

ПРИКЛАДИ ВИРШЕННЯ ДОМАШНІХ ЗАВДАНЬ З ДИСЦИПЛІНИ «ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ»

Укладач: к.т.н., доц. Спаська Олена Анатоліївна

Домашня робота 1

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Наважку органічної сполуки масою 1,021 мг піддали піролізу. Сірка переходить в сірководень. Газоподібні продукти розпаду після хроматографічного відділення ціану пропустили в кондуктометричну комірку, що містить розчин нітрату ртуті. У результаті цього опір розчину в комірці виріс на ΔR_x .

Таким же перетворенням піддали стандартні зразки, при вимірюванні величини ΔR , отримали наступні дані:

m_s , мг	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	460	495	525	555

Обчислити масову частку (%) сірки в органічній сполуці, якщо $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6$ Ом.

Рішення. Будуємо градувальний графік в координатах $\Delta R - m_s$ (рис. 1.1) За графіком знаходимо $m_s^x = 0,305$ мг, відповідну величині ΔR_x , і розраховуємо масову частку (%) сірки в органічній сполуці:

$$\omega_s = \frac{m_s^x \cdot 100}{m_{орг}} = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\%.$$

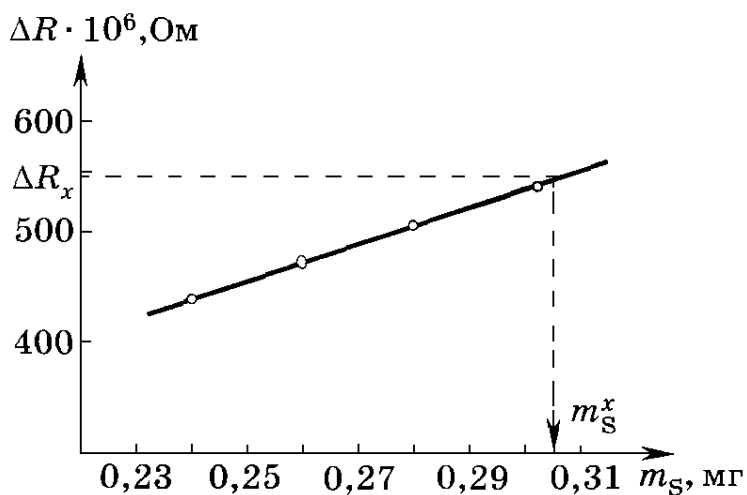


Рис.1.1. Градувальний графік для визначення сірки.

Приклад 2. Наважку $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,1389 г розчинили і розчин довели до мітки в колбі ємністю 50,00 мл. При високочастотному титруванні 10,00 мл отриманого розчину трилоном Б (ЕДТА) отримали наступні результати:

$V(\text{ЕДТА}), \text{мл}$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
Показання приладу	61,0	51,5	42,0	32,0	31,5	40,0

Побудувати криву титрування і обчислити титр трилону Б за нікелем.

Рішення. Будуємо криву титрування в координатах показання приладу - $V(\text{ЕДТА})$ (рис. 1.2) і визначуваний об'єм титранта $V_{\text{ЕДТА}} = 9,00 \text{ мл}$, витрачений на титрування аліквоти розчину солі нікелю.

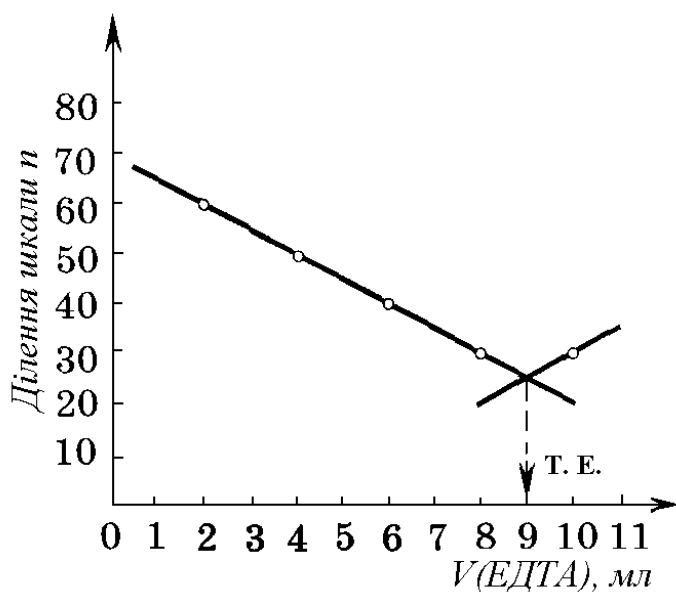


Рис 1.2. Крива високочастотного титрування нікелю.

Обчислюємо умовний титр розчину ЕДТА за нікелем:

$$T(\text{ЕДТА} / \text{Ni}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot V_n}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K \cdot V(\text{ЕДТА})_{\text{ТЕ}}};$$

$$T(\text{ЕДТА} / \text{Ni}) = \frac{0,1389 \cdot 58,70 \cdot 10,00}{280,87 \cdot 50,00 \cdot 9,00} = 0,000645 \text{ г} / \text{мл}.$$

Приклад 3. Наважку органічної сполуки масою 1,021 мг піддали піролізу. Сірка переходить в сірководень. Газоподібні продукти розпаду після хроматографічного відділення ціану пропустили в кондуктометричну комірку, що містить розчин нітрату ртуті. У результаті цього опір розчину в комірці виріс на ΔR_x .

Таким же перетворенням піддали стандартні зразки, виміряли величини ΔR , отримавши наступні дані:

$m_s, \text{мг} \dots\dots\dots$	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6, \text{Ом}$	460	495	525	555

Обчислити масову частку (%) сірки в органічній сполуці, якщо $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6$ Ом.

Рішення. Будуємо градувальний графік в координатах $\Delta R - m_s$ (рис. 1.3). За графіком знаходимо $m_s^x = 0,305$ мг, відповідну величині ΔR_x , і розраховуємо

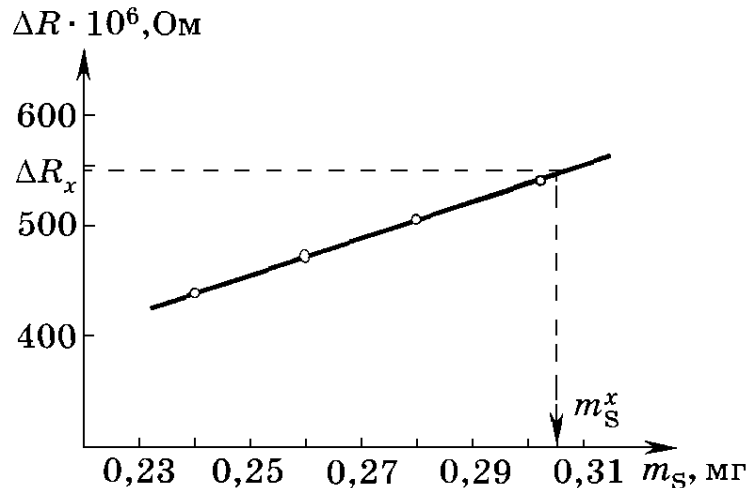


Рис.1.3. Градувальний графік для визначення сірки.

масову частку (%) сірки в органічній сполуці:

$$\omega_s = \frac{m_s^x \cdot 100}{m_{орг}} = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\%.$$

Приклад 4. У стандартних розчинах NaF були зміряні електродні потенціали фторидселективного електроду відносно хлорсрібного електроду і отримані наступні дані:

a_{F^-} , моль/л....	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
E , мВ.....	100	140	190	230	275

Досліджуваний розчин, що містить фторид-іон, об'ємом 10,00 мл розбавили водою до 50,00 мл і виміряли електродний потенціал фторидселективного електроду в отриманому розчині: $E_x = 210$ мВ. Визначити активність (моль/л) фторид - іону в досліджуваному розчині.

Рішення. Будуємо градувальний графік в координатах $E - pa_{F^-}$, де $pa_{F^-} = -lga_{F^-}$. За графіком (рис. 1.4) знаходимо $pa_{F^-} = 3,5$ і $a_{F^-} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, відповідну $E_x = 210$ мВ, і розраховуємо активність досліджуваного розчину:

$$a_{F^-} = \frac{a_{F^-} \cdot V_k}{V_n} = \frac{3,16 \cdot 10^{-4} \cdot 50,0}{10,00} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

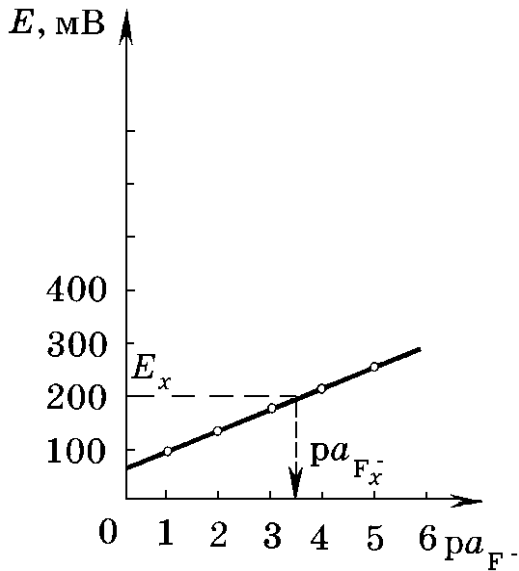


Рис 1.4. Градувальний графік для визначення фторид – іонів.

Приклад 5. Наважку встановлюваної речовини Na_2CO_3 масою 0,2792 г розчинили в мірній колбі ємністю 50,00 мл і довели розчин до мітки крижаною оцтовою кислотою. При потенціометричному титруванні 5,00 мл отриманого розчину хлорною кислотою в безводній оцтовій кислоті було отримано наступні результати:

$V(\text{HClO}_4)$, мл...	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E , мВ.....	431	439	450	465	490	523	550	566	573	576

Обчислити нормальну концентрацію HClO_4 .

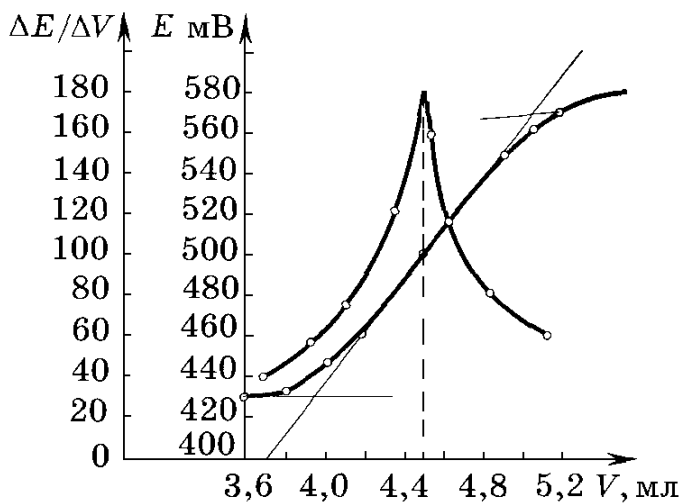


Рис. 1.5 Криві потенціометричного титрування натрій карбонату хлорною кислотою в середовищі крижаної оцтової кислоти.

Рішення. Будуємо криві потенціометричного титрування в координатах $E - V$ і $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 1.5).

Знаходимо положення точки еквівалентності: $V(\text{HClO}_4)_{\text{TE}} = 4,42$ мл. Обчислюємо нормальну концентрацію HClO_4 :

$$C(\text{HClO}_4) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_n \cdot 1000}{E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_k \cdot V_{\text{HClO}_4}} = \frac{0,2792 \cdot 5,00 \cdot 1000}{52,9942 \cdot 50,00 \cdot 4,42} = 0,1192 \text{ г.е./л.}$$

Приклад 6. Наважку суміші аланіну ($M = 89,09$ г/моль) і фенілаланіну ($M = 165,2$ г/моль) масою $0,4101$ г розчинили, і розчин довели до мітки крижаною оцтовою кислотою в мірній колбі ємністю $50,00$ мл. При титруванні аліквоти об'ємом $5,00$ мл $0,1$ М HClO_4 ($K = 0,992$) в безводній оцтовій кислоті отримано наступні результати:

$V(\text{HClO}_4)$, мл.....	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
E , мВ.....	432	444	466	580	624	640	650	655

Обчислити масові долі (%) компонентів суміші.

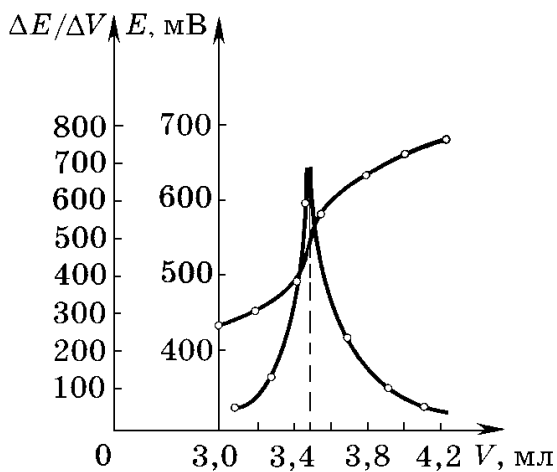


Рис.1.6. Криві потенціометричного титрування суміші амінокислот в середовищі крижаної оцтової кислоти

Рішення. Будуємо криві потенціометричного титрування в координатах $E - V$ і $\Delta E/\Delta V - V$ (рис.1.6) і знаходимо положення точки еквівалентності $V(\text{HClO}_4)_{\text{TE}} = 3,53$ мл.

Позначаємо через x масову частку (%) аланіну в суміші, тоді

$$\frac{C(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4)_{TE}}{1000} = \left(\frac{m_{\text{сум}} \cdot x}{100 \cdot M_{\text{ala}}} + \frac{m_{\text{сум}} \cdot (100-x)}{100 \cdot M_{\text{ph.ala}}} \right) \cdot \frac{V_n}{V_k}$$

де M_{ala} і $M_{\text{ph.ala}}$ — молярні маси аланіну і фенілаланіну відповідно.

Підставляючи числові значення, отримуємо:

$$\frac{0,0992 \cdot 3,53}{1000} = \left(\frac{0,4101 \cdot x}{100 \cdot 89,094} + \frac{0,4101 \cdot (100-x)}{100 \cdot 165,19} \right) \cdot \frac{5,00}{50,00};$$

$$x = 48,04; \quad \omega_{\text{ala}} = 48,04\%; \quad \omega_{\text{ph.ala}} = 51,96\%.$$

Приклад 7. Відмінність в потенціалах півхвилі Ni^{2+} і Co^{2+} на фоні HCl і піридину дозволяє проводити визначення нікелю в солях кобальту. Наважку сульфату кобальту масою 2,500 г розчинили, додали необхідні реактиви - HCl , желатин, піридин — і розбавили до 100,0 мл.

Аліквоту розчину об'ємом 50,00 мл полярографували і отримали дифузійний струм (1,35 мкА). Потім в полярографічну комірку додали 5,00 мл стандартного розчину, що містить $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl_2 , і отримали дифузійний струм 3,80 мкА. Обчислити масову частку (%) Ni^{2+} в препараті.

Рішення. Відповідно до рівняння Ільковича:

$$I_1 = kc_1; I_2 = kc_2;$$

де I_1 і I_2 — дифузійні струми до і після додавання стандартного розчину; c_1 - початкова концентрація нікелю; c_2 - концентрація нікелю після додавання стандартного розчину.

Якщо c_{CT} — концентрація стандартного розчину, V — початковий об'єм розчину в полярографічній комірці, V_{CT} — об'єм доданого стандартного розчину, то

$$c_2 = \frac{c_{\text{CT}} \cdot V_{\text{CT}} + c_1 \cdot V}{V_{\text{CT}} + V}.$$

Відношення $I_1/I_2 = c_1/c_2 = \frac{c_1 \cdot (V_{\text{CT}} + V)}{c_{\text{CT}} \cdot V_{\text{CT}} + c_1 \cdot V}$ перетворимо відносно

$$c_1 = \frac{c_{\text{CT}} \cdot V_{\text{CT}} \cdot I_1}{I_2(V + V_{\text{CT}}) - I_1 V} \quad \text{або} \quad c = \frac{c_{\text{CT}} \cdot V_{\text{CT}} \cdot I_1}{(I_2 - I_1)V + I_2 V_{\text{CT}}}.$$

Підставляємо числові значення:

$$c_{\text{(Ni)}} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 1,35}{(3,80 - 1,35)50 + 3,80 \cdot 5} = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Масова частка (%) нікелю [$A(\text{Ni}^{2+}) = 58,70$] рівна:

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{4,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 58,70 \cdot 100}{1000 \cdot 2,500} = 0,11\%.$$

Приклад 8. При полярографуванні стандартних розчинів свинцю (II) отримали наступні результати:

$c_{Pb} \cdot 10^6$, г/мл.....	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h , мм.....	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Наважку алюмінієвого сплаву масою 4,848 г розчинили і розчин розбавили до 50,00 мл. Висота полярографічної хвилі свинцю в отриманому розчині опинилася рівною $h_x = 7,0$ мм.

Обчислити масову частку (%) свинцю в зразку.

Рішення. Будуємо градувальний графік (рис.1.8) в координатах h — c_{Pb} .

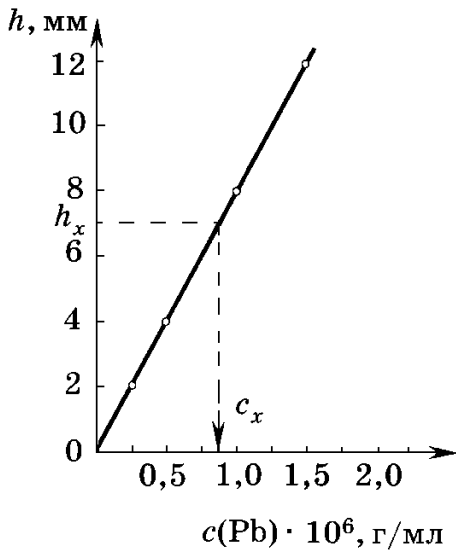


Рис.1.8. Градувальний графік для полярографічного визначення свинцю.

За графіком знаходимо $c_x = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл, відповідну $h_x = 7,0$ мм, і розраховуємо масову частку (%) свинцю в сплаві:

$$\omega_{Pb} = \frac{c_x \cdot V_k \cdot 100}{m_{спл}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4}\%$$

Приклад 9. При амперометричному титруванні 10,00 мл розчину сульфату цинку з $T(ZnSO_4/Zn) = 3,00 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, що розмістили в мірній колбі ємністю 50,00 мл і довели водою до мітки. Аліквоту отриманого розчину (10,00 мл) відтитрували розчином $K_4[Fe(CN)_6]$. Результати титрування наведено нижче:

$V(K_4[Fe(CN)_6])$, мл.....	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
I_d , мА.....	0	0	0	0	0	0	1	2	3

Обчислити умовний титр розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ за цинком.

Рішення. Будуємо криву амперометричного титрування (рис. 1.9) в координатах I_d - $V(K_4[Fe(CN)_6])$ і знаходимо, що в точці еквівалентності об'єм титранту: $V(K_4[Fe(CN)_6])_{TE} = 1,0$ мл.

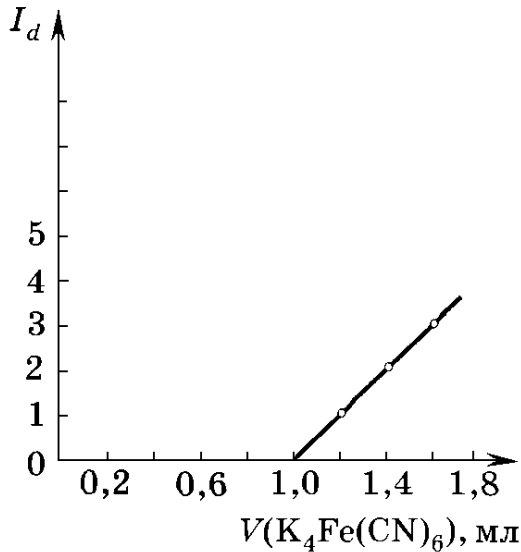


Рис. 1.9. Крива амперометричного титрування цинку.

Обчислюємо умовний титр розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ за цинком:

$$T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) = \frac{T(ZnSO_4/Zn) \cdot V(ZnSO_4) \cdot V_n}{V(K_4[Fe(CN)_6])_{TE} \cdot V_k} = \frac{3,00 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 10}{50 \cdot 1,0} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл.}$$

Приклад 10. Наважку сплаву масою 0,6578 г розчинили, і через отриманий розчин протягом 20,0 хв пропускали струм силою 0,200 А, внаслідок чого на катоді виділилася мідь. Визначити масову частку (%) міді в сплаві, якщо вихід за струмом складав 80%.

Рішення. Відповідно до закону Фарадея:

$$m_{Cu} = \frac{I \cdot \tau \cdot A_{Cu} \cdot \eta}{F \cdot n \cdot 100},$$

де m_{Cu} — кількість виділеної міді, г; I — сила струму, А; τ — час електролізу, с; A_{Cu} — атомна маса міді; F — постійна Фарадея; n — число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі; η — вихід за струмом, %.

Масова частка (%) міді в сплаві дорівнює:

$$\omega_{Cu} = \frac{m_{Cu} \cdot 100}{m_{спл}} = \frac{I \cdot \tau \cdot A_{Cu} \cdot \eta \cdot 100}{F \cdot n \cdot m_{спл} \cdot 100}.$$

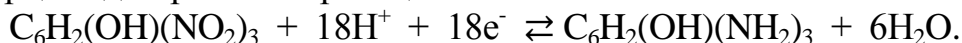
Підставивши числові значення, отримуємо:

$$\omega_{Cu} = \frac{0,20 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96500 \cdot 2 \cdot 0,6578} = 9,5\%.$$

Домашня робота 2

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Пікринову кислоту у повній мірі відновили в кулонометричній комірці згідно рівняння реакції:



Кількість витраченої електрики встановили за кількістю йоду, що виділився в йодидному кулонометрі, на титрування якого було потрібно 17,80 мл 0,02012 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначити масу (мг) пікринової кислоти ($M = 229,11$ г/моль) в розчині.

Рішення. Оскільки $n_{\text{г.е.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_{\text{г.е.}}(\text{I}_2) = n_{\text{г.е.}}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3)$, то масу пікринової кислоти обчислюємо за формулою:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3} = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot E(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3);$$

$$E(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3) = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3)}{n_e} = \frac{229,11}{18} = 12,73.$$

Підставляючи числові значення, отримуємо:

$$m_{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3} = 17,80 \cdot 0,02012 \cdot 12,73 = 4,56 \text{ мг}$$

Приклад 2. Розчин калій біхромату об'ємом 20,00 мл відтитрували іонами заліза (II), що генеруються при силі струму 0,350 А протягом 20 хв; кінець реакції фіксувався фотометрично. Визначити нормальну концентрацію розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Рішення. Нормальну концентрацію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обчислюємо за формулою:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{I \cdot \tau \cdot 1000}{F \cdot V_n}.$$

Підставляючи числові значення, отримуємо:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,350 \cdot 20 \cdot 60}{96500} \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,21762 \text{ г./л.}$$