	0,015	0,037	0,019
3	0,019	0,031	0,021	0,048	0,056	0,061	0,042	0,022	0,042	0,027
4	0,028	0,043	0,033	0,061	0,070	0,072	0,056	0,031	0,050	0,038
5	0,040	0,060	0,050	0,070	0,090	0,080	0,060	0,040	0,070	0,050
6	0,040	0,060	0,050	0,070	0,090	0,080	0,060	0,040	0,070	0,050
C , моль-экв/л	0,04	0,06	0,05	0,07	0,09	0,08	0,06	0,04	0,07	0,05
$K \cdot 10^3$ моль-экв/г	0,95	1,12	0,90	1,15	1,05	0,97	1,13	1,00	0,98	1,12

Библиографический список

1. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 367с.
2. *Барковский, В.Ф.* Основы физико-химических методов анализа: Учебник для техникумов / Под ред В.Ф. Барковского. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.
3. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
4. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии /А.П. Крешков. – М.: Химия, 1970. – 472 с.
5. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1997. – 248 с.
6. *Полуэктова, В. А.* Лабораторный практикум по качественному и количественному анализу : учеб. пособие для студентов направления подготовки бакалавриата 18.03.01 / В.А. Полуэктова, Л.В. Денисова // Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. 264 с.
7. *Poluektova, V.A.* Analytical chemistry and phisycal-chemical methods of analysis. Учебное пособие / Poluektova V.A., Kislitsyna E.V.// Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. – 64 с.
8. *Равдель, А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.

Варианты индивидуальных домашних заданий по темам

Раздел (тема)	I. Оптические методы анализа	II. Электрохимические методы анализа	III. Хроматографические методы анализа
№ варианта по первой букве ФИО	Фамилия	Имя	Отчество
1	А, Л, Х	А, Л, Х	А, Л, Х
2	Б, М, Ц	Б, М, Ц	Б, М, Ц
3	В, Н, Ч	В, Н, Ч	В, Н, Ч
4	Г, О, Ш	Г, О, Ш	Г, О, Ш
5	Д, П	Д, П	Д, П
6	Е, Р, Щ	Е, Р, Щ	Е, Р, Щ
7	Ж, С, Э	Ж, С, Э	Ж, С, Э
8	З, Т, Ю	З, Т, Ю	З, Т, Ю
9	И, У, Я	И, У, Я	И, У, Я
10	К, Ф	К, Ф	К, Ф

Например, **Сидоров Петр Иванович** должен выполнять индивидуальные домашние задания по темам:

- I. Оптические методы анализа **вариант №7.**
- II. Электрохимические методы анализа **вариант №5.**
- III. Хроматографические методы анализа **вариант №9.**

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
I. Оптические методы анализа	4
Примеры решения задач.....	5
Задачи для самостоятельного решения.....	7
II. Электрохимические методы анализа.....	9
Примеры решения задач.....	12
Задачи для самостоятельного решения.....	15
III. Хроматографические методы анализа.....	17
Примеры решения задач.....	19
Задачи для самостоятельного решения.....	20
Библиографический список	21
Варианты индивидуальных домашних заданий по темам	22

Учебное издание

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению индивидуальных домашних заданий для студентов заочной формы обучения направления бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология

Составители:

Полуэктова Валентина Анатольевна
Слюсарь Оксана Анатольевна

Подписано в печать 30.04.17. Формат 60x84/16. Усл. печ.л. 1,5 . Уч.-изд. л. 1,5
Тираж 70 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46