

ПРАКТИКА ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрогравиметрия

Пример 1. Навеску сплава массой 0,3578 г растворили и через полученный раствор в течение 10,0 минут пропускали ток силой 0,10 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если выход по току составлял 90%.

Решение: В соответствии с законом Фарадея

$$m(\text{Cu}) = \frac{I \cdot \tau \cdot M(\text{Cu}) \cdot \eta}{F \cdot n \cdot 100}$$

где $m(\text{Cu})$ – масса выделенной меди, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

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

F – постоянная Фарадея;

n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

η – выход по току, %.

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,1 \cdot (10 \cdot 60) \cdot 63,54 \cdot 90}{96500 \cdot 2 \cdot 100} = 0,0178 \text{ г}$$

Массовая доля (%) меди в сплаве равна

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu}) \cdot 100}{m_{\text{сплава}}} = \frac{0,0178 \cdot 100}{0,3578} = 4,96\%$$

Потенциометрия и потенциометрическое титрование

Пример 2. Вычислить концентрацию ионов серебра в растворе, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра равен 0,518 В относительно водородного электрода. $t^0 = 18^0\text{C}$.

Решение: Потенциал серебряного электрода равен:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + 0,058 \lg[\text{Ag}^+]$$

Для серебра $E^0 = 0,800$ В (табличные данные)

$$\text{Отсюда } \lg[\text{Ag}^+] = \frac{0,518 - 0,800}{0,058} = -4,873$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-4,873} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример 3. Определить потенциал хингидронного электрода при титровании 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором NaOH в точке эквивалентности. В качестве электрода сравнения используется 1н. каломельный электрод, температура 20⁰С. Учесть разбавление раствора.

Решение:

$$E = E^0_{\text{х.г.э.}} - 0,058\text{pH} - E_{\text{н.к.э.}}$$

где $E^0_{\text{х.г.э.}}$ – стандартный потенциал хингидронного электрода, равный 0,703 В (табличные данные при 20⁰С);

$E_{\text{н.к.э.}}$ – потенциал каломельного электрода, равный 0,284 В (табличные данные при 20⁰С).

В точке эквивалентности pH ацетата натрия рассчитывается по формуле для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot \text{p}K_{\text{к}} + 1/2 \cdot \lg C_{\text{соли}} = 8,7; \quad \text{p}K_{\text{к}} = 4,76.$$

Концентрация соли принята с учетом разбавления 0,05 моль/л.

$$\text{Откуда } E = 0,703 - 0,058 \cdot 8,7 - 0,284 = - 0,085\text{В.}$$

Пример 4. Э.д.с. цепи при 20⁰С равна 0,571 В.

Pt (H₂) | кислота || 1 н. каломельный электрод

Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора.

Решение:

$$E = E_{\text{н.к.э.}} - (E^0_{\text{н.в.э.}} - R T \text{pH} / z F) = E_{\text{н.к.э.}} - (0 - 0,058\text{pH})$$

Откуда

$$\text{pH} = \frac{E - E_{\text{н.к.э.}}}{0,058} = \frac{0,571 - 0,284}{0,058} = 4,86$$

$$[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,00 мл 0,2 н. раствором AgNO₃ получили следующие результаты:

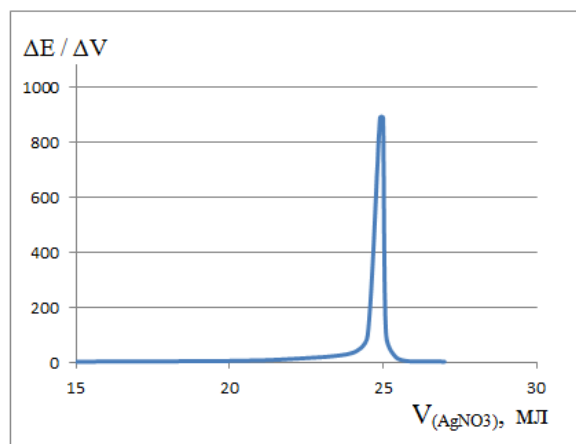
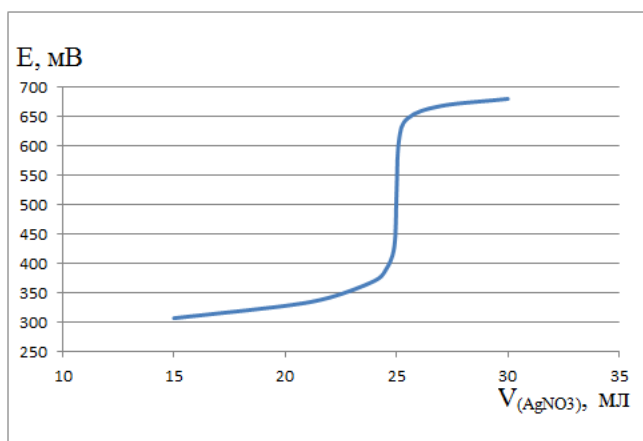
V _(AgNO₃) , мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5	27,0	30,0
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646	667	679

Решение:

Строим интегральную кривую (график в координатах $E - V$) и дифференциальную кривую (график в координатах $\Delta E/\Delta V - V$) и находим объем в точке эквивалентности.

Предварительно для дифференциальной кривой рассчитываем значения

ΔE	21	14	28	18	40	89	89	40	21	12
ΔV	5	2	2	0,5	0,4	0,1	0,1	0,4	1,5	3
$\Delta E / \Delta V$	4,2	7	14	36	100	890	890	100	14	4
$V_{(AgNO_3)}, \text{ мл}$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5	27,0



Из кривых видно, что эквивалентный объем титранта равен 25,0 мл

$$C_{NaCl} = \frac{(C_H \cdot V)_{AgNO_3} \cdot M_{NaCl}}{V_{NaCl}} = \frac{0,2 \cdot 25,0 \cdot 58,5}{20,00} = 14,61 \text{ г/л}$$

Ионометрия

а) Метод градуировочного графика

Концентрация иона определяется непосредственно из графика зависимости потенциала ион – селективного электрода от показателя концентрации стандартного раствора.

б) Метод добавок

Расчет концентрации C_x исследуемого раствора проводят по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x} \cdot \left(10^{\frac{\Delta E}{B}} - 1 \right)^{-1}$$

где C_{cm} – концентрация стандартного раствора (моль/л);

V_{cm} – объем добавленного стандартного раствора, мл;

V_x – объем исследуемого раствора, мл;

ΔE – изменение потенциала ион – селективного электрода после добавки стандартного раствора, мВ;

b – крутизна электрода или угловой коэффициент градуировочного графика для данного электрода, например, для одновалентных ионов $b = (56 \pm 3)$ мВ.

Если добавка значительно изменяет объем исследуемого раствора, то

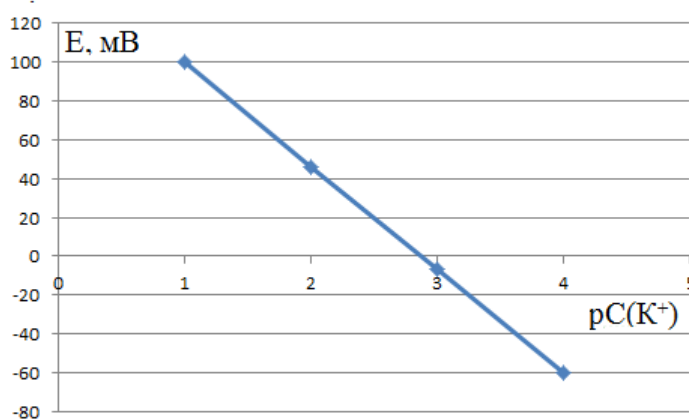
$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \cdot \left[10^{\frac{\Delta E}{b}} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}} \right]^{-1}$$

Пример 6. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 100 мл.

Затем измерили электродный потенциал калий – селективного электрода в полученном растворе, равный 60 мВ. Вычислить массовую долю (%) калия в образце, если зависимость потенциала калий – селективного электрода от концентрации стандартных растворов K^+ следующая:

С (NaCl), моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Е, мВ	100	46,0	-7,0	-60,0

Решение: Поскольку потенциал электрода зависит от $\lg C$, то по данным строится градуировочный график в координатах $E - pC(K^+)$.



Из графика при потенциале 60 мВ определяется $pC = 1,75$.

Откуда $C_M(K^+) = 1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

$$m_{K^+} = \frac{C_M \cdot V \cdot M}{1000}; \quad \omega = \frac{m_{K^+} \cdot 100}{m_{нав}}$$

$$m_{K^+} = \frac{1,78 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 39}{1000} = 0,0698 \text{ г}; \quad \omega = \frac{0,0698 \cdot 100}{0,2000} = 35\%$$

Вольтамперометрия и метод амперометрического титрования

Пример 7. Вычислить концентрацию меди (моль/л) в растворе, если при анализе 10,00 мл раствора методом добавок получена полярографическая волна высотой 20,5 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного раствора с концентрацией 0,05 моль/л высота волны увеличилась до 24,0 мм.

Решение: Известно, что высота волны пропорциональна концентрации, т.е.

$$h_1 = k \cdot C_1; \quad h_2 = k \cdot C_2,$$

где h_1 и h_2 – высота волны до и после прибавления стандартного раствора;

C_1 – начальная концентрация меди;

C_2 – концентрация меди после добавления стандартного раствора.

Если $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора, V – начальный объем раствора в полярографической ячейке, $V_{ст}$ – объем стандартного раствора, то концентрация добавки в растворе рассчитывается:

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V + V_{ст}}$$

Из соотношения $\frac{h_1}{h_{доб}} = \frac{C_1}{C_{доб}}$ получаем

$$C_1 = \frac{h_1}{h_{доб}} \cdot C_{доб} \quad \text{или} \quad C_1 = \frac{h_1}{h_2 - h_1} \cdot \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V + V_{ст}}$$

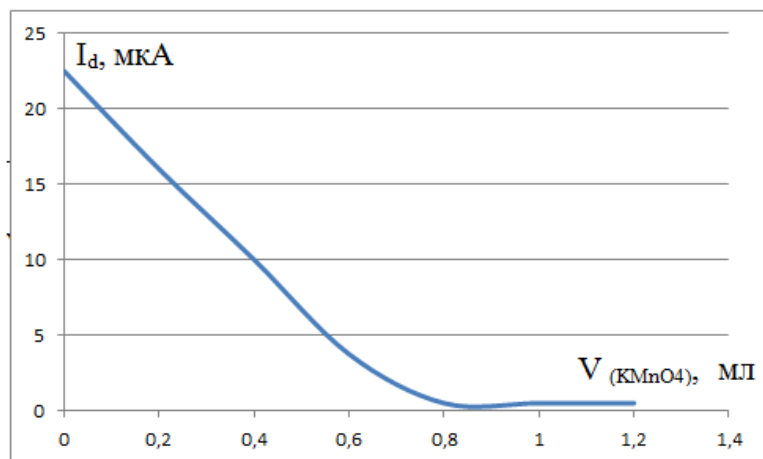
Подставляем числовые значения:

$$C_{1Cu} = \frac{20,5 \cdot 0,05 \cdot 2,0}{(24,5 - 20,5) \cdot (10 + 2,0)} = 0,0487 \text{ моль/л}$$

Пример 8. Определить концентрацию железа (II) в исследуемом растворе (г/мл), если при амперометрическом титровании 10,0 мл этого раствора раствором KMnO_4 с $T_{(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})} = 0,0271$ г/мл получили следующие результаты:

$V_{(\text{KMnO}_4)}$, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
I_d , мкА	22,5	16,0	10,0	3,75	0,5	0,5	0,5

Решение: По этим данным строится график в координатах I_d от $V_{(\text{KMnO}_4)}$, из которого определяется $V_{(\text{KMnO}_4)}$.



В точке эквивалентности $V_{т.э.} = 0,8$ мл.

$$C_{H(KMnO_4)} = \frac{T_{KMnO_4/Fe^{2+}} \cdot 1000}{M_{эKB(Fe^{2+})}} = \frac{0,0271 \cdot 1000}{56} = 0,4839 \text{ моль/л}$$

$$C_{H(Fe^{2+})} = \frac{(C_H \cdot V)_{KMnO_4/Fe^{2+}} \cdot M_{эKB(Fe^{2+})}}{V_{Fe^{2+}}} = \frac{0,4839 \cdot 0,8}{10} = 0,0387 \text{ моль/л}$$

$$T_{Fe^{2+}} = \frac{C_{H(Fe^{2+})} \cdot M_{эKB(Fe^{2+})}}{1000} = \frac{0,0387 \cdot 56}{1000} = 0,002167 \text{ г/мл}$$