

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

С. С. Лысова Т. А. Скрипникова Ю. Э. Зевацкий

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа.
Физическая химия**

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Санкт-Петербург
2017

УДК 543.554(075.8)

ББК 35.362.05я73

Л88

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет)

И. А. Черепкова;

доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

Р. Ф. Витковская

Лысова, С. С.

Л88

Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.: учеб. пособие / С. С. Лысова, Т. А. Скрипникова, Ю. Э. Зевацкий. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2017. – 62 с.

ISBN 978-5-7937-1398-6

Учебное пособие написано в соответствии с рабочими программами курсов «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и «Физическая химия». Пособие содержит краткие теоретические сведения по теме: «Потенциометрия. Потенциометрическое титрование», вопросы к теоретическому коллоквиуму, примеры тестов по теме и контрольные задания. Включены описания пяти лабораторных работ для определений по методам кислотно-основного, осадительного, окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования с использованием различных индикаторных электродов. Студенты знакомятся с принципами измерения ЭДС и аппаратурой для этих видов титрования.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 – Химическая технология; 20.03.01 – Техносферная безопасность; 38.03.07 – Товароведение, и может быть использовано в подготовке студентов других направлений.

УДК 543.554(075.8)

ББК 35.362.05я73

ISBN 978-5-7937-1398-6

© ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2017

© Лысова С. С., 2017

© Скрипникова Т. А., 2017

© Зевацкий Ю. Э., 2017

Оглавление

Введение.....	4
1. Потенциометрия.....	4
1.1. Классификация электродов.....	11
1.1.1. Электронообменные электроды.....	11
1.1.2. Ионообменные (ионоселективные) электроды.....	16
1.2. Прямая потенциометрия (ионометрия).....	18
1.2.1. Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии.....	19
1.3. Потенциометрическое титрование.....	20
1.3.1. Метод построения интегральной потенциометрической кривой в координатах $E-V$	22
1.3.2. Метод построения дифференциальной потенциометрической кривой.....	22
1.3.3. Расчетно-графический метод. Метод Грана.....	23
1.3.4. Потенциометрическое кислотно-основное титрование.....	24
1.3.5. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование.....	25
1.3.6. Осадительное потенциометрическое титрование.....	25
1.3.7. Комплексонометрическое потенциометрическое титрование.....	26
1.3.8. Достоинства и недостатки метода потенциометрического титрования.....	27
2. Теоретический коллоквиум по теме: «Потенциометрия. Потенциометрическое титрование»....	27
2.1. Теоретические вопросы для подготовки к коллоквиуму и тестовым опросам.....	27
2.2. Пример тестового задания для контроля знаний.....	28
2.3. Правильные ответы на вопросы тестового задания.....	29
2.4. Тестовые задания для контроля знаний.....	30
3. Лабораторные работы.....	38
3.1. Общие указания к лабораторным работам по потенциометрическому титрованию.....	38
3.2. Лабораторная работа. Количественное определение серной кислоты методом кислотно-основного потенциометрического титрования.....	39
3.3. Лабораторная работа. Количественное определение фосфорной кислоты методом кислотно-основного потенциометрического титрования.....	41
3.4. Лабораторная работа. Количественное определение железа методом окислительно-восстановительного потенциометрического титрования.....	45
3.5. Лабораторная работа. Определение массовой концентрации Fe^{3+} в растворе методом комплексонометрического потенциометрического титрования.....	48
3.6. Лабораторная работа. Определение Pb^{2+} в растворе потенциометрическим титрованием по методу осаждения.....	51
4. Контрольные задания.....	56
5. Библиографический список.....	61

Введение

Потенциометрический метод анализа известен с 90-х годов XIX в., когда В. Нернст вывел (1889 г.) известное уравнение для равновесных электродных потенциалов, а Р. Беренд сообщил (1893 г.) о первом потенциометрическом титровании. В настоящее время потенциометрия широко применяется в аналитической и физической химии.

Измерение электрических величин для определения состава веществ является одним из важнейших приемов в аналитической химии. Потенциометрические методы, как и любые другие электрохимические методы, делят на прямые и косвенные. Наибольшее распространение среди прямых методов получил метод определения рН, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило возможности проводить прямые определения концентраций многих ионов в растворах.

Потенциометрическое титрование получило интенсивное развитие среди прочих косвенных методов определения концентрации веществ. Основными достоинствами потенциометрического титрования является возможность проводить измерения в мутных и сильно окрашенных средах, а также определять содержание нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения. По сравнению с классическим титрованием, потенциометрическое титрование не требует применения индикаторов, что существенно, так как для многих объемно-аналитических определений еще не найдены требуемые индикаторы. В особенности это относится к случаям дифференцированного (раздельного) титрования смесей разнообразных кислот или оснований, в том числе и в неводных средах. Массовый выпуск приборов для потенциометрического титрования (различные типы автотитраторов) позволяет автоматизировать процесс потенциометрического титрования, что значительно расширяет его область практического применения.

1. Потенциометрия

Потенциометрическими называют методы анализа, основанные на измерении зависимости равновесного электродного потенциала от активности определяемого иона.

Электродом в электрохимии называют такую систему, в которой проводник первого рода (с электронной проводимостью) находится в контакте с проводником второго рода – раствором, расплавом или твердым электролитом, обладающим ионной проводимостью. В качестве проводника первого рода может быть использован твердый металл (в виде пластины, проволоки, порошка), жидкий металл (ртуть, расплавы металлов, амальгамы – сплавы ртути), неметаллические материалы (уголь, графит и др.) и различные соединения (оксиды, карбиды и др.).

Пара электродов, находящихся в одном растворе или в двух разных растворах, контакт между которыми осуществляется либо через пористую перего-

родку, либо с помощью солевого мостика – электролитического ключа, представляют собой электрохимическую ячейку. Ячейки первого типа называются ячейками без жидкостного соединения (электрохимические цепи без переноса), второго типа – ячейками с жидкостным соединением (электрохимические цепи с переносом) (рис. 1.1).

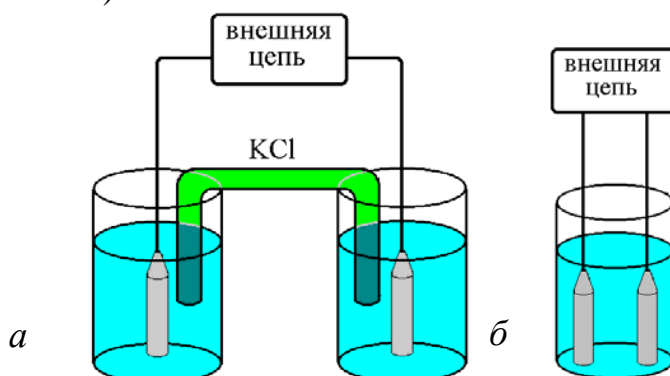


Рис. 1.1. Электрохимическая ячейка с жидкостным соединением – цепь с переносом (а) и без жидкостного соединения – цепь без переноса (б)

Солевой мостик является стеклянной U-образную трубкой, заполненной набухшим агар-агаром (или желатином), пропитанным насыщенным раствором сильного индифферентного электролита: KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 . На границе раздела двух растворов вследствие различия в подвижностях ионов возникает потенциал жидкостного соединения или диффузионный потенциал (E_d) величиной от долей милливольт до десятков милливольт. Солевой мостик позволяет снизить и практически исключить величину E_d , особенно при использовании электролита с примерно одинаковыми подвижностями катиона и аниона.

Рассмотрим простейшую электрохимическую ячейку с переносом (рис. 1.2).

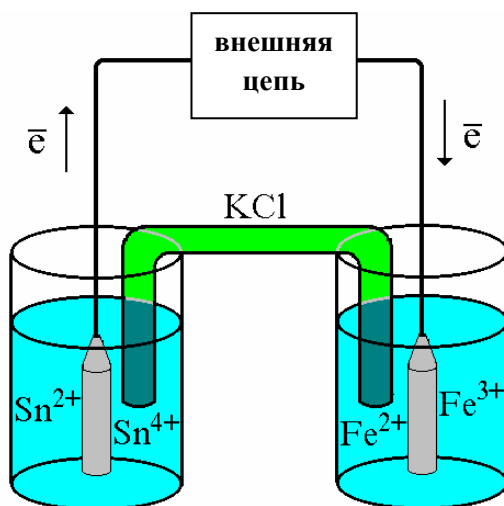
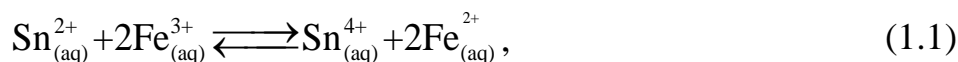


Рис. 1.2. Схематическое изображение электрохимической ячейки

Она состоит из двух химически стойких металлов (например платиновой проволоки), погруженных в разные растворы электролитов. Это устройство позволяет реализовать протекание окислительно-восстановительных реакций при пространственном разделении окислителя и восстановителя. Непосредственный контакт окислителя и восстановителя устраняют, помещая их в отдельные сосуды.

В качестве примера проведем реакцию взаимодействия Sn^{2+} и Fe^{3+} , чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены (1.1).



где aq – водный раствор.

Ионы Sn^{2+} будут отдавать электроны платиновой проволоке и превращаться в Sn^{4+} (процесс окисления). Параллельно будет происходить и обратный процесс перехода ионов Sn^{4+} из раствора в поверхностный слой металла (процесс восстановления).



Аналогичные процессы будут происходить и в системе, содержащей Fe^{2+} и Fe^{3+} .



Вследствие установления равновесий, согласно схемам (2) и (3), поверхность платиновой проволоки и раствор вблизи неё будут иметь различный заряд, произойдёт образование так называемого «двойного электрического слоя» (рис. 1.3).

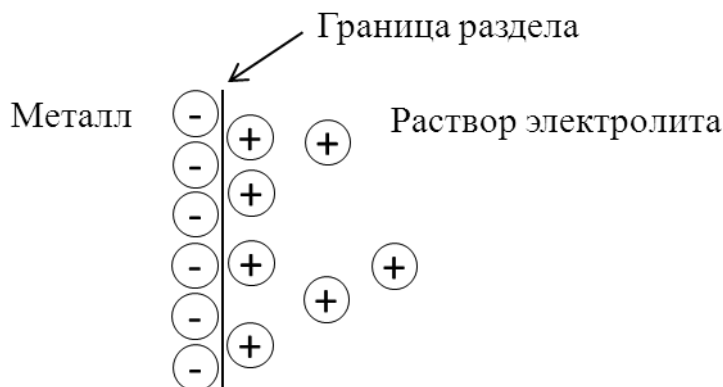


Рис. 1.3. Возникновение «двойного электрического слоя»

На границе раздела «металл-раствор» возникнет разность потенциалов, называемая **электродным потенциалом**. Однако так как ионы Fe^{2+} обладают меньшей способностью отдавать электроны, чем Sn^{2+} , а ионы Fe^{3+} , соответственно, большей способностью принимать электроны, чем Sn^{4+} , то поверх-

ность платиновой проволоки, опущенной в раствор, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} , будет заряжена менее отрицательно, чем опущенной в раствор Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Соединим платиновые проволоки металлическим проводником. Для замыкания цепи соединим оба раствора солевым мостиком - трубкой, содержащей раствор KCl . В полученной системе, называемой **гальванической ячейкой**, начнёт протекать электрический ток. Если включить в данную цепь потенциометр, то можно измерить её **электродвижущую силу** (ЭДС), которая будет характеризовать способность ионов Fe^{3+} получать электроны от Sn^{2+} .

Абсолютную величину электродного потенциала индивидуального электрода определить невозможно. Возможно определить лишь разность потенциалов двух электродов. В качестве одного из электродов при проведении измерений выбирают какой-нибудь стандартный электрод, относительно которого будут проводиться все измерения электродных потенциалов. Общепринятым международным стандартом является **стандартный водородный электрод** (СВЭ), который представляет собой платиновую пластинку, покрытую пористой платиной (так называемой платиновой чернью) и барботируемую газообразным водородом под давлением $p_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Па}$ (1 атм.), погруженную в раствор HCl с активностью ионов водорода 1 моль/л. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом (рис. 1.4).

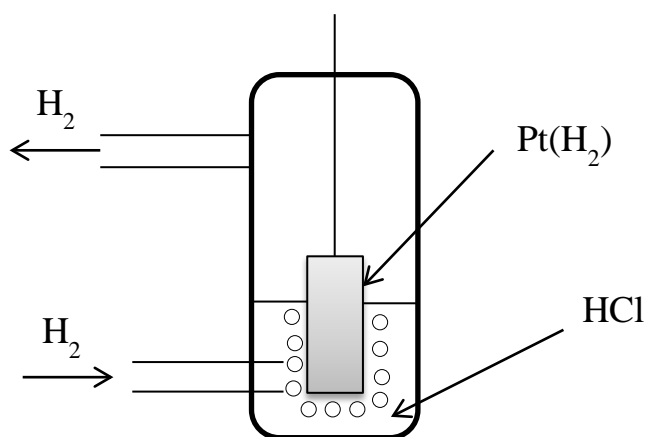
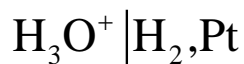


Рис. 1.4. Схематичный вид водородного электрода.

Схему электрода можно изобразить следующим образом:



Границу раздела твердой и жидкой фаз обычно обозначают символом «|», а электролитический мостик между жидкими фазами – символом «||». Для электродов вещества, находящиеся в растворе, указываются слева от вертикальной черты, а справа указываются вещества, образующие другую фазу или электродный материал. Часто не указывают обозначение провода при записи гальвани-

ческого элемента. Элемент называется правильно разомкнутым, если на обоих его концах находится один и тот же проводник (например, медная проволока).

Платиновая пластина – это проводник электрического тока, в окислительно-восстановительных реакциях не участвует, так как является инертным электродом. На платиновом электроде, между водородом и гидратированными катионами водорода, находящимися в растворе, устанавливается равновесие (1.4):



По международному соглашению потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при любой температуре.

Стандартный электродный потенциал полуреакции (E^0) – это ЭДС гальванической ячейки, состоящей из находящегося в стандартных условиях электрода, на котором протекает данная полуреакция, и стандартного водородного электрода.

В настоящее время величину электродного потенциала полуреакции принято относить к процессу восстановления окисленной формы (1.5). Чем больше величина электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и более слабыми восстановительными свойствами его восстановленная форма.

Некоторые стандартные электродные потенциалы, определенные по отношению к водородному электроду, представлены в *табл. 1.1*.

Таблица 1.1. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С и при парциальном давлении газов, равном нормальному атмосферному давлению

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E^0), В
$\text{Li}^{+} + \text{e} = \text{Li}$	-3.05
$\text{K}^{+} + \text{e} = \text{K}$	-2.92
$\text{Na}^{+} + \text{e} = \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0.74
$\text{AsO}_2^{-} + 2\text{e} = \text{AsO}_4^{3-}$	-0.67
$\text{S}^0 + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0.40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0.13
$2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.00
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 8\text{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.15
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{IO}_3^{-} + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^{-}$	+0.21

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E°), В
$\text{J}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0$	+0.85
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.80
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1.07
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1.19
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.48
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2.87

По разности стандартных потенциалов окислителя участвующего в прямой реакции, и окисленной формы восстановителя, образующегося в процессе реакции, можно судить о том, возможно или нет самопроизвольное протекание данной реакции.

Пример

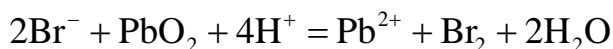
Для реакции



установите направление возможного протекания ее при стандартных условиях

Решение

Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



Представим его в виде полуреакций с указанием табличных значений окислительно-восстановительных потенциалов:



$$E^0 = E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^0 - E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1.45 - 1.06 = 0.39 \text{ В}$$

Потенциал окислителя (PbO_2) E_2^0 больше, чем потенциал восстановителя (Br^-) E_1^0 , следовательно, приведенная реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

Уравнение Нернста

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности определяемого иона, описываемая уравнением Нернста (1.5):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}, \quad (1.5)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8.312, Дж/моль·К;

F – постоянная Фарадея, равная 96485, Кл/моль;

n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции;

a – активность окисленной и восстановленной форм RedOx системы.

a и b – стехиометрические коэффициенты полуреакции.

Если объединить постоянные величины в одну константу, а натуральный логарифм заменить десятичным, то при $T = 298$ К (6):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}. \quad (1.6)$$

Например, для $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Водородный электрод неудобен в работе, так как легко взаимодействует с изучаемыми веществами и органическими растворителями. Поэтому на практике в качестве стандартных используются **вторичные стандартные электроды**, потенциал которых относительно СВЭ определён с высокой точностью, стабилен во времени и хорошо воспроизводится. Такие электроды, относительно которых определяют потенциал индикаторного электрода, носят название **электродов сравнения**. **Индикаторным (рабочим) электродом** называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) определяемого иона в растворе в соответствии с уравнением Нернста. В качестве электрода сравнения в комбинации с индикаторным электродом в настоящее время используют каломельный или хлоридсеребряный электроды, потенциалы которых постоянны и известны (*табл. 1.2, 1.3*).

Для потенциометрических измерений составляют гальваническую ячейку из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения. ЭДС такого элемента равно $E = E_{\text{сравн}} - E_{\text{инд}}$.

Таблица 1.2. Потенциалы каломельных электродов (К.Э) при различных температурах

Температура, °С	Потенциал, В		
	E (0.1н. К.Э.)	E (1.0н. К.Э.)	E (нас. К.Э.)
15 °С	0.3371	0.2852	0.2503
20 °С	0.3368	0.2840	0.2471
25 °С	0.3365	0.2810	0.2438
30 °С	0.3362	0.2816	0.2405

Таблица 1.3. Потенциал хлорсеребряного электрода при различных температурах

Температура, °С	Потенциал, В
15 °С	0.2286
20 °С	0.2256
25 °С	0.2223
30 °С	0.2190

Потенциометрические измерения проводят с помощью **иономеров**, которые позволяют определить величину рХ (отрицательного логарифма активности иона Х в растворе). Если прибор предназначен для измерения активности только катионов водорода, то его называют **рН-метром**.

1.1. Классификация электродов

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

1) **электронообменные** – электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов (электроды нулевого, первого и второго родов);

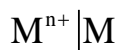
2) **ионообменные** – электроды, на межфазных границах которых протекает ионный обмен (мембранные, ионообменные, ионоселективные).

Обратимыми называются электроды, у которых скачки потенциалов на межфазовых границах зависят от активности участников реакции в соответствии с термодинамическими уравнениями. Для таких электродов равновесие устанавливается быстро и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В аналитической практике, как правило, имеют дело с обратимыми электродами или близкими к ним, для которых выполняется уравнение Нернста.

1.1.1. Электронообменные электроды

1. **Электроды I рода** – электроды из активных металлов (М), погруженных в раствор хорошо растворимой соли этого металла (M^{n+}). Под активными понимают металлы, атомы которых принимают участие в электродной реакции.

Схему электрода можно изобразить следующим образом:

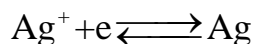


Примерами электродов 1-го рода могут быть серебряный или медный электроды:

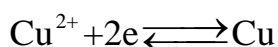


Электродные реакции:

– для серебряного электрода:



– для медного электрода:



Окислительно-восстановительная система для подобных электродов состоит из ионов металла в растворе, например Ag^+ и металла Ag . Постоянную активность металла принимают равной 1: $a_{red} = a_M = 1$. Тогда потенциал такого электрода при 298 К можно записать следующим образом:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0.059 \lg a_{Ag^+}$$
$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_{Cu^{2+}}$$

Таким образом, потенциал таких электродов является функцией активности соответствующих ионов в растворе и в общем виде его можно записать следующим образом (1.7):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \quad (1.7)$$

К электродам первого рода относят также амальгамные электроды, т. е. электроды, в которых активный металл применяется не в чистом виде, а в виде его раствора в ртути.

Пример

Вычислите потенциал медного электрода в растворе 0.001 М по хлориду меди относительно водородного электрода при 25 °С:

Решение

Потенциал медного электрода рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg a_{Cu^{2+}}$$

Поскольку в данном случае используется разбавленный раствор хлорида меди, где f (коэффициент активности) $\rightarrow 1$, то активность (a) можно заменить на концентрацию.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

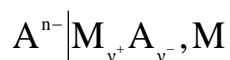
Здесь E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0.34$ в; n – число электронов; C – концентрация ионов меди; $2.3RT/F$ при 25°C равно 0.059.

Подставляя данные задачи, получаем

$$E = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 0.001 = 0.25 \text{ В}$$

2. Электроды II рода – электроды, состоящие из металла (M), покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла ($M_{v^+}A_{v^-}$) и погруженного в раствор хорошо растворимой соли, образующей такой же анион (A^{n-}), как и труднорастворимые соединения металла.

Схему электрода можно изобразить следующим образом:



Примерами электродов 2-го рода могут быть хлоридсеребряный или кадмиевый электроды.

Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор хлорида калия (рис. 1.5).

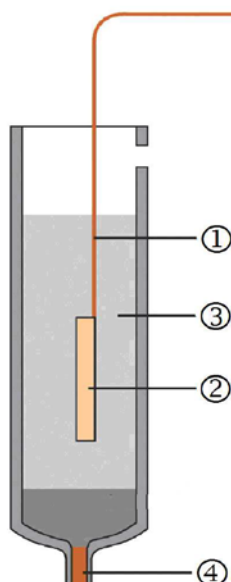
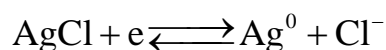


Рис. 1.5. Схематичный вид хлоридсеребряного электрода:
 1 – серебряная проволока; 2 – хлорид серебра, AgCl (тв.);
 3 – раствор KCl (насыщенный); 4 – асбестовое волокно

Схему электрода можно изобразить следующим образом:



Электродная реакция, происходящая на поверхности электрода при прохождении тока из металла в раствор, заключается в переходе серебра в раствор в виде Ag^+ , которые, взаимодействуя с ионами Cl^- , дают твердый осадок хлорида серебра.



Здесь $a_{\text{Ox}} = a_{\text{AgCl}} = \text{const} = 1$, так как AgCl находится в фазе постоянного состава, $a_{\text{Red}} = a_{\text{Cl}^-}$, $n = 1$, тогда потенциал такого электрода при 298 К можно записать следующим образом:

$$E_{\text{AgCl/Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Cl}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} .$$

Каломельный электрод состоит из ртути, хлорида одновалентной ртути (каломели), соприкасающейся с раствором хлорида калия заданной концентрации. Электродный потенциал E каломельного электрода зависит от концентрации раствора хлористого калия и температуры T :

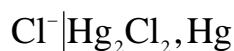
$$\text{KCl}(0.1\text{н.}), E = 0,3335 - 7,0 \cdot 10^{-5}(T - 298);$$

$$\text{KCl}(1.0\text{н.}), E = 0,2810 - 2,4 \cdot 10^{-4}(T - 298);$$

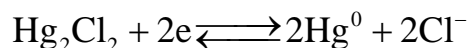
$$\text{KCl}(\text{нас.}), E = 0,2420 - 7,6 \cdot 10^{-4}(T - 298).$$

Первый электрод более предпочтителен при проведении точных измерений, так как он имеет самый низкий температурный коэффициент; насыщенный же электрод более удобен, поскольку позволяет легко заменять раствор.

Схему электрода можно изобразить следующим образом:



Соли ртути (I) отдают в водный раствор двухзарядные ионы Hg_2^{2+} , поэтому электродная реакция, протекающая в каломельном электроде, может быть записана так:



Электродный потенциал выражается таким же уравнением, как для хлоридсеребряного:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Потенциалы рассмотренных электродов зависят от активности ионов Cl^- , т. е. эти электрода обратимы по отношению к ионам Cl^- . В общем виде потенциал электродов II типа можно записать следующим образом (1.8):

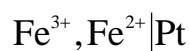
$$E_{M_{v+}A_{v-}/A^{z-}} = E_{M_{v+}A_{v-}/A^{z-}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{z-}}^{v-} \quad (1.8)$$

3. Электроды нулевого рода – электроды, которые состоят из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий простые или сложные окислительно-восстановительные системы. В качестве металлов обычно используют благородные металлы: платину или золото.

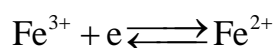
Схему простейшего электрода в общем виде можно изобразить следующим образом:



Таким примером может быть ферри-ферро электрод:



в котором протекает обратимая реакция



Здесь $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Fe}^{3+}}$, $a_{\text{Red}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$.

Тогда потенциал ферри-ферро электрода при 298 К можно записать следующим образом:

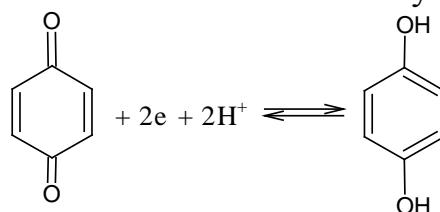
$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} .$$

Отсюда видно, что окислительный потенциал системы зависит только от отношения активностей ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , а не от их абсолютного значения.

В общем виде потенциал электродов такого типа можно записать следующим образом (1.9):

$$E_{\text{Ox, Red} / \text{Pt}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} . \quad (1.9)$$

Хингидронный электрод является ценным вторичным водородным электродом. Хингидрон – это малорастворимое молекулярное соединение хинона и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. В растворе хингидрон распадается, образуя обратимую окислительно-восстановительную систему:



Окисленная форма,
хинон

Восстановленная форма,
гидрохинон

Состояние равновесия между окисленной и восстановленной формами зависит от концентрации водородных ионов раствора.

Насыщенный раствор хингидрона с погруженным в него платиновым электродом называется хингидронным электродом. Потенциал такого электрода определяется уравнением (1.10):

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}. \quad (1.10)$$

Хингидронный электрод прост в устройстве, может быть применен в присутствии веществ, восстанавливаемых водородом, устойчив к ядам и многим окислителям. Он применяется во многих неводных и смешанных средах: спиртах, водно-этанольных смесях, муравьиной, уксусных и масляной кислотах и в их смесях, в формамиде, а также ацетоне и его смесях с водой. Хотя хингидронный электрод и нашел широкое применение в неводных растворах, до сих пор нет систематических данных о его свойствах и границах применения в таких средах.

Хингидронный электрод нельзя использовать в щелочных растворах (в воде при $\text{pH} > 8$), так как в таких условиях редокс-реакция протекает без участия протона. При этом хингидронный электрод может служить хорошей альтернативой стеклянному при работе в области низких pH . Хингидрон не применим или ограничено применим в основных растворителях: в аммиаке, пиридине, этанолаmine и др. Его также нельзя использовать в присутствии белков и сильных окислителей или восстановителей.

1.1.2. Ионообменные (ионоселективные) электроды

Ионоселективные электроды – это электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором. При этом распределяются преимущественно ионы одного знака заряда. Основной частью ионоселективных электродов является мембрана, контактирующая с двумя растворами электролита:



Мембрана ионоселективного электрода должна быть проницаема для ионов одного знака заряда и преимущественно для данного сорта ионов в присутствии других ионов того же знака заряда.

Стеклянный электрод представляет собой небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального очень тонкого электродного стекла, называемого стеклянной мембраной. Стеклянная мембрана содержит, как правило, 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 . В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде обычно используют 0.1 М раствор соляной кислоты обычно с добавлением хлорида натрия или калия, или буферный раствор с добавкой хлорид-ионов. Токоотво-

дом служит внутренний электрод сравнения – чаще всего хлоридсеребряный. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод (рис. 1.6).

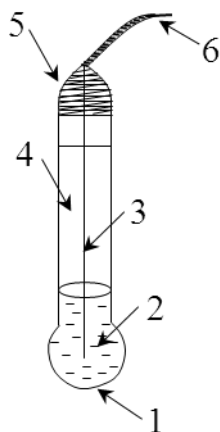
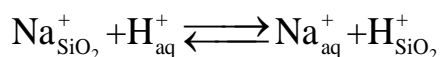


Рис. 1.6. Схематичный вид стеклянного электрода:
 1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана;
 2 – 0.1 М раствор HCl, насыщенный AgCl;
 3 – серебряная проволочка; 4 – стеклянная трубка;
 5 – изоляция; 6 – токоотвод

При контакте с раствором приповерхностный слой стекла выступает в роли ионообменника, обменивая катионы щелочных металлов, находящихся в стекле, с ионами водорода из раствора. Для того чтобы мембрана приобрела способность к обмену, ее предварительно выдерживают некоторое время в 0.1 М растворе HCl.

В основе работы стеклянного электрода для измерения рН лежит ионообменное равновесие



Равновесное значение потенциала стеклянного электрода зависит от активностей ионов водорода в анализируемом растворе и внутреннем растворе электрода. Поскольку активность ионов H^+ во внутреннем растворе постоянна, то потенциал соответственно равен (1.11):

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (1.11)$$

Подставляя численные параметры и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, при 25 °С (1.12) получим

$$E = E^0 + 0.059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}, \quad (1.12)$$

В значение стандартного потенциала E^0 для стеклянного электрода входят скачки потенциалов на внутренней и внешней поверхностях стеклянной мембраны и падение напряжения в мембране $U = IR$, которые не воспроизводятся

для разных электродов. Поэтому в справочниках нет значений стандартных потенциалов мембранных электродов. Каждый стеклянный электрод перед проведением измерений калибруют по стандартным буферным растворам с различными значениями рН (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Стандартные буферные растворы, используемые для градуировки стеклянного электрода

Буферная система	рН (20 °С)
0.05 М раствор тетраоксалата калия	1.675
Насыщенный раствор гидротартрата калия	3.557
0.05 М раствор гидрофталата калия	4.002
0.025 М KH_2PO_4 / 0.025 М Na_2HPO_4	6.881
0.01 М раствор тетрабората натрия	9.225

На практике стеклянный электрод применяют, как правило, для определения рН растворов. Электрохимическая цепь для определения рН состоит из стеклянного электрода и хлоридсеребряного электрода, которая схематично может быть изображена следующим образом:

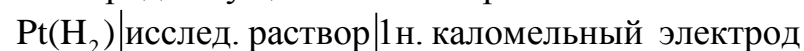


Стеклянные электроды позволяют с высокой точностью измерять значения рН в интервале от 1.0 до 12.0. На краях этого интервала наклон градуировочной зависимости будет отличаться от теоретического значения. При $\text{pH} < 1$ возникает кислотная погрешность, величина которой зависит от сорта стекла, использованного для изготовления мембраны. При $\text{pH} > 12$ возникает щелочная погрешность, поскольку стеклянный электрод становится чувствительным к ионам щелочных металлов. Основным преимуществом стеклянного электрода, помимо возможности использования его практически при любых значениях рН, является то, что на точность измерения рН не влияет присутствие окислителей, восстановителей, а также ядов, коллоидов и других веществ. Кроме того, стеклянный электрод не загрязняет исследуемый раствор. К основным недостаткам стеклянного электрода следует отнести его хрупкость и необходимость калибровки по буферным растворам.

Стеклянные электроды хранят в воде или растворе КСl. Высыхание нарушает стабильную работу электрода и требует предварительного длительного замачивания.

Пример

Электродвижущая сила электрохимической ячейки



при 25 °С равна 0.571 в. Вычислите рН раствора.

Решение

Потенциал н. каломельного электрода относительно водородного электрода при 25 °С равен 0.2810 в.

Электродвижущая сила

$$E = E(\text{эл-д сравнения}) - E(\text{индикаторный эл-д}) ,$$

отсюда:

$$E(\text{индикаторный эл-д}) = E(\text{эл-д сравнения}) - E = 0.2810 - 0.571 = - 0.290 \text{ В};$$

$$E(\text{индикаторный эл-д}) = E^0 + 0.059 \cdot (\lg a_{\text{H}^+}) = - 0.059 \cdot \text{pH};$$

$$\text{pH} = \frac{0.290}{0.059} = 4.92 .$$

1.2. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Прямая потенциометрия – метод, основанный на измерении точной величины электродного потенциала и нахождении по уравнению Нернста активности потенциалопределяющего иона в растворе по экспериментально измеренному значению ЭДС гальванической ячейки. С одной стороны, наиболее известное применение прямой потенциометрии состоит в измерении активности ионов водорода (a_{H^+}) или pH растворов с использованием в качестве индикаторного стеклянного электрода. Крупный вклад в теорию и практику pH-метрии внесли Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Е. Н. Виноградова. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворах. С другой стороны, пересчет активности ионов в концентрацию с применением эмпирических коэффициентов активности может привести к дополнительной погрешности.

Прямую потенциометрию относят к группе неразрушающих способов контроля, и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований.

1.2.1. Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии

Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии проводят обычно методом градуировочного графика.

Метод градуировочного графика состоит в измерении потенциала ионоселективного электрода относительно электрода сравнения в анализируемом растворе, с последующим нахождением определяемого компонента по градуировочному графику. Для построения калибровочного графика измеряют потенциал индикаторного электрода в ряде стандартных растворов с известной концентрацией определяемого иона и с постоянной ионной силой раствора. Затем измеряют потенциал анализируемого раствора и по калибровочному графику находят его концентрацию (*рис. 1.7*).

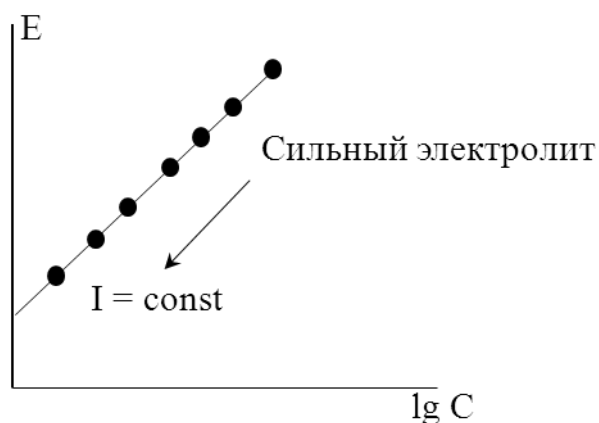


Рис. 1.7. Зависимость потенциала электрода от концентрации определяемого иона при постоянной ионной силе раствора

При проведении измерений необходимо соблюдать постоянство условий проведения калибровки и измерений, а именно, прежде всего, уделять внимание уравниванию температуры и ионной силы как в стандартных растворах, так и в анализируемых пробах. Несоблюдение этого условия ведет к увеличению погрешности измерений.

Метод добавок

Оптимальным в случае анализа растворов сложного состава является метод добавок, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после введения стандартного раствора (E_2) с известной концентрацией $C_{ст}$. Метод добавок автоматически учитывает влияние «третьих» компонентов и позволяет находить концентрацию очень разбавленных растворов (1.13):

$$C_x = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \cdot \left(10^{\frac{n(E_2 - E_1)}{0.059}} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}} \right)^{-1}, \quad (1.13)$$

где $V_{ст}$ – количество стандартного раствора;
 V_x – количество анализируемого раствора.

1.3. Потенциометрическое титрование

Широкое применение в практике аналитической химии нашел другой раздел потенциометрии, известный под названием потенциометрическое титрование, который представляет собой один из физико-химических методов титриметрического анализа.

С помощью потенциометрического титрования решают как аналитические, так и физико-химические задачи:

– определение концентрации одного или нескольких веществ, присутствующих в растворе;

- определение констант диссоциации слабых кислот и оснований;
- определение константы нестойкости комплексных ионов;
- определение произведения растворимости;
- определение нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала. Это наблюдается лишь тогда, когда хотя бы один из реагентов (или один из продуктов реакции) является участником электродного процесса.

Таким образом, потенциометрическое титрование представляет объемный метод анализа и отличается от классического титриметрического метода тем, что эквивалентную точку титрования определяют не по изменению окраски индикатора, а по скачку потенциала в процессе титрования.

При определении концентрации вещества методом потенциометрического титрования могут быть использованы все типы химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования. К подобным реакциям применяются следующие требования:

- титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;
- должен применяться доступный индикаторный электрод;
- реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна быть большой).

Выбор индикаторного электрода определяется типом химической реакции и природой определяемого вещества и титранта. Так, в реакциях кислотно-основного взаимодействия в качестве индикаторного электрода используют стеклянный или хингидронный электрод, потенциал которых реагирует на изменение концентрации ионов водорода при проведении титрования:

$$E = E^0 - \frac{2.3RT}{F} pH .$$

Аппаратура для проведения потенциометрического титрования та же, что и для прямой потенциометрии, то есть в схему потенциометрических измерений входит индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциал-измеряющий прибор. Записав показания прибора в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование. Для определения точки эквивалентности используют различные подходы.

1.3.1. Метод построения интегральной потенциометрической кривой в координатах $E-V$

Наиболее простым способом определения точки эквивалентности является построение кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода (E) от объема титранта (V , мл) (интегральная кривая титрования) (рис. 1.8).

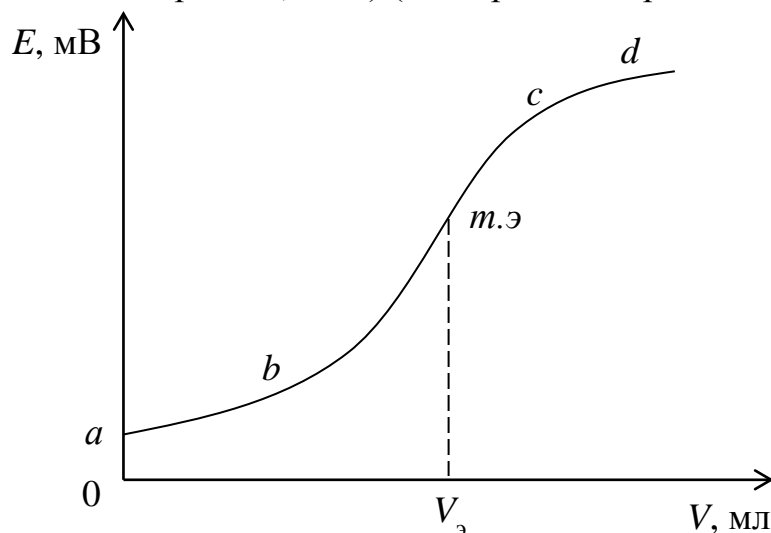


Рис. 1.8. Нахождение точки эквивалентности по исходной кривой потенциометрического титрования:

ab – участок до скачка титрования; bc – скачок титрования;
 cd – участок после скачка титрования;

$т.э$ – точка эквивалентности; $V_э$ – эквивалентный объем титранта

Точку эквивалентности определяют, находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой.

1.3.2. Метод построения дифференциальной потенциометрической кривой

Для определения точки эквивалентности часто используют не исходную кривую титрования, а рассчитывают изменение потенциала на единицу изменения объема ($\Delta E/\Delta V$), то есть строят кривую титрования в дифференциальной форме в координатах $\Delta E/\Delta V - V$. Точка максимума кривой соответствует точке эквивалентности (рис. 1.9). Используя компьютерные программы (*Excel*, *Mathcad* и др.) можно построить дифференциальную кривую титрования более точно в координатах $\partial E/\partial V$.

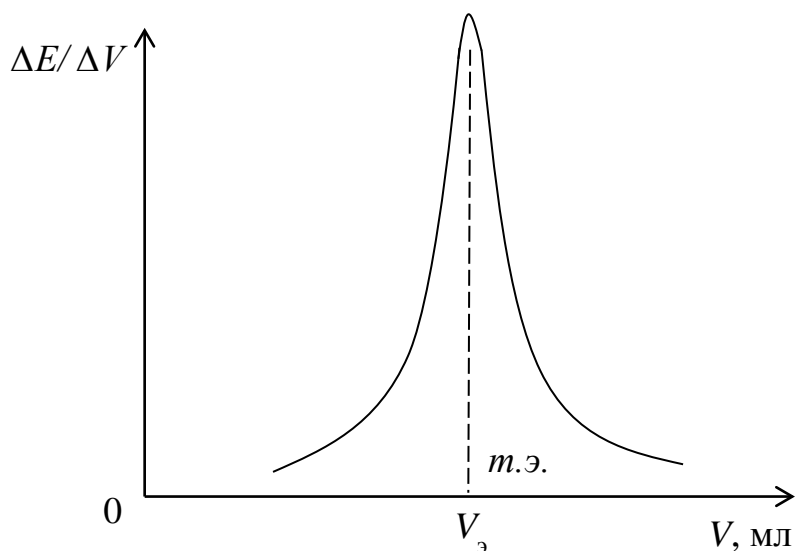


Рис. 1.9. Нахождение точки эквивалентности по первой производной потенциала по объему

Для более точного способа определения точки эквивалентности определяют точку, когда вторая производная потенциала по объему ($\Delta E^2 / \Delta V^2$) будет равна нулю (рис. 1.10).

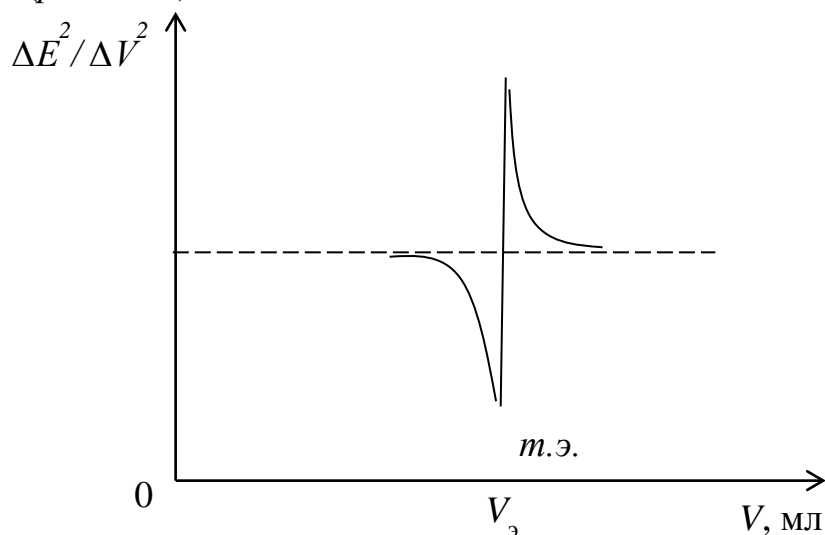


Рис. 1.10. Нахождение точки эквивалентности по второй производной потенциала по объему

Очевидно, что формы кривых на рис. 9 и 10 имеют обратное изображение, если ЭДС гальванического элемента не увеличивается, а уменьшается в ходе титрования.

1.3.3. Расчетно-графический метод. Метод Грана

К методам, позволяющим успешно анализировать разбавленные растворы (содержащие $<10^{-5}$ моль/л вещества) и вводить добавление титранта сравнительно большими порциями, относят расчетно-графический способ обработки экспериментальных данных потенциометрического титрования по методу Гра-

на. В методе Грана точку эквивалентности определяют, используя график в координатах $\Delta V/\Delta E - V$, мл. (рис. 1.11). Точка минимума соответствует точке эквивалентности.

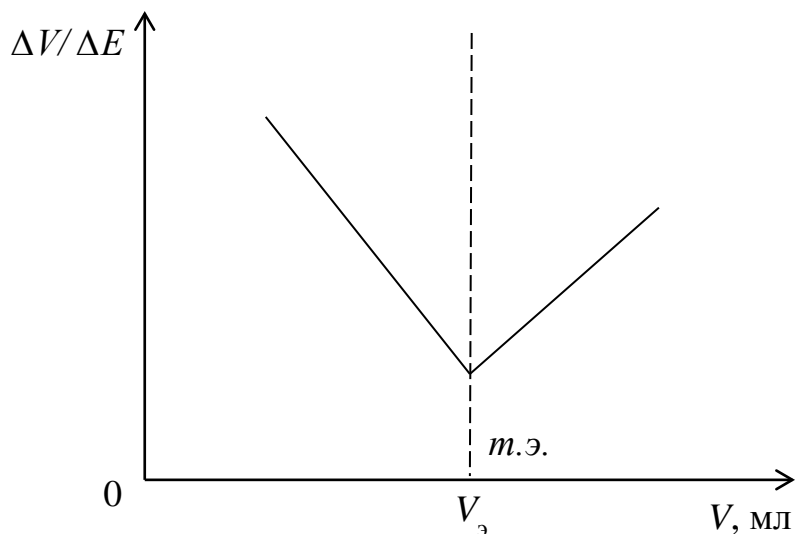


Рис. 1.11. Нахождение точки эквивалентности кривой потенциметрического титрования по методу Грана

1.3.4. Потенциметрическое кислотно-основное титрование

Кривые потенциметрического кислотно-основного титрования показывают изменение рН раствора в ходе титрования. Форма кривой титрования, положение точки эквивалентности, величина скачка потенциала (рН) на кривой титрования зависят от силы кислоты и основания и состава раствора.

Потенциметрическое титрование удобно для определения очень слабых кислот и оснований, когда применение цветных индикаторов, меняющих окраску в интервале двух единиц рН, приводят к значительным ошибкам, а также для определения смесей слабых кислот (оснований) или многоосновных кислот, если соответствующие константы диссоциации компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка. Точное определение сильной кислоты в смеси сильной и слабой кислот возможно, если K_a слабой кислоты меньше или равна 10^{-5} .

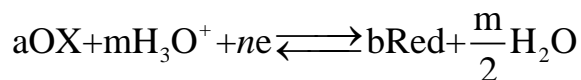
В качестве индикаторного электрода применяют любой электрод, потенциал которого является функцией концентрации ионов водорода: водородный, хингидронный, сурьмяной, стеклянный.

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удастся провести в ацетоне.

1.3.5. Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование

В качестве индикаторного электрода, независимо от того, какие окислительно-восстановительные системы применяются при титровании, используют электроды из благородных металлов (Pt, Au), которые выполняют функции переносчика электронов.

Если электрохимическую реакцию в растворе выразить уравнением:



то потенциал платинового электрода будет выражаться уравнением (1.14)

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^m. \quad (1.14)$$

Обычно в процессе титрования вблизи точки эквивалентности $[\text{H}_3\text{O}^+]$ изменяется незначительно. Поэтому потенциал платинового электрода зависит лишь от изменения соотношения окисленной и восстановленной форм вещества.

Величина скачка потенциалов, форма кривой титрования и положение точки эквивалентности на потенциометрической кривой зависят от силы редокс-системы (разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов) и числа электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе (1.15):

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{nE_1^o + mE_2^o}{m + n}, \quad (1.15)$$

где E_1^o и E_2^o – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы используемых RedOx систем;

m и n – число электронов, участвующих в реакции.

Все большее значение приобретает проведение окислительно-восстановительного титрования в органических растворителях. Одним из таких методов является определение содержания воды в водно-органических смесях по методу Фишера.

1.3.6. Осадительное потенциометрическое титрование

При осадительном титровании происходит образование малорастворимых соединений, сопровождающееся изменением концентрации ионов в растворе, что отражается на величине потенциала индикаторного электрода.

В качестве индикаторного электрода используют электроды, обратимые относительно собственных катионов (металлический серебряный электрод) или ионоселективные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в титровании. Величина скачка потенциала зависит от растворимости осадка.

При опускании металлического электрода в раствор, содержащий катионы металла, образуется электродная пара M^{n+}/M , потенциал которой определяется по уравнению (1.16):

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\circ}_{(M^{n+}/M)} + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (1.16)$$

Например, для определения концентрации Ag^+ в растворе можно использовать электрод из серебряной проволоки.

При титровании Ag^+ хлорид-ионами потенциал системы определяется уравнением

$$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0.059 \lg a_{Ag^+} \quad .$$

Серебряный электрод применяют как для титрования солей серебра растворами соединений, содержащих галогенид-ионы, так и для титрования галогенид-ионов раствором нитратом серебра.

При титровании хлорид-ионов раствором $AgNO_3$ электрод из металлического серебра ведет себя как индикаторный электрод на Cl^- .

Поскольку $PP(AgCl) = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$, где PP – произведение растворимости, то

$$E_{Ag^+/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0.059 \lg PP(AgCl) - 0.059 \lg a_{Cl^-} \quad .$$

Дифференциальное титрование смесей нескольких ионов одним и тем же титрантом возможно, если PP образующихся осадков отличаются друг от друга не меньше, чем на 3 порядка.

Например, можно провести анализ смеси $NaCl$ и NaI . Так как растворимость $AgCl$ значительно отличается от растворимости AgI ($PP(AgCl) = 2 \cdot 10^{-10}$; $PP(AgI) = 1 \cdot 10^{-16}$), то сначала осаждается (титруется) I^- , а затем Cl^- , и на кривой титрования появляются два скачка.

По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

1.3.7. Комплексометрическое потенциометрическое титрование

Комплексометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их раствором трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым электродом и т. д., а также ртутного электрода. Также используют ионоселективные электроды, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор *потенциометрических индикаторов* – потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после дости-

жения конечной точки титрования (так, при титровании железа (III) вводят железо (II) в небольшом количестве).

Чем больше величина константы устойчивости образующегося комплексного соединения, тем больше скачок потенциала вблизи точки эквивалентности, так как в этом случае потенциалы индикаторного электрода до и после точки эквивалентности отличаются друг от друга в большей степени.

1.3.8. Достоинства и недостатки метода потенциометрического титрования

Метод потенциометрического титрования значительно расширяет возможности классического титриметрического анализа и имеет следующие основные преимущества:

- высокую точность и воспроизводимость определений (особенно при титровании разбавленных растворов);
- возможность проводить определение в мутных, окрашенных растворах и вязких пастах;
- легкость раздельного определения веществ при их совместном присутствии;
- метод легко поддается автоматизации.

Результаты определения концентраций вещества методом потенциометрического титрования, как правило, более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2–10 %, при проведении потенциометрического титрования 0,5–1 %.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести медленное установление потенциала после добавления титранта, в некоторых случаях достигающее нескольких часов.

2. Теоретический коллоквиум по теме: «Потенциометрия. Потенциометрическое титрование»

2.1. Теоретические вопросы для подготовки к коллоквиуму и тестовым опросам

1. Принцип метода прямой потенциометрии (ионометрии). Схема потенциометрической установки (электрохимической ячейки) и назначение основных её составляющих (индикаторный электрод и электрод сравнения, солевой мостик, оборудование для измерения электродвижущей силы ЭДС).

2. Электроды сравнения, применяемые в потенциометрии (стандартный водородный, хлорсеребряный, каломельный), их характеристика, устройство и назначение. Электродные реакции, протекающие на поверхности электродов сравнения, и уравнение Нернста для них.

3. Индикаторные электроды, применяемые в потенциометрии, их характеристика, устройство и назначение. Электродные реакции, протекающие на поверхности индикаторных электродов, и зависимость их потенциала от концентрации (активности) определяемых ионов (уравнение Нернста).

4. Основные методы количественного анализа, применяемые в прямой потенциометрии – расчетный, градуировочного графика, добавок, сравнения (стандарта). Их характеристики и область применения.

5. Принцип метода потенциометрического титрования. Реакции, лежащие в основе потенциометрического титрования и требования к ним. Достоинства метода, чувствительность и точность.

6. Схема установки для потенциометрического титрования и назначение основных её составляющих. Виды кривых потенциометрического титрования (интегральная, дифференциальная, по методу Грана) и нахождение конечной точки титрования.

7. Виды потенциометрического титрования (кисотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексонометрическое), их характеристика. Выбор титрантов и электродов.

2.2. Пример тестового задания для контроля знаний

1. Электрохимическая ячейка для измерения рН содержит электрод(ов) сравнения:

- 1) один;
- 2) ни одного;
- 3) три;
- 4) два.

$$2. E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b} .$$

Это уравнение:

- 1) Лэнгмюра;
- 2) Ома;
- 3) Бугера;
- 4) Нернста.

3. Ионселективные электроды... (продолжите предложение)

- 1) бывают твёрдые;
- 2) бывают мембранные;
- 3) используют в кондуктометрии;
- 4) используют в кулонометрии.

4. Система для измерения электродного потенциала состоит из ... (продолжите предложение):

- 1) индикаторного электрода;
- 2) температурного электрода;

- 3) электрода сравнения;
- 4) ртутного электрода.

5. Какой раствор находится в стеклянном электроде?

- 1) 0.1 М КСl;
- 2) насыщенный раствор КСl;
- 3) 0.1 М НСl;
- 4) 1.0 М НСl.

6. При использовании соответствующего ионоселективного электрода наклон градуировочного графика будет наибольшим для ионов

- 1) трехзарядных;
- 2) двухзарядных;
- 3) однозарядных.

7. Среди перечисленных электродов выбрать окислительно-восстановительный:

- 1) хлорсеребряный;
- 2) каломельный;
- 3) хингидронный.

8. Среди перечисленных электродов выбрать мембранный электрод:

- 1) цинковый;
- 2) водородный;
- 3) стеклянный;
- 4) хингидронный.

9. При работе с ионоселективным электродом градуировочный график строят в координатах:

- 1) $E - \lg a$;
- 2) $E - C$;
- 3) $I - C$.

10. Для определения NO_2^- используют электроды:

- 1) хлорсеребряный;
- 2) ионоселективный;
- 3) стеклянный;
- 4) платиновый?

2.3. Правильные ответы на вопросы тестового задания

1. Для измерения рН электрохимическая ячейка содержит 1 электрод сравнения. Ответ: 1.

2. Ответ: 4.

3. Ионоселективные электроды бывают твёрдые, бывают мембранные. Ответы: 1, 2. Ионоселективные электроды используются преимущественно в потенциометрии.

4. Система для измерения электродного потенциала состоит из индикаторного электрода, температурного электрода и электрода сравнения. Ответы: 1, 2, 3.

5. Ответ: 3.

6. Ответ: 3.

7. Ответ: 3.

8. Ответ: 3.

9. Ответы: 1.

10. Ответ: 2.

2.4. Тестовые задания для контроля знаний

Вариант 1

1. В прямой потенциометрии наиболее часто в качестве электрода сравнения используют:

- 1) донную ртуть;
- 2) хлорсеребряный электрод;
- 3) каломельный электрод.

2. Наибольшее практическое применение имеет электрод:

- 1) водородный;
- 2) стеклянный;
- 3) платиновый;
- 4) ртутный.

3. В чем преимущество метода потенциометрии по сравнению с классическим химическим анализом?

- 1) метод потенциометрии обладает большей точностью;
- 2) потенциометрический метод может быть использован для анализа окрашенных растворов;
- 3) метод потенциометрии высокоэффективен при работе с разбавленными растворами;
- 4) при потенциометрических измерениях не используются стандартные растворы.

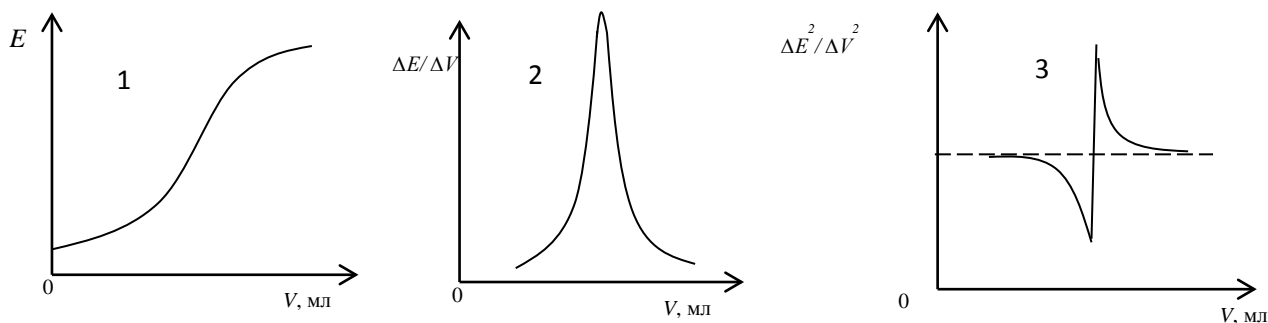
4. Индикаторный электрод должен быть:

- 1) не чувствителен к ионам, находящимся в растворе;
- 2) чувствителен к ионам, находящимся в растворе.

5. Можно ли использовать стеклянный электрод для определения рН окрашенных растворов:

- 1) да;
- 2) нет?

6. Интегральная кривая потенциометрического титрования представлена на рисунке:



- 1) 1;
- 2) 2;
- 3) 3.

7. В каких координатах строятся потенциометрические кривые кислотно-основного титрования?

- 1) $\text{pH} = f(C)$;
- 2) $\text{pH} = f(V_{\text{титр}})$;
- 3) $\Delta E = f(\text{pH})$;
- 4) $\Delta \text{pH} / \Delta V_{\text{титр}} = f(V_{\text{титр}})$.

8. Выбрать уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода, уравнение полуреакции имеет следующий вид: $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

- 1) $E_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$;
- 2) $E_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$;
- 3) $E_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$.

9. Если во внешней цепи начинает протекать ток, то электрохимическая система:

- 1) перестаёт быть замкнутой;
- 2) начинает выделять тепло;
- 3) перестаёт быть изолированной;
- 4) выходит из состояния равновесия.

10. Как зависит потенциал стеклянного электрода от величины pH анализируемого раствора?

- 1) с ростом pH потенциал электрода линейно возрастает;
- 2) с ростом pH потенциал электрода линейно убывает;
- 3) с ростом pH потенциал электрода убывает по экспоненциальной зависимости;
- 4) при $\text{pH} = 7$ на кривой зависимости $E = f(\text{pH})$ наблюдается резкий скачок потенциала.

Вариант 2

1. Из нижеперечисленных индикаторных электродов при определении pH более широко применяется электрод:

- 1) хингидронный;
- 2) сурьмяный;
- 3) стеклянный;
- 4) водородный.

2. Хлоридсеребряный и каломельный электроды относят к ... (продолжите предложение):

- 1) идеально поляризуемым;
- 2) инертным;
- 3) электростабильным;
- 4) неполяризуемым.

3. Какие электроды используются в электрохимической ячейке потенциометрической установки?

- 1) два неполяризуемых электрода – индикаторный и электрод сравнения;
- 2) два идентичных электрода;
- 3) три электрода – поляризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;
- 4) один индикаторный электрод.

4. В качестве электрода сравнения используют

- 1) стеклянный;
- 2) ртутный;
- 3) водородный;
- 4) каломельный.

5. Какой электрод используют для определения pH?

- 1) платиновый;
- 2) хлорсеребряный;
- 3) стеклянный;

6. Электроду второго рода соответствует индикаторная реакция:

- 1) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$;
- 2) $\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$;
- 3) $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$.

7. Найдите характеристику, которая не применима к методу прямой потенциометрии.

- 1) метод позволяет проводить анализ в стационарных и полевых условиях;
- 2) погрешность метода меньше, чем в потенциометрическом титровании;
- 3) метод дает возможность проводить анализ в широком диапазоне концентраций;
- 4) этим методом можно определять свободные ионы.

8. При потенциометрическом титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности находится в области pH:

- 1) больше 7;
- 2) меньше 7;
- 3) равно 7.

9. Во внутренней полости жидкостного мембранного ионоселективного электрода находятся:

- 1) раствор хлорида натрия и хлорсеребряный электрод;
- 2) раствор, содержащий одноименный ион, и контактная проволока;
- 3) раствор, содержащий одноименный ион, и электрод сравнения.

10. В каких реакциях потенциометрического титрования серебряный электрод может использоваться в качестве индикаторного?

- 1) реакции осаждения;
- 2) реакции нейтрализации;
- 3) реакции комплексообразования;
- 4) окислительно-восстановительные реакции.

Вариант 3

1. В потенциометрии под индикаторным электродом понимают электрод, потенциал которого ... (продолжите предложение):

- 1) не зависит от состава раствора;
- 2) зависит только от природы растворителя;
- 3) зависит от природы и концентрации одного из компонентов раствора.

2. Потенциометрическим титрованием называется такой вид титрования, при котором:

1) конечную точку титрования можно обнаружить по изменению окраски раствора;

2) точка эквивалентности определяется только по градуировочному графику;

3) точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор;

4) точка эквивалентности определяется по резкому изменению прозрачности раствора.

3. Какая характеристика не соответствует функциям индикаторного электрода?

1) электрод должен быть химически устойчив;

2) электрод может легко поляризоваться;

3) электрод должен обратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона;

4) электрод характеризуется небольшим «временем отклика».

4. В электрод сравнения для контакта с ионами, добавляют:

1) NaOH;

2) HgCl₂;

3) KCl.

5. Потенциометрия – это метод, основанный на измерении ... (продолжите предложение):

1) оптической плотности окрашенного раствора;

2) разности электродных потенциалов;

3) относительных показателей преломления вещества.

6. Требования, предъявляемые к электроду сравнения:

- 1) постоянный потенциал;
- 2) механическая прочность;
- 3) высокий мембранный потенциал;
- 4) высокая восприимчивость к изменению рН.

7. Какое утверждение не применимо к хлорсеребряному электроду?

- 1) электрод не может выполнять функцию индикаторного при определении концентрации хлорид-ионов;
- 2) электрод может быть использован как электрод сравнения в кислотно-основном титровании;
- 3) потенциал хлорсеребряного электрода чувствителен к действию окислителей;
- 4) хлорсеребряный электрод относится к электронообменным электродам.

8. Выбрать параметры стандартного водородного электрода

- 1) $T=15^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $C_{\text{H}^+} = 2 \text{ моль/л}$;
- 2) $T=20^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 760 \text{ мм рт ст}$, $C_{\text{H}^+} = 1.5 \text{ моль/л}$;
- 3) $T=25^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 101.325 \text{ кПа}$, $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$.

9. При ориентировочном титровании с потенциометрической индикацией точки эквивалентности были получены следующие результаты:

Объем титранта, мл	1	2	3	4	5	6	7
ЭДС, мВ	550	520	490	390	290	260	230

Укажите с точностью до 1 мл объем титранта, соответствующий точке эквивалентности:

- 1) 2;
- 2) 3;
- 3) 4;
- 4) 5.

10. Потенциал мембранного электрода в растворе, содержащем кроме определяемого иона А посторонние ионы В, С и другие, описывается уравнением:

- 1) Нернста;
- 2) Ильковича;
- 3) Никольского;
- 4) Аррениуса.

Вариант 4

1. В потенциометрии роль электрода сравнения играет электрод, потенциал которого:

- 1) зависит от природы одного из компонентов раствора;
- 2) зависит от концентрации одного из компонентов раствора;

- 3) не зависит от состава раствора (неполяризуемый электрод);
 4) зависит только от природы растворителя.
2. Потенциометрия основана на... (продолжите предложение):
 1) измерении удельной электропроводности раствора;
 2) измерении ЭДС гальванической ячейки, состоящей из индикаторного и стандартного электродов;
 3) использовании формулы Нернста;
 4) измерении потенциала индикаторного электрода.
3. Для измерения потенциала электродов необходима система:
 1) из 3-х электродов;
 2) из 2-х электродов;
 3) из 4-х электродов.
4. Потенциометрический метод относится:
 1) к оптическим методам;
 2) к хроматографическим методам;
 3) к электрохимическим методам.
5. Каким раствором заполняется хлорсеребряный электрод?
 1) 0.1М HCl;
 2) насыщенным раствором KCl;
 3) 0.1М KCl;
 4) H₂O.
6. Электроду первого рода соответствует индикаторная реакция:
 1) $\text{AgCl} - e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$;
 2) $\text{Ag}^+ - e = \text{Ag}$;
 3) $\text{AgBr} - e = \text{Ag} + \text{Br}^-$;
 4) $\text{AgI} - e = \text{Ag} + \text{I}^-$.
7. Выбрать электрод второго рода:
 1) цинковый;
 2) каломельный;
 3) стеклянный.
8. Выбрать уравнение Нернста для каломельного электрода, уравнение полуреакции имеет следующий вид: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

- 1) $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$;
 2) $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$;
 3) $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$;
 4) $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$.

9. При ориентировочном титровании с потенциометрической индикацией точки эквивалентности были получены следующие результаты:

Объем титранта, мл	1	2	3	4	5	6
ЭДС, мВ	500	490	470	170	120	100

Укажите с точностью до 0.5 мл объем титранта, соответствующий точке эквивалентности:

- 1) 2.5;
- 2) 4.5;
- 3) 3.5;
- 4) 1.5;
- 5) 5.5.

10. Для какого иона крутизна электродной функции ионселективного электрода имеет наибольшее значение?

- 1) однозарядный ион;
- 2) двухзарядный катион;
- 3) двухзарядный анион;
- 4) трехзарядный катион.

Вариант 5

1. Потенциометрические методы основаны на измерении:

- 1) сопротивления;
- 2) проводимости;
- 3) электродвижущих сил;
- 4) количества электричества.

2. Потенциометрическое титрование применяют... (продолжите предложение):

- 1) для анализа смесей веществ;
- 2) для определения точки эквивалентности;
- 3) для анализа неэлектролитов;
- 4) при анализе мутных и темнокрашенных растворов.

3. Какая характеристика справедлива для электрода сравнения?

- 1) потенциал электрода зависит от концентрации анализируемого раствора;
- 2) потенциал электрода сохраняет постоянное значение;
- 3) потенциал электрода зависит от концентрации посторонних веществ;
- 4) электрод химически неустойчив.

4. Метод прямой потенциометрии заключается в ... (продолжите предложение):

- 1) измерении силы тока с использованием ртутно-капельного электрода;
- 2) однократном измерении электропроводности (сопротивления) исследуемого раствора;
- 3) измерении концентрации определенного вида ионов путем измерения ЭДС электрохимической цепи.

5. Должен ли меняться потенциал электрода сравнения в процессе потенциометрического титрования?

- 1) да;
- 2) нет.

6. Какая характеристика не соответствует свойствам и функциям водородного электрода?

- 1) это газовый электрод;
- 2) электрод может использоваться как индикаторный для измерения pH;
- 3) это ионообменный (мембранный) электрод;
- 4) электрод может выполнять функцию эталонного электрода сравнения при стандартных условиях, активности ионов водорода 1 моль/дм³ и давлении газообразного водорода 1 атм.

7. Выбрать электрод первого рода:

- 1) цинковый;
- 2) хлорсеребряный;
- 3) стеклянный;
- 4) хингидронный.

8. При потенциометрическом титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности находится в области pH:

- 1) больше 7;
- 2) меньше 7;
- 3) равно 7.

9. Если во внешней цепи начинает протекать ток, то электрохимическая система:

- 1) перестаёт быть замкнутой;
- 2) начинает выделять тепло;
- 3) перестаёт быть изолированной;
- 4) выходит из состояния равновесия.

10. Электрод селективен по отношению к иону А, если:

- 1) $k_A^{nom}, B < 1$;
- 2) $k_A^{nom}, B > 1$;
- 3) $k_A^{nom}, B = 1$;
- 4) $k_A^{nom}, B = 0$.

3. Лабораторные работы

3.1. Общие указания к лабораторным работам по потенциометрическому титрованию

При выполнении работ следует четко представлять механизм соответствующих химических и электрохимических реакций.

Общий вид установки для потенциометрического титрования приведен на *рис. 1*.

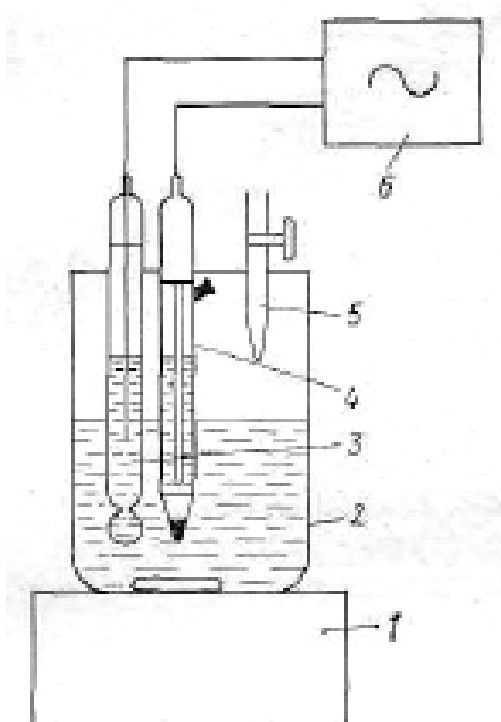


Рис. 1. Общий вид установки для потенциометрического титрования:

1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка для анализируемого раствора;

3 – индикаторный электрод; 4 – электрод сравнения;

5 – бюретка с раствором титранта; 6 – иономер

Подготовка установки

1. Ознакомьтесь с инструкцией к прибору, приготовьте прибор к работе в соответствии с инструкцией. **Внимание!** Измерения начинают только через 30 минут с момента включения прибора в сеть.

2. Проверяют заполнение электрода сравнения насыщенным раствором хлорида калия – глубина погружения электрода должна быть не менее 1 см.

3. Якорь для магнитной мешалки погружают в стаканчик с аликвотой задачи; ячейку-стаканчик для титрования устанавливают в центре резинового

круга на магнитной мешалке. Проверяют работу магнитной мешалки, установив переключатель скорости в среднее положение.

4. В исследуемый раствор опускают промытые дистиллированной водой и высушенные фильтровальной бумагой индикаторный электрод и электрод сравнения. Убедитесь, что электроды не мешают вращению магнита в стакане!

Внимание! Чрезвычайно осторожно следует обращаться со стеклянным электродом, так как стенки шарообразного конца его очень тонкие (~ 0,03 мм), электрод легко повредить. Электроды не должны длительное время находиться вне раствора.

5. Установка готова для проведения потенциометрического титрования.

После завершения титрования выполняют следующие действия:

1. выключают магнитную мешалку, выключают иономер из сети;
2. поднимают держатель с электродами, промывают их дистиллированной водой и погружают в чистый стакан с дистиллированной водой;
3. выливают из ячейки оттитрованный раствор задачи (следа за тем, чтобы якорь магнитной мешалки не упал в слив);
4. ячейку и якорь магнитной мешалки промывают дистиллированной водой;
5. бюретку промывают дистиллированной водой;
6. по окончании работы сдают рабочее место инженеру лаборатории.

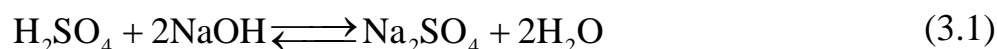
3.2. Лабораторная работа. Количественное определение серной кислоты методом кислотно-основного потенциометрического титрования

Цель работы

Потенциометрическое определение содержания серной кислоты в растворе путем проведения кислотно-основного титрования, используя различные методы определения точки эквивалентности.

Теоретическое обоснование работы

Количественное определение серной кислоты в растворе проводят методом кислотно-основного титрования, титрант – стандартизированный раствор гидроксида натрия. В основе процесса, протекающего в потенциометрической ячейке, лежит реакция кислотно-основного взаимодействия (3.1):



В процессе титрования кислоты щелочью происходит изменение pH титруемого раствора, которое регистрируется с помощью pH-метра. В точке эквивалентности имеет место скачок – резкое изменение pH.

Приборы, посуда и реактивы:

иономер;

стеклянный электрод – 1 шт.;

хлоридсеребряный электрод – 1 шт.;

мерная колба с раствором серной кислоты «задачей» объемом 100 мл – 1 шт.;

бюретка для титрования объемом 25 мл – 1 шт.;

стакан-ячейка для титрования объемом 100 мл – 1 шт.;
 магнитная мешалка – 1 шт.;
 якорь для магнитной мешалки – 1 шт.;
 стандартный раствор NaOH;
 фильтровальная бумага;
 промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.;
 стакан для слива;
 насыщенный раствор KCl (для заполнения электрода сравнения).

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор H_2SO_4 (“задачу”) получают у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл. К полученному раствору добавляют до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

2. В стакан для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть испытуемого раствора (20 мл), добавляют 20–30 мл дистиллированной воды.

3. Заполняют бюретку раствором титранта (раствором NaOH) выше нулевой отметки. Удаляют воздушный пузырь из носика бюретки. Устанавливают уровень раствора гидроксида натрия на нулевом делении измерительной части бюретки.

4. Бюретку для титрования устанавливают таким образом, чтобы раствор титранта из носика бюретки свободно поступал в стакан-ячейку для титрования.

5. Первое титрование ориентировочное. Измеряют исходное значение pH без добавления титранта, дожидаясь установления его постоянного значения. Далее, к раствору H_2SO_4 добавляют по 1 мл раствора NaOH и измеряют pH после каждого добавления титранта. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение pH. Титрование заканчивают, когда значения pH становятся практически неизменными. Результаты ориентировочного титрования вносят в *табл. 3.1.*

Таблица 3.1. Результаты ориентировочного титрования раствора H_2SO_4 раствором NaOH

Номер раствора	$V(NaOH)$, мл	pH
1		
2		
3		
...		

По результатам ориентировочного титрования строят кривую титрования в координатах $pH-V$ и определяют примерное положение скачка титрования и точки эквивалентности.

6. При повторном (точном) титровании добавляют к аликвоте анализируемого раствора объем титранта, соответствующий началу скачка, а затем проводят титрование, приливая по 0.1 мл титранта и измеряя pH после установле-

ния постоянного значения показаний прибора. Результаты точного титрования вносят в *табл. 3.2*.

Таблица 3.2. Результаты точного титрования раствора H_2SO_4 раствором $NaOH$

№	V (NaOH, мл)	pH, мВ	ΔpH	ΔV , мл	$\Delta pH/\Delta V$
1					
2					
3					
...					

7. После выполнения всех указанных операций приступают к обработке экспериментальных данных *табл. 3.2* (п. 1.3.1–1.3.3).

Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах $pH-V$ и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах $\Delta pH/\Delta V-V$.

8. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

9. Молярную концентрацию эквивалента серной кислоты (моль/л) в анализируемом растворе вычисляют по формуле (3.2):

$$C_{\text{ЭКВ}}(H_2SO_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(NaOH)V_{\text{т.э.}}(NaOH)}{V_{\text{ал}}}, \quad (3.2)$$

а массу серной кислоты (в граммах) – по формуле (3.3):

$$m(H_2SO_4) = C_{\text{ЭКВ}}(NaOH) \cdot V_{\text{т.э.}}(NaOH) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(H_2SO_4) \cdot \frac{V}{V_{\text{ал}}}, \quad (3.3)$$

где $M_{\text{ЭКВ}}(H_2SO_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты, г/моль;

$C_{\text{ЭКВ}}(NaOH)$ – молярная концентрация эквивалента $NaOH$, моль/л;

$V_{\text{т.э.}}$ – эквивалентный объем титранта (лучшее или среднеарифметическое значение объема, полученное различными методами, см. пункты 1.3.1–1.3.2), л;

V – объем анализируемого раствора, равный объему мерной колбы, л;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты анализируемого раствора, равный объему пипетки, л.

10. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

- 1) название работы;
- 2) формулировку цели работы;
- 3) методику эксперимента (кратко);
- 4) результаты эксперимента и расчеты ((заполненные *табл. 3.1* и *3.2*, графики зависимостей $pH-V$, $\Delta pH/\Delta V-V$);
- 5) вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. Что включает установка для потенциометрического титрования?
2. Какие электроды можно использовать как индикаторные для кислотно-основного титрования?
3. Какие из рН- чувствительных электродов являются ионоселективными?
4. Порядок работы на рН-метре. Настройка прибора по буферным растворам.
5. Как формируется потенциал стеклянного электрода? Каким уравнением его можно представить?

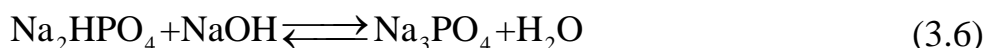
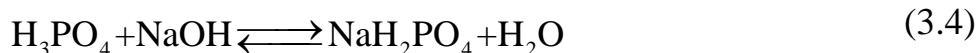
3.3. Лабораторная работа. Количественное определение фосфорной кислоты методом кислотно-основного потенциометрического титрования

Цель работы

Потенциометрическое определение содержания фосфорной кислоты в растворе путем проведения кислотно-основного титрования, используя различные методы определения точки эквивалентности, и сравнение полученных результатов.

Теоретическое обоснование работы

Количественное определение фосфорной кислоты в растворе проводят методом кислотно-основного титрования, титрант – стандартизированный раствор гидроксида натрия. В основе процесса, протекающего в потенциометрической ячейке, лежит кислотно-основное взаимодействие фосфорной кислоты с гидроксидом натрия (1–3):



Поскольку $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.15$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7.21$; $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12.33$, то при титровании фосфорной кислоты щелочью на кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования, соответствующие I и II ступеням (реакции 1, 2).

Для реакции (1) $f_{\text{эkv}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$, для реакции (2) $f_{\text{эkv}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$.

Приборы, посуда и реактивы:

иономер;

стеклянный электрод – 1 шт.;

хлоридсеребряный электрод – 1 шт.;

мерная колба с раствором фосфорной кислоты «задачей» объемом 100 мл – 1 шт.;

бюретка для титрования объемом 25 мл – 1 шт.;

стакан-ячейка для титрования объемом 100 мл – 1 шт.;

магнитная мешалка – 1 шт.;

якорь для магнитной мешалки – 1 шт.;

стандартный раствор NaOH;

фильтровальная бумага;
промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.;
стакан для слива;
насыщенный раствор KCl (для заполнения электрода сравнения).

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор H_3PO_4 (“задачу”) получают у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл. К полученному раствору добавляют до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

2. В стакан для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора (20 мл), добавляют 20–30 мл дистиллированной воды. Погружают в стакан электроды (индикаторный – стеклянный, электрод сравнения – хлоридсеребряный).

3. Заполняют бюретку раствором титранта (раствором NaOH) выше нулевой отметки. Удаляют воздушный пузырь из носика бюретки. Устанавливают уровень раствора гидроксида натрия на нулевом делении измерительной части бюретки.

4. Бюретку для титрования устанавливают таким образом, чтобы раствор титранта из носика бюретки свободно поступал в стакан для титрования.

5. Первое титрование ориентировочное. Измеряют исходное значение ЭДС без добавления титранта, дожидаясь установления постоянного значения pH. Далее, к раствору H_3PO_4 добавляют по 0,3 мл раствора NaOH и измеряют pH после каждой порции добавленного титранта. Результаты ориентировочного титрования вносят в *табл. 3.3*.

Таблица 3.3. Результаты ориентировочного титрования раствора H_3PO_4 раствором NaOH

Номер раствора	$V(NaOH)$, мл	pH
1		
2		
3		
...		

По результатам ориентировочного титрования строят кривую титрования в координатах $pH-V$ и определяют примерное положение скачка титрования и точки эквивалентности.

6. При повтором (точном) титровании добавляют к аликвоте анализируемого раствора объем титранта, соответствующий началу скачка, а затем проводят титрование, приливая по 0.1 мл титранта и измеряя pH после установления постоянного значения показаний прибора. Результаты точного титрования вносят в *табл. 3.4*.

Таблица 3.4. Результаты точного титрования раствора фосфорной кислоты раствором NaOH

Номер раствора	V (NaOH), мл	pH	ΔpH	ΔV, мл	ΔpH/ΔV
1					
2					
3					
...					

7. После выполнения всех указанных операций приступают к обработке экспериментальных данных *табл. 3.4* (п. 1.3.1–1.3.3). Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах pH-V и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах ΔpH/ΔV-V.

8. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

9. Массу фосфорной кислоты в анализируемом растворе рассчитывают по формулам (3.7) и (3.8):

$$m(H_3PO_4) = V_{т.э.1} \cdot C(NaOH) \cdot M_{эkv}(H_3PO_4) \cdot \frac{V}{V_{ал}}, \quad (3.7)$$

где $V_{т.э.1}$ – эквивалентный объем титранта, пошедшего на титрование в I т.э (лучшее или среднеарифметическое значение объема, полученное различными методами, см. п. 1.3.1–1.3.2), л;

V – объем анализируемого раствора, равный объему мерной колбы, л;

$V_{ал}$ – объем аликвоты анализируемого раствора, равный объему пипетки, л;

$M_{эkv}(H_3PO_4)$ – эквивалентная молекулярная масса фосфорной кислоты,

или

$$m(H_3PO_4) = V_{т.э.2} \cdot C(NaOH) \cdot M_{эkv}(H_3PO_4) \cdot \frac{V}{V_{ал}}, \quad (3.8)$$

где $V_{т.э.2}$ – эквивалентный объем титранта, пошедшего на титрование во II т.э (лучшее или среднеарифметическое значение объема, полученное различными методами, см. п. 1.3.1–1.3.2), л.

10. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

- 1) название работы;
- 2) формулировку цели работы;
- 3) методику эксперимента (кратко);

- 4) результаты эксперимента и расчеты ((заполненные *табл. 3.3* и *3.4*, графики зависимостей $pH-V$, $\Delta pH/\Delta V-V$);
- 5) вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. Какие компоненты входят в состав стекла, используемого в качестве мембраны?
2. Какие ионы переносят ток в толще и в поверхностных слоях стекла? Какой ионообменный процесс идет на границе мембрана-раствор?
3. Какой член в уравнении потенциала характеризует селективность водород-селективного стеклянного электрода?
4. Зачем стеклянный электрод калибруют по буферным растворам? Чем ограничен интервал pH ?
5. Как определить по кривой титрования точку эквивалентности наиболее корректно?
6. Почему при титровании ортофосфорной кислоты щелочью на кривой титрования наблюдаются только два скачка титрования?

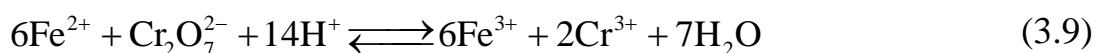
3.4. Лабораторная работа. Количественное определение железа методом окислительно-восстановительного потенциометрического титрования

Цель работы

Потенциометрическое определение содержания железа в растворе путем проведения окислительно-восстановительного титрования, используя различные методы определения точки эквивалентности и сравнение полученных результатов.

Теоретическое обоснование работы

Количественное определение $Fe(II)$ в растворе проводят методом окислительно-восстановительного титрования, титрант – стандартизированный раствор дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). В основе процесса, протекающего в потенциометрической ячейке, лежит окислительно-восстановительное взаимодействие соли железа (II) – соли Мора – с дихроматом калия в кислой среде (3.9):



Приборы, посуда и реактивы:

- иономер – 1 шт.;
- платиновый электрод – 1 шт.;
- хлорсеребряный электрод – 1 шт.;
- стакан-ячейка для титрования объемом 50 мл – 1 шт.;
- микробюретка объемом 5 мл – 1 шт.;
- магнитная мешалка – 1 шт.;
- якорь для магнитной мешалки – 1 шт.;
- мерная колба объемом 100 мл с раствором Fe^{2+} (соль Мора) – “задача”;

пипетка объемом 20 мл – 1 шт.;
 промывалка с дистиллированной водой;
 фильтровальная бумага;
 стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$;
 раствор H_2SO_4 (1 Н);
 насыщенный раствор KCl (для заполнения электродов сравнения).

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор $Fe(II)$ (“задачу”) получают у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл. К полученному раствору добавляют 1 н. раствор серной кислоты до метки и тщательно перемешивают.

2. Ополаскивают пипетку раствором задачи и отбирают в стаканчик для титрования аликвотную часть раствора (20 мл).

3. Заполняют микробюретку для титрования стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$, установив уровень раствора на нулевом делении измерительной части бюретки.

4. Бюретку для титрования устанавливают таким образом, чтобы раствор титранта из носика бюретки свободно поступал в стакан для титрования.

5. Первое титрование ориентировочное. Измеряют исходное значение ЭДС без добавления титранта, дожидаясь установления постоянного значения. Далее, к раствору Fe^{2+} добавляют по 0.5 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ и измеряют ЭДС после каждого добавления титранта. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение рН. Титрование заканчивают после наступления состояния равновесия между восстановленной и окисленной формами титранта, при этом значения потенциала индикаторного электрода становятся практически неизменными. Результаты ориентировочного титрования вносят в *табл. 3.5*.

Таблица 3.5. Результаты ориентировочного титрования раствора Fe^{2+} (соли Мора) раствором $K_2Cr_2O_7$

Номер раствора	$V (K_2Cr_2O_7)$, мл	E , мВ
1		
2		
3		
...		

По результатам ориентировочного титрования строят кривую титрования в координатах $E-V$ и определяют примерное положение скачка титрования и точки эквивалентности.

6. При повтором (точном) титровании добавляют к аликвоте анализируемого раствора объем титранта, соответствующий началу скачка, а затем проводят титрование, приливая по 0.1 мл титранта и измеряя ЭДС после установле-

ния постоянного значения показаний прибора. Результаты точного титрования вносят в *табл. 3.6*.

Таблица 3.6. Результаты точного титрования раствора Fe^{2+} (соли Мора) раствором $K_2Cr_2O_7$

Номер раствора	$V(K_2Cr_2O_7)$, мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\Delta E/\Delta V$, мВ/мл
1					
2					
3					
...					

7. После выполнения всех указанных операций приступают к обработке экспериментальных данных *табл. 3.6* (п. 1.3.1–1.3.3). Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах $E-V$ и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах $\Delta E/\Delta V-V$.

8. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

9. Концентрацию эквивалента железа (II) в растворе соли Мора (моль/л) вычисляют по формуле (3.10):

$$C_{\text{экв}}(Fe) = \frac{C_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7)V_{\text{т.э.}}(K_2Cr_2O_7)}{V_{\text{ал}}}, \quad (3.10)$$

а массу железа (II) (в граммах) – по формуле (3.11):

$$m(Fe^{2+}) = \frac{C_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7)V_{\text{т.э.}}(K_2Cr_2O_7)}{V_{\text{ал}}} \cdot V \cdot M_{\text{экв}}(Fe), \quad (3.11)$$

где $M_{\text{экв}}(Fe)$ – молярная масса эквивалента железа (II), г/моль (для окислительно-восстановительной реакции $Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$);

$C_{\text{экв}}(K_2Cr_2O_7)$ – молярная концентрация эквивалента $K_2Cr_2O_7$, моль/л;

$V_{\text{т.э.}}$ – эквивалентный объем титранта (лучшее или среднеарифметическое значение объема, полученное различными методами, см. п. 1.3.1–1.3.3), мл;

V – объем анализируемого раствора, равный объему мерной колбы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты анализируемого раствора, равный объему пипетки, мл.

10. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

- 1) название работы;
- 2) формулировку цели работы;
- 3) методику эксперимента (кратко);

- 4) результаты эксперимента и расчеты (заполненные *табл. 3.5* и *3.6*, графики зависимостей $E-V$, $\Delta E/\Delta V-V$);
 5) вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. Что включает установка для потенциометрического титрования?
2. В каких условиях проводят титрование железа (II) дихроматом калия? Какие индикаторные электроды можно использовать для этих целей?
3. Объясните происхождение скачка на кривой потенциометрического титрования железа (II).
4. Каким уравнением характеризуется потенциал индикаторного электрода до и после точки эквивалентности?
5. Какой из методов обработки кривой титрования приводит к меньшей погрешности в определении объема титранта в точке эквивалентности?

3.5. Лабораторная работа. Определение массовой концентрации Fe^{3+} в растворе методом комплексонометрического потенциометрического титрования

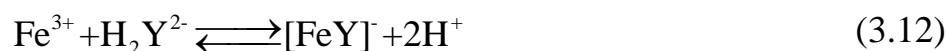
Цель работы

Знакомство с потенциометрическим титрованием по методу комплексонометрии. Определение массовой концентрации Fe^{3+} в растворе.

Теоретическое обоснование работы

Метод основан на том, что прочность комплексов трилона Б с окисленной и восстановленной формами ионов железа сильно отличаются.

Раствор железа (III) титруют раствором трилона Б. Анион трилона Б сокращенно обозначим H_2Y^{2-} . В кислой среде ($\text{pH} = 3 - 4$) ионы Fe^{3+} образуют с трилоном Б комплексное соединение FeY^- . При этом происходит следующая реакция (3.12):



Окислительно-восстановительный потенциал определяется потенциалом окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ (3.13):

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3.13)$$

После точки эквивалентности, когда все ионы Fe^{3+} связаны в комплекс, дальнейшее прибавление титранта почти не изменяет потенциал индикаторного электрода. Для получения устойчивых равновесных потенциалов в титруемом растворе должны присутствовать ионы Fe^{2+} , которые в кислой среде практически не реагируют с H_2Y^{2-} .

Точку эквивалентности находят потенциометрическим методом, измеряя ЭДС элемента, состоящего из индикаторного платинового электрода, опущенного в анализируемый раствор и хлорсеребряного электрода сравнения.

Приборы, посуда и реактивы:

иономер – 1 шт.;
платиновый индикаторный электрод – 1 шт.;
хлорсеребряный электрод сравнения – 1 шт.;
стакан-ячейка для титрования объемом 250 мл – 1 шт.;
бюретка для титрования объемом 25 мл – 1 шт.;
мерная колба объемом 50 мл – 1 шт.;
мерная пипетка объемом 10 мл – 1 шт.;
магнитная мешалка – 1 шт.;
якорь для магнитной мешалки – 1 шт.;
промывалка с дистиллированной водой – 1 шт.;
фильтровальная бумага;
раствор сульфата железа (III), ≈ 0.1 моль/л – “задача”;
стандартный раствор ЭДТА, 0.050 моль/л;
раствор соли Мора, 0.01 моль/л;
раствор ацетата аммония, 25%-й;
насыщенный раствор KCl (для заполнения электродов сравнения).

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор Fe^{3+} (“задачу”) получают у инженера лаборатории. В мерную колбу объемом 50 мл помещают 5 мл раствора соли железа (III), 1.0 мл раствора соли Мора ($C_m = 1$ моль/л) и 2.0 мл 25%-го раствора ацетата аммония.

2. Общий объем смеси доводят до 50.0 мл, заполняя мерную колбу дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

3. Полученный раствор количественно переносят в стеклянный стакан-ячейку.

4. Заполняют микробюретку для титрования стандартным раствором трилона Б, установив уровень раствора на нулевом делении измерительной части бюретки. Бюретку для титрования устанавливают таким образом, чтобы раствор титранта из носика бюретки свободно поступал в стакан для титрования.

5. Первое титрование ориентировочное. Измеряют исходное значение ЭДС без добавления титранта, дожидаясь установления постоянного значения. Далее, к раствору Fe^{3+} добавляют по 0.3 мл раствора трилона Б и измеряют ЭДС после каждого добавления титранта.

Результаты ориентировочного титрования вносят в *табл. 3.7.*

Таблица 3.7. Результаты ориентировочного титрования раствора Fe^{3+} раствором трилона Б

Номер раствора	V (трилона Б), мл	E , мВ
1		
2		
3		
...		

По результатам ориентировочного титрования строят кривую титрования в координатах $E-V$ и определяют примерное положение скачка титрования и точки эквивалентности.

6. При повтором (точном) титровании добавляют к новой порции анализируемого раствора объем титранта, соответствующий началу скачка, а затем проводят титрование, приливая по 0.1 мл титранта и измеряя ЭДС после установления постоянного значения показаний прибора. После скачка потенциала продолжают титрование, прибавляя ещё 2–3 мл, чтобы получить вторую ветвь кривой титрования. Результаты точного титрования вносят в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Результаты точного титрования раствора Fe^{3+} раствором трилона Б

Номер раствора	V (ЭДТА), мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\Delta E/\Delta V$, мВ/мл
1					
2					
3					
...					

7. После выполнения всех указанных операций приступают к обработке экспериментальных данных табл. 3.8 (п. 1.3.1–1.3.3). Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах $E-V$ и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах $\Delta E/\Delta V-V$.

8. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

9. Массовую концентрацию железа в растворе (г/л) вычисляют по формуле (3.13):

$$C(Fe^{3+}) = \frac{C(\text{трилона Б})V_{т.э.}(\text{трилона Б})}{V} \cdot M(Fe) \quad , \quad (3.13)$$

где C (трилона Б) – молярная концентрация трилона Б, моль/л;

$V_{т.э.}$ (трилона Б) – израсходованный объём титранта, соответствующий точке эквивалентности, мл;

V – объём раствора Fe (III) , используемый для титрования, мл;
 $M(\text{Fe})$ – молярная масса железа, г/моль.

12. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

- 1) название работы;
- 2) формулировку цели работы;
- 3) методику эксперимента (кратко);
- 4) результаты эксперимента и расчеты (заполненные *табл. 3.7* и *3.8*, графики зависимостей $E-V$, $\Delta E/\Delta V-V$);
- 5) вывод.

Вопросы для контроля знаний

1. Приведите схему установки для проведения комплексонометрического потенциометрического титрования.
2. С какой целью используют соль Мора в данной работе?
3. Укажите индикаторные электроды для использования в реакциях комплексообразования при потенциометрическом титровании.
4. Назовите способы нахождения точки эквивалентности по данным комплексонометрического потенциометрического титрования.
5. Возможности потенциометрического титрования с использованием реакций комплексообразования.
6. Назовите факторы, влияющие на величину скачка потенциалов на кривых титрования при использовании реакций комплексообразования в потенциометрическом титровании.

3.6. Лабораторная работа. Определение Pb^{2+} в растворе потенциометрическим титрованием по методу осаждения

Цель работы

Знакомство с потенциометрическим титрованием по методу осаждения. Определение массовой концентрации Pb^{2+} в растворе.

Теоретическое обоснование работы

Свинец (II) титруют гексацианоферратом (II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в уксуснокислой среде в присутствии небольшого количества гексацианоферрата (III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Реакция титрования протекает с образованием осадка согласно уравнению (3.14):



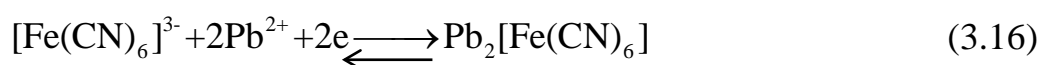
При потенциометрическом титровании ионов свинца невозможно применение электрода первого рода (металлического свинца) из-за его большой элек-

тролитической упругости растворения, поэтому в качестве индикаторного электрода обычно используют инертный редокс-электрод (Pt).

Смесь ионов гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III), представляющая обратимую окислительно-восстановительную систему, является потенциалопределяющей в случае использования инертного электрода (обычно платинового). Потенциал такого электрода при 25 °С описывается уравнением Нернста (3.15):

$$E = E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + 0.0591 \lg \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} . \quad (3.15)$$

Электрохимическая реакция, протекающая с участием этой редокс-системы в присутствии Pb^{2+} , описывается уравнением (3.16), потенциал определяется уравнением Нернста (3.17):



$$E = E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + 0.0591 \lg a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} + 0.0591 \lg a_{\text{Pb}^{2+}} . \quad (3.17)$$

Из выражения для ПР($\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) можно записать (3.18):

$$a_{\text{Pb}^{2+}}^2 = \frac{\text{ПР}(\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6])}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} , \quad (3.18)$$

и подставляя это выражение в (3.17), получаем (3.19):

$$E = E^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + 0.0591 \lg \text{ПР}(\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]) + 0.0591 \lg \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}} . \quad (3.19)$$

Потенциал индикаторного электрода отвечает величине E , выражаемой уравнением (3.14), до точки эквивалентности и уравнением (3.17) – после точки эквивалентности.

Ионы свинца образуют малорастворимое соединение $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Поэтому, если до титрования в исследуемый раствор добавить немного соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, то возможно образование $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

При добавлении титрованного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ионы свинца переходят в соединение с меньшей растворимостью – гексацианоферрат (II) свинца (II). Поэтому в начале титрования потенциал электрода несколько возрастает за счет увеличения концентрации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а затем уменьшается. Вблизи точки эквивалентности наблюдается достаточно резкий скачок, обусловленный изменением потенциала системы.

Приборы, посуда и реактивы:

иономер – 1 шт.;

платиновый электрод – 1 шт.;

хлоридсеребряный электрод – 1 шт.;

стакан-ячейка для титрования объемом 250 мл – 1 шт.;
 бюретка для титрования объемом 25 мл– 1 шт.;
 мерные пипетки вместимостью 10 мл;
 мерная колба с раствором нитрата (или ацетата) свинца (II) (≈ 0.1 М) «задачей» объемом 100 мл – 1 шт.;
 рабочий раствор (титрант) $K_4[Fe(CN)_6]$, 0,034 М;
 раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, 1%-й раствор;
 раствор уксусной кислоты, 1 М;
 магнитная мешалка
 фильтровальная бумага;
 стакан для слива;
 насыщенный раствор KCl (для заполнения электрода сравнения).

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор Pb^{2+} (“задачу”) получают у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл. К полученному раствору добавляют до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

2. В стакан для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть испытуемого раствора (10 мл), приливают 20 мл (мерным цилиндром) 1 М раствора уксусной кислоты и 1 мл 1%-го раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

3. Заполняют бюретку стандартным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ выше нулевой отметки. Удаляют воздушный пузырь из носика бюретки. Устанавливают уровень раствора на нулевом делении измерительной части бюретки.

4. Бюретку для титрования устанавливают таким образом, чтобы раствор титранта из носика бюретки свободно поступал в стакан-ячейку для титрования.

5. Первое титрование ориентировочное. Измеряют исходное значение ЭДС без добавления титранта, дожидаясь установления его постоянного значения. Далее, проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 0,3 мл и измеряя ЭДС после каждой порции титранта.

Результаты ориентировочного титрования вносят в *табл. 3.9*.

Таблица 3.9. Результаты ориентировочного титрования раствора Pb^{2+} раствором $K_4[Fe(CN)_6]$

Номер раствора	$V (K_4[Fe(CN)_6])$, мл	E , мВ
1		
2		
3		
...		

По результатам ориентировочного титрования строят кривую титрования в координатах $E-V$ и определяют примерное положение скачка титрования и точки эквивалентности.

6. При повторном (точном) титровании добавляют к новой аликвотной части анализируемого раствора объем титранта, соответствующий началу скачка

ка, а затем проводят титрование, приливая по 0.1 мл титранта и измеряя ЭДС после установления постоянного значения показаний прибора. Результаты точного титрования вносят в *табл. 3.10*.

Таблица 3.10. Результаты точного титрования раствора Pb^{2+} раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Номер раствора	$V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$, мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\Delta E/\Delta V$, мВ/мл
1					
2					
3					
...					

7. После выполнения всех указанных операций приступают к обработке экспериментальных данных *табл. 3.10* (п. 1.3.1–1.3.3).

Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах $E-V$ и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах $\Delta E/\Delta V-V$.

8. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

9. Содержание Pb^{2+} (мг) в анализируемом растворе вычисляют по формуле (3.20):

$$m(\text{Pb}^{2+}) = C(\text{K}_4[(\text{FeCN})_6]) \cdot V_{\text{т.э.}}(\text{K}_4[(\text{FeCN})_6]) \cdot M(\text{Pb}) \cdot \frac{V}{V_{\text{ал}}}, \quad (3.20)$$

где $C(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ – молярная концентрация $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, моль/л;

$V_{\text{т.э.}}$ – эквивалентный объем титранта (лучшее или среднеарифметическое значение объема, полученное различными методами, см. пункты 1.3.1-1.3.3), л;

$M(\text{Pb})$ – молярная масса свинца, г/моль;

V – объем анализируемого раствора, равный объему мерной колбы, л;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты анализируемого раствора, равный объему пипетки, л.

10. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Форма отчета

Отчет должен содержать:

- 1) название работы;
- 2) формулировку цели работы;
- 3) методику эксперимента (кратко);
- 4) результаты эксперимента и расчеты (заполненные *табл. 3.9* и *3.10*, графики зависимостей $E-V$, $\Delta E/\Delta V-V$);
- 5) вывод.

Контрольные вопросы

1. На какой реакции основано потенциометрическое титрование ионов Pb^{2+} ?
2. Объясните возможность использования редокс-электрода как индикаторного в реакции осадительного титрования Pb^{2+} .
3. Можно ли для целей осадительного титрования Pb^{2+} использовать свинцовый электрод I рода?
4. С какой целью в титруемый раствор вводят немного $K_3[Fe(CN)_6]$?
5. Как изменяется потенциал индикаторного электрода до и после точки эквивалентности? Объясните происхождение скачка на кривой титрования.
6. Как выбрать индикаторный электрод в потенциометрическом осадительном титровании?
7. От чего зависит величина скачка на кривых осадительного титрования?

4. Контрольные задания

Контрольные задания выдаются студенту с целью закрепить теоретический материал, а также выработать практические навыки при выполнении расчетных задач.

При выполнении контрольных работ следует приводить весь ход решения задач. Вычисления необходимо приводить полностью. Решение задач должно включать уравнения реакций, расчетные формулы, числовые значения постоянных величин. При этом надо давать краткое объяснение при выполнении вспомогательных расчетов. Номера и условия задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании.

Конкретный индивидуальный набор задач студенты определяют согласно *табл. 4.1*. Для определения номеров задач, которые необходимо выполнить конкретному студенту в контрольной работе, необходимо:

1) в первой колонке с буквами алфавита найти буквы, с которых начинаются его фамилия, имя и отчество;

2) во второй колонке найти номер своей задачи против начальной буквы фамилии;

3) в третьей колонке отыскать свой номер второй задачи против начальной буквы имени;

4) в четвертой колонке необходимо против начальной буквы своего отчества найти номер последней задачи контрольной работы. Если у студента отчества в паспорте нет, то он использует еще раз букву своего имени.

Так, студент Петров Николай Андреевич выполняет в своей контрольной работе 1 задачу 10 (найдена по первой букве его фамилии «П»), 24 (отобрана по первой букве его имени «Н»), 31 (взята по первой букве его отчества «А»).

Таблица 4.1. Контрольная работа

Алфавит	Номера задач, определяемые		
	по фамилии	по имени	по отчеству
А	1	16	31
Б	2	17	32
В	3	18	33
Г	4	19	34
Д, Е	5	20	35
Ж, З	6	21	36
И, К	7	22	37
Л, М	8	23	38
Н, О	9	24	39
П	10	25	40
Р, С	11	26	41
Т	12	27	42
У, Ф, Х	13	28	43
Ц, Ч, Ш, Щ, Э	14	29	44
Ю, Я	15	30	45

Задача 1

Уравняйте окислительно-восстановительную реакцию и установите направление возможного протекания ее при стандартных условиях

Номер реакции	Реакция
1	$\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$
2	$\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^0$
3	$\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{KMnO}_4 + \text{HBr} = \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 = \text{Sn}^{4+} + \text{I}^-$
8	$\text{FeCl}_3 + \text{Hg} = \text{FeCl}_2 + \text{HgCl}_2$
9	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{J}_2 + \text{KOH} = \text{KJO}_3 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$
12	$\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HJO}_3 + \text{HJ}$
13	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}^- = \text{AsO}_2^- + \text{J}_2 + \text{OH}^-$
14	$\text{KMnO}_4 + \text{HF} = \text{MnF}_2 + \text{F}_2 + \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{FeO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{Br}^- = \text{Fe}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Задача 2

Вычислите потенциал металлического электрода относительно водородного электрода при следующих условиях ($T = 25^{\circ}\text{C}$):

Номер электрода	Электрод	V раствора, л	Растворенное вещество и его количество (г)	
16	Медный	1.0	CuSO_4	0.16
17	Цинковый	0.5	ZnSO_4	0.08
18	Никелевый	1.0	NiCl_2	0.05
19	Алюминиевый	0.2	AlCl_3	0.27
20	Серебряный	0.4	AgNO_3	0.07
21	Кадмиевый	1.0	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.18
22	Железный	0.1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.20
23	Кобальтовый	0.2	CoCl_2	0.05
24	Медный	1.5	CuSO_4	0.11
25	Цинковый	0.3	ZnSO_4	0.03
26	Никелевый	1.2	NiCl_2	0.04
27	Алюминиевый	0.5	AlCl_3	0.14
28	Серебряный	0.6	AgNO_3	0.01
29	Кадмиевый	0.9	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.25
30	Железный	0.8	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.19

Задача 3

Вычислите рН раствора по данным таблицы.

Номер электрода	Электроды		$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{В}$
	индикаторный	сравнения		
31	Водородный	Каломельный (0.1 н)	15	0.624
32	Водородный	Каломельный (1.0 н)	20	0.554
33	Водородный	Насыщенный каломельный	25	0.505
34	Водородный	Хлоридсеребряный	15	0.638
35	Водородный	Каломельный (0.1 н)	20	0.648
36	Водородный	Каломельный (1.0 н)	25	0.527
37	Водородный	Насыщенный каломельный	30	0.505
38	Водородный	Хлоридсеребряный	20	0.438
39	Водородный	Каломельный (0.1 н)	25	0.454
40	Водородный	Каломельный (1.0 н)	30	0.437
41	Водородный	Насыщенный каломельный	15	0.515
42	Водородный	Хлоридсеребряный	25	0.378
43	Водородный	Каломельный (0.1 н)	30	0.609
44	Водородный	Каломельный (1.0 н)	15	0.558
45	Водородный	Насыщенный каломельный	20	0.587

Библиографический список

1. *Отто, М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто – 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 728 с.
3. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 2: Методы химического анализа. – 503 с.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / под ред. Ю. А. Золотова – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
5. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – 384 с.
6. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / под ред. В. П. Васильева – М.: Высшая школа, 1976.
7. *Васильев, В.П.* Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
8. *Дорохова, Е. Н.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.
9. *Янсон, Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон, Я. К. Путнинь. – М.: Высшая школа, 1980. – 260 с.
10. *Крешков, А. П.* Основы аналитической химии. / А. П. Крешков. – кн. третья. 2-е изд-во, перераб. – М.: Химия, 1977. – 480 с.
11. *Ляликов, Ю. С.* Физико-химические методы анализа. / Ю. С. Ляликов – М.: Химия, 1974. – 536 с.
12. *Лопатин, Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б. А. Лопатин – М.: Высш. школа, 1975. – 295 с.
13. *Скуг, Д.* Основы аналитической химии: пер. с англ. / Д. Скуг, Д. Уэст. – кн. первая. – М.: Мир, 1979. – 474 с.
14. *Бейтс, Р.* Определение рН. Теория и практика: пер. с англ. / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1968. – 40 с.
15. *Захарова, Э. А.* Электрохимические методы анализа / Э. А. Захарова, Э. Г. Килина. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 133 с.
16. *Коренман, Я. И.* Практикум по аналитической химии (электрохимические методы анализа): учеб. пособие / Я. И. Коренман. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. – 192 с.
17. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 454 с.
18. *Белюстин, А. А.* Потенциометрия: физико-химические основы и применения: учеб. пособие / А. А. Белюстин – СПб.: Лань, 2015. – 336 с.
19. Теоретическая электрохимия: учебник для вузов по направлению подготовки "Химическая технология" / А. Л. Ротинян и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Студент, 2013. – 496 с.

20. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 11-е изд., испр. и перераб. – М. ООО «ТИД «Аз-воок», 2009. – 240 с.

**Лысова Светлана Сергеевна
Скрипникова Татьяна Александровна
Зевацкий Юрий Эдуардович**

**Потенциометрия.
Потенциометрическое титрование**

**Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.
Физическая химия**

Издательский редактор Т. Н. Козлова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=2017201, по паролю.
– Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 20.03.2017 г. Рег. № 201/17

ФГБОУВО «СПбГУПТД»
Юридический и почтовый адрес:
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.
<http://sutd.ru/>