

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Тема: Электрохимия

Запорожье 2015 г.

Рецензенты:

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

Методическое пособие подготовили сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;
- ст. лаб. *Щербак М.А.*

Методические указания к практическим занятиям и выполнению лабораторных работ по медицинской химии для студентов медицинского факультета. Тема: Электрохимия / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 24 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №__ от _____ 2015года)

Предисловие

Изучение темы «электрохимия» имеет большое методологическое значение, т. к. влияние различных факторов на свойства электрохимических систем (электродный потенциал, электропроводность) наглядно демонстрируют проявление философской категории «причина и следствие». В механизме действия гальванического элемента проявляется диалектический закон «отрицание отрицания», а при потенциометрическом титровании – переход количества в качество.

В проблеме химико-токсикологического анализа загрязненности окружающей среды большую роль играют ионселективные электроды, позволяющие наблюдать за изменением состава биологических жидкостей в динамике и получать информацию о внутриклеточном изменении концентрации ионов K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , и др.

Электрохимические методы находят широкое применение в объемном анализе водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, многокомпонентных растворов, содержащих несколько веществ, эмульсий, суспензий.

Указанные методы характеризуются высокой чувствительностью, избирательностью, возможностью автоматизации и унификации результатов.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Цель занятия (общая): изучить основные теоретические закономерности, на которых базируется метод, научиться определять концентрацию ионов в растворах потенциометрическим методом и проводить соответствующие расчеты.

Целевые задачи:

- рассмотреть основные положения теории гальванических элементов;
- изучить основные типы электродов и цепей;
- научиться определять потенциометрическим методом концентрацию ионов с использованием ион-селективных электродов;
- усвоить метод потенциометрического титрования.

Студент должен знать:

- классификацию электродов;
- устройство электродов сравнения;
- устройство индикаторных электродов;
- устройство ox/red электродов;
- устройство гальванического элемента для установления рН растворов и потенциометрического титрования;
- уравнения Нернста и Петерса;
- биологическое значение окислительно-восстановительных потенциалов;
- электроды, применяемые при потенциометрических титрованиях в ОВР.

Студент должен уметь:

- работать с потенциометром (рН-метром);
- составлять гальванический элемент для определения рН растворов;
- измерять потенциал отдельного электрода;
- вычислять рН на основании измерения E гальванического элемента;

- строить кривую потенциометрического титрования, определять общую кислотность среды.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ

Электродные потенциалы и ЭДС.

Потенциометрией называют совокупность методов исследования и определения различного рода величин, основанных на измерении электродвижущих сил гальванических элементов.

Величина ЭДС ($E_{Г.Э.}$) гальванического элемента может быть определена как разность электродных потенциалов. Гальванический элемент всегда записывают таким образом, чтобы на левом электроде шел процесс окисления, а на правом восстановления и $E_{Г.Э.} = e^+_2 - e^-_1$.

Измерив $E_{Г.Э.}$ и зная потенциал одного из электродов (электрода сравнения) можно определить потенциал электрода определения.

В медицинской практике большое значение имеет потенциометрический метод измерения кислотности биологических средств (рН), определение ox/red потенциалов, потенциометрическое кислотно-основное и ox/red титрование

Значение потенциометрических методов исследования для медиков огромно. Изучение закономерностей возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов и их зависимости от различных факторов в простейших физико-химических системах позволяет понять закономерности многих сложных биохимических процессов, протекающих в организме, в частности процессов биологического окисления. Перенос электронов и протонов с окисляемого субстрата на кислород осуществляется при помощи определенного ряда промежуточных ферментов - переносчиков. Каждое звено этой цепи соответствует той или иной редокс-системе, характеризующейся определенным окислительно-восстановительным потенциалом.

Измерение биопотенциалов лежит в основе таких ценных диагностических методов, как электрокардиография, электроэнцефалография и др.

С другой стороны, потенциометрия - незаменимый во многих случаях метод определения концентрации физиологически активных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , и др.), определение кислотности в биологических жидкостях (крови, спинномозговой жидкости и др.) и тканях организма. Миниатюрные ионселективные электроды позволяют проводить исследования на клеточном уровне.

Косвенные потенциометрические методы (потенциометрическое титрование) используются для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ в биологических объектах.

Потенциал, возникающий на границе раздела металл-раствор соли этого металла, называют электродным. Его величина определяется уравнением Нернста:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} 2,3lga_i$$

где: e^0 – стандартный потенциал электродной реакции (при температуре $T=298K$ и активности иона металла $a = 1$),

n – число электронов, принимающих участие в реакции,

R – универсальная газовая постоянная,

F – постоянная Фарадея;

a_i - активность иона.

В том случае, если инертный металл (например, платина) опущен в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного или нескольких веществ, на границе раздела фаз возникает потенциал, который называют окислительно-восстановительным или редокс-

потенциалом. Его величина определяется соотношением активностей окисленной $a(\text{ox})$ и восстановленной $a(\text{red})$ форм (уравнение Петерса):

$$e_{\text{ox/red}} = e_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3 \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$e_{\text{ox/red}}^0$ - стандартный редокс-потенциал,

В том случае, если границей раздела фаз служит мембрана, способная избирательно обменивать входящие в ее состав ионы с электролитом, возникающий потенциал принято называть мембранным, например, стеклянный электрод.

Потенциалы измеряют в Вольтах, В.

Классификация электродов.

Электродом первого рода называют металл или неметалл, опущенный в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода можно представить в виде схемы: $\text{Me}^{n+} | \text{Me}$

Уравнение реакции: $\text{Me}^{n+} + n e^- = \text{Me}$

$$e_{\text{Me/Me}^{n+}} = e_{\text{Me/Me}^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Разновидностью электродов первого рода являются газовые электроды. Это инертный металл (платина или палладий), насыщенный газом и опущенный в раствор, который содержит ионы этого газа. Одним из представителей этих электродов является водородный электрод.

Водородный электрод: $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ р-р.

Потенциал возникает в результате реакции: $2\text{H}^+ + e^- = \text{H}_2$.

Уравнение Нернста для него:

$$e_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = e_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{2\text{H}^+}$$

Водородный электрод, который работает в условиях $a_{2\text{H}^+} = 1$ моль/л, $P_{\text{H}_2} = 101,25$ кПа. $T = 298$ К называется стандартным. Потенциал стандартного водородного электрода e_0 принято считать равным «0».

Стандартный водородный электрод используется как электрод сравнения. В случае, если водородный электрод работает не в стандартных условиях, его потенциал зависит от концентрации ионов водорода, а следовательно рН среды. Уравнение Нернста будет таким:

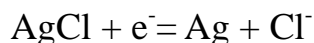
$$e_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}$$

Такой электрод используется как электрод определения (индикаторный электрод).

К электродам второго рода относятся электроды, состоящие из металла, покрытой труднорастворимой солью этого металла, погруженного в раствор соли с одинаковым анионом. К ним относятся:

1. Хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$

При работе электрода происходит реакция:



Активность металлического серебра и AgCl можно считать постоянной, поэтому потенциал хлорсеребряного электрода будет зависеть только от активности ионов хлора. Благодаря этому электродный потенциал является постоянным, а электрод используется в качестве электрода сравнения.

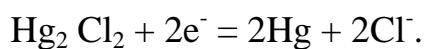
Величина потенциала описывается уравнением Нернста:

$$e_{\text{xc}} = e_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{nF} 2,31 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Благодаря такому устройству потенциал этого электрода остается постоянным и используется как электрод сравнения.

Для насыщенного раствора калий хлорида при $T=298\text{K}$ $e=0,222\text{В}$

2. Каломельный электрод $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$ работает аналогично хлорсеребряному.



Величина потенциала описывается уравнением Нернста:

$$e_{\text{кал}} = e_{\text{кал}}^0 - \frac{RT}{nF} 2,31\text{lg} a_{\text{Cl}^-}$$

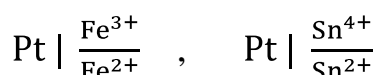
Механизм возникновения потенциала данного электрода является аналогичным хлорсеребряному и также используется как электрод сравнения. Потенциал данного электрода в насыщенном растворе калий хлорида и $T=298\text{ K}$ постоянно равен $0,248\text{В}$ и используется как электрод сравнения.

Окислительно-восстановительные (окс-ред) электроды представляют собой инертные металлы, опущенные в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества.

В растворе между окисленной и восстановленной формой ионов идет ОВР и возникает потенциал $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$

Инертный металл участия в реакции не принимает, а является переносчиком электронов.

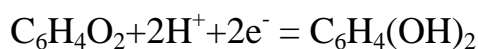
Например:



Потенциал такого электрода описывается уравнением Петерса

$$e_{\text{ox/red}} = e_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,31\text{lg} \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

К окислительно-восстановительным электродам относится хингидронный электрод, в котором окислительно-восстановительная реакция между хиноном и гидрохиноном в кислой среде:



хинон гидрохинон

Pt | хингидрон, H_3O^+

Для него уравнением Петерса: $e_{\text{x/хг}} = e_{\text{x/хг}}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3 \lg \frac{[\text{хинон}][\text{H}]^2}{[\text{гидрохинон}]}$

Для растворов с $\text{pH} < 8$ можно принять $a_{\text{хин.}} = a_{\text{хг.}}$. Тогда уравнение для его потенциала будет следующее:

$$e_{\text{x/хг}} = e_{\text{x/хг}}^0 + \frac{RT}{F} 2,3 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Т.к. $\frac{RT}{2F} 2,3 = 0,059$, $\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH}$, уравнение принимает вид:

$$\text{при } T=298\text{K} \quad e_{\text{x/хг}} = e_{\text{x/хг}}^0 - 0.059\text{pH}$$

Поскольку потенциал хингидронного электрода зависит от pH раствора, электрод используется как индикаторный.

Представления об окислительно-восстановительных потенциалах необходимы при изучении окислительно-восстановительных процессов в организме.

Биологическое окисление является основным источником энергии в организме и имеет многоступенчатый характер. В настоящее время удалось с достаточной полнотой выяснить природу многих окислительно-восстановительных систем и ферментов, принимающих участие в биологическом окислении, хотя механизм их действия еще до конца не изучен. В организме окислительно-восстановительные реакции могут осуществляться путем переноса либо электронов, либо протонов. Во многих

случаях точно не известно, что именно переносится: совместно протон и электрон в виде атома Н или в отдельности – Н⁺ и е.

Большинство биохимических окислительно-восстановительных реакций протекают с участием ионов водорода. Например, окисление молочной кислоты до пировиноградной можно описать следующим уравнением:



Молочная кислота Пировиноградная кислота

Окислительно-восстановительный потенциал этой системы будет зависеть от соотношения концентраций кислот и от рН раствора

$$e_{ox/red} = e_{ox/red}^0 + \frac{RT}{2F} 2,3 \lg \frac{a_{\text{пир}}}{a_{\text{мол}}} + \frac{RT}{F} 2,3 \lg a_{\text{H}^+}$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы обозначаются e^0 и связаны со стандартным электрохимическим потенциалом следующим уравнением:

$$e^0 = e^0 - 0,059\text{pH} = e^0 - 0,059 \cdot 7 = e^0 - 0,41\text{В}$$

Из шкалы стандартных биохимических потенциалов следует, что биологическое окисление характеризуется изменением потенциала от - 0,42 до +0,81В.

Электроды и цепи для определения рН.

Для измерения рН могут применяться следующие гальванические цепи:

1. Цепь, состоящая из водородного электрода и электрода сравнения:

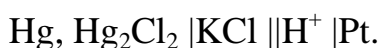


Электродвижущая сила этой цепи будет равна:

$$E = e_{\text{Ag,AgCl}} - e_{\text{H}^+ | 1/2 \text{H}_2} = e_{\text{Ag,AgCl}} + 0,59\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E - e_{\text{Ag,AgCl}}}{0,059}$$

2. Цепь из хингидронного электрода и любого электрода сравнения:



Хингидронный электрод имеет более положительный потенциал, чем каломельный, поэтому его следует писать справа. Э.д.с. этой цепи соответственно будет равна:

$$E = e_{\text{хг}} - e_{\text{кал}}$$

$$E = e_{\text{хг}}^0 - 0.059\text{pH} - e_{\text{кал}}$$

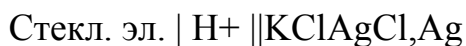
Тогда

$$\text{pH} = \frac{e_{\text{хг}}^0 - e_{\text{кал}} - E}{0.059}$$

3. Наиболее применяемые электрохимические цепи, состоящие из стеклянного электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного):



или



Эти цепи также калибруют по буферным растворам, строят калибровочный график и по графику определяют pH исследуемого раствора.

4. концентрационные цепи, состоящие из двух индикаторных электродов, опущенных в растворы с различными концентрациями ионов водорода, например:



Для подобных цепей

$$E = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}, \text{ или } E = 0,059 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1).$$

Для измерения pH можно использовать концентрационную цепь из двух стеклянных электродов, один из которых опущен в стандартный раствор с известным значением pH:

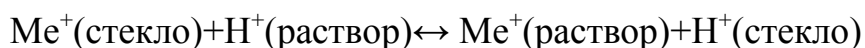


$$E = 0,059(\text{pH}_{\text{Ст}} - \text{pH}_x), \text{ pH}_x = \text{pH}_{\text{Ст}} - \frac{E}{0,059}$$

Подобные цепи применяют для определения pH различных жидких сред организма: желудочного сока, крови. Кровь, как уже отмечалось, является

буферной системой. Чтобы сравнить рН крови в норме и патологии, необходимо иметь возможность различать небольшие изменения рН. Для этого рН крови измеряют с помощью концентрационной цепи, где в качестве стандартного раствора применяют фосфатный буфер, состоящий из соли KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 в молярном соотношении 1: 3, 5 (рН=7,388 при Т=311 К).

Мембранные электроды представляют собой стеклянную мембрану, по разные стороны которой находятся кислые растворы различной концентрации. Представителем данного вида электродов является стеклянный электрод. Он состоит из стеклянной трубки с шариком на конце, который заполнен буферным раствором или 0,1 М НСl. В этот раствор помещают внутренний электрод сравнения – Ag | AgCl. Стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор, содержащий ионы H_3O^+ . Ag | AgCl | НСl | H_3O^+ -р. Стеклянная мембрана готовится из алюмосиликатного стекла с натриевой или водородной функцией. На границе стеклянная мембрана – раствор идет обмен ионами:



Потенциал, который возникает, зависит от концентрации H_3O^+ в растворе, то есть от рН среды.

$$e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,3 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$\text{при } T=298 \text{ К} \quad e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 - 0.059 \text{ рН}$$

Потенциал стеклянного электрода зависит от рН раствора, и электрод используется как индикаторный.

Потенциометрическое титрование.

В объемном титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности часто пользуются методом потенциометрического

титрования. Для этого измеряют изменение потенциала индикаторного электрода, обратимого по отношению к ионам титруемого вещества, или титранта. Этот потенциал вблизи точки эквивалентности резко изменяется от добавления небольшого количества реагента. Для наглядного изображения хода титрования и более точного нахождения точки эквивалентности строят кривую титрования, наносят на ось ординат значения э.д.с. гальванической цепи, используемой для титрования, на ось абсцисс – объем титранта в миллилитрах.

Потенциометрическое титрование применяется в методах осаждения с комплексообразованием, оксидиметрии и, особенно широко, -при кислотно-основном титровании. В этом случае в качестве индикаторного электрода используют хингидронный, сурьмяный или стеклянный, электроды сравнения-каломельный или хлорсеребряный.

Практически потенциометрическое титрование осуществляется следующим образом: в известный объем анализируемого вещества помещают электроды, которые подключают к рН-метру; к этому объему раствора небольшими порциями при постоянном перемешивании прибавляют раствор титранта и каждый раз измеряют э.д.с. элемента.

В начале титрования, когда концентрация исследуемого вещества велика, добавление титранта вызывает незначительное изменение потенциала индикаторного электрода и э.д.с. В момент эквивалентности скачок потенциала резко возрастает, а затем, при избытке титранта, снова плавно изменяется.

Преимущество потенциометрического титрования по сравнению с индикаторным состоит в том, что метод можно применять для анализа окрашенных и мутных растворов, многокомпонентных систем, многоосновных кислот и многокислотных оснований.

Потенциометрическое титрование широко используется также для оценки относительных констант диссоциации слабых электролитов и

аминокислот. При определенных навыках этим методом можно определять кислотные и основные группы белков.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Что понимают под потенциометрией?
2. Какие вы знаете электроды сравнения и электроды определения?
3. Что такое гальванический элемент?
4. Чем характеризуются электроды первого рода? Привести пример.
5. В чем особенности электродов второго рода?
6. Как устроен каломельный электрод?
7. Привести примеры окислительно-восстановительных электродов.
8. Какие электроды используются для определения pH ?
9. Что такое окислительно-восстановительная система?
10. В чем состоит отличительная особенность измерения окислительно-восстановительного потенциала?
11. Какие задачи можно решить, изучая метод потенциометрического титрования?
12. В чем состоит принцип потенциометрического титрования?
13. Какая химическая реакция лежит в основе определения pH методом потенциометрического титрования?
14. Объяснить ход кривой потенциометрического титрования по реакциям нейтрализации.
15. Как определить эквивалентный объем титрования и концентрацию исследуемого раствора.
16. В чем состоит значение метода потенциометрического титрования в исследованиях в биологии, медицине и фармации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Изменение электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов

Методика эксперимента.

1. Включить иономер в сеть для прогрева в течении 5 – 10 минут.
2. Налить в сосуд растворы 0.1 н солей CuSO_4 и ZnSO_4 , соединить их электролитическим мостиком и погрузить в растворы электрод из соответствующих металлов.
3. Определить по таблице стандартных электродных потенциалов знаки полярности металлов и подключить их к соответствующим клеммам иономера.
4. Измерить ЭДС собранного гальванического элемента по шкале прибора.
5. Измерить электродный потенциал Zn. Для этого собрать гальванический элемент из измеряемого электрода цинка в растворе 0,1н ZnSO_4 и стандартного хлорсеребряного электрода, погруженного в KCl. Сосуды соединить электролитическим мостиком. Какова полярность электродов?
6. Аналогичным способом определить электродный потенциал меди.
7. Измерить pH исследуемого раствора. Для этого собрать гальванический элемент из хлорсеребряного электрода сравнения и хингидронного электрода определения, который можно легко приготовить самостоятельно (взять указанный преподавателем раствор HCl, CH_3COOH , либо другие, содержащий ионы водорода, насыпать в него щепотку хингидрона, размешать и погрузить платиновый электрод). Измерить ЭДС такого гальванического элемента. Найти значения потенциала хингидронного электрода. Используя уравнения Нернста, рассчитать pH раствора.

Отчёт по работе должен содержать:

1. Экспериментальные результаты.

2. Рассчитываемые значения теоритических значений электродных потенциалов и ЭДС в растворах 1н солей.

3. Сравнить измеренные величины с теоретическими. Вычислить значения абсолютной и относительной погрешностей.

4. Значение рН расследуемого раствора.

5. Зарисовать схемы электродов: каломельного, хингидронного, водородного.

Работа 2. Определение концентрации кислоты методом потенциометрического титрования

Методика эксперимента.

1. Концентрацию раствора определяют при помощи рН – метра. Для этого включить прибор в сеть для прогревания (10 – 15 минут).
2. В бюретку залить 0,1н раствора щелочи NaOH. Отобрать пипеткой в стаканчик 10мл задачи (№ задачи даёт преподаватель).
3. Стаканчик установить на столик датчика, чтобы электроды были погружены в исследуемый раствор и не касались стенок стаканчика.
4. Приливать раствор щелочи из бюретки в стаканчик порциями: по 2 мл до рН равный 2 – 3, далее по 0,5мл до резкого скачка потенциала (до рН=7 - 8), а затем снова по 2 мл до рН= 12 – 13.
5. После каждого приливания щёлочи тщательно перемешивать раствор в стаканчики стеклянной палочкой и, выдержав 1 минуту, снять показания прибора по нижней шкале (2 - 15). Для точности проводить 2 титрования.
6. Полученные данные заносить в таблицу:

Количество кислоты	Количество щелочи	рН	Концентрация		рН
			К - ты	Щелочи	

- 1) По полученным данным построить график зависимости рН от количества добавляемой щелочи $pH = f(v)$ и дифференциальную зависимость

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V).$$

- 2) По графику определить эквивалентную точку и объем щелочи, израсходованный на титрование.
- 3) Сделать выводы по работе.

Работа 3. Потенциометрическое титрование окислительно – восстановительных систем

Методика эксперимента.

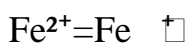
1. Включить прибор в сеть для прогревания в течении 5 – 10 минут.
2. В бюретку залить 0,1м раствор перманганата калия.
3. В стаканчик для титрования налить:
 - Задание 1. 5мл раствора восстановителя Fe^{2+} (0,1М), 7,5мл раствора серной кислоты
Смесь тщательно перемешать.
 - Задание 2. 2,5мл 0,1н раствора йодида калия, 5мл раствора насыщенного йодида калия и 7,5мл 2н раствора соляной кислоты.
Смесь тщательно перемешать.
4. Стаканчик с исследуемым раствором поместить на столик магнитной мешалки, ввести электрод (платиновый и хлорсеребряный) и при непрерывном помешивании титровать раствором окислителя – перманганата калия.

Добавление перманганата калия производят по 0,5 мл.

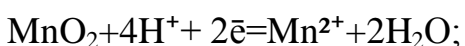
Количество добавленного реагента должно в 2 раза превышать количество исследуемого раствора. Полученные данные ЭДС (после каждого добавления) заносят в таблицу:

Количество исследуемого раствора	Титрант		Е, мВ	Концентрация исследуемого раствора
	Концентр.	Объем		

5. По данным таблицы построить график $E=f(v)$ и определить окислительно – восстановительный потенциал исследуемого раствора, а так же его эквивалентную концентрацию.
6. Объяснить наличие перегибов на кривых титрования согласно реакциям (потенциалы даны относительно $Ag (AgCl (Cl))$):



$$E = 0,551V$$



$$E \neq 1,00V$$

Отчёт по работе должен содержать:

- 1.Таблицу по экспериментальным данным.
- 2.График зависимости $E = f(v)$.
- 3.Выводы по работе.

Работа 4.Ионометрическое определение ионов натрия и фторид – ионов в растворах

Методика эксперимента.

1. Проводим подготовку, включение и настройку измерительного прибора согласно прилагаемой к нему инструкции (выполняет преподаватель). В стаканчик наливают раствор 0,1М NaCl, погружают в него электрод и измеряют ЭДС элемента. Готовят 0,01М раствор NaCl: берут 0,1М NaCl, добавляют 9мл дистиллированной воды. Измеряют ЭДС. Готовят 0,001М раствор аналогично предыдущему, в качестве исходного раствора берется 0,01М раствор. Измеряют ЭДС.

Аналогичные измерения проводят в 10^{-4} и 10^{-5} концентрациях раствора NaCl.

Результаты измерения записывают в таблицу:

№ раствора	pNa	ЭДС(мВ)

Строят калибровочный график в координатах ЭДС - pNa и находят область прямолинейной зависимости.

Определяют угловой коэффициент наклона и сравнивают его с теоретическим значением ($56 \pm 3 мВ$).

Определяют концентрацию ионов Na в контрольном растворе, используя метод калибровочного графика.

2. Раствор для градуировки концентрации до 10^{-6} М готовят из 0,001М NaF, дважды перекристаллизованного и прокаленного до 400°C . Буферный 0,2М раствор цитрата натрия в 20% этаноле готовят растворением рассчитанной навески цитрата натрия в воде с последующим прибавлением 12,4мл HCl(концентр.), 200мл 96% этанола при доведении объема раствора до 1л pH раствора 5,4 – 5,6.

Термостатируют ячейку при 25°C , содержащую 10мл стандартного раствора NaF, смешанного с 10мл буферного раствора. Измеряют потенциал фторид – селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Полученные результаты заносят в таблицу:

№ раствора	pF	ЭДС (мВ)

Построить график зависимости $E=f(pF)$.

Определить содержание C_f в растворе по градуировочному графику.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить ЭДС концентрационного элемента при 298К $\text{Ag}/0,05\text{н. AgNO}_3//\text{насыщ. KCl}/2\text{н AgNO}_3/\text{Ag}$.

16. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, заполненного исследуемым раствором при 298К равна 0,562В. Потенциал насыщенного каломельного электрода относительно водородного электрода равен 0,242В. Вычислить pH раствора.

2. Вычислить нормальный потенциал Cl_2 , если ЭДС цепи: $(\text{Pt})\text{Cl}_2/0,05$ и $\text{HCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ в 1 н KCl при 298К равны 1,157В, кажущаяся степень диссоциации 0,05н раствора HCl равна 0,87. Величина нормального каломельного электрода с 1н раствором KCl равна 0,281В.

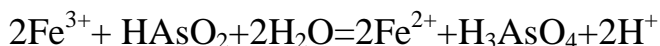
3. ЭДС цепи, составленной из водородного электрода и хингидронного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 298К равна 0,544В. Определить рН исследуемого раствора. Потенциал хингидронного электрода при 298К равен: $E_{\text{хинг.}} = 0,6990 - 0,059\text{pH}$.

4. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного исследуемым раствором, при 298К, равна 0,274В. Найти рН исследуемого раствора.

5. Вычислить ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода и хингидронного электрода, заполненного 0,001н раствором HCl при 298К, считая HCl полностью диссоциированной.

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте ЭДС и напишите схему гальванического элемента, в котором обратимо протекает реакция по уравнению:

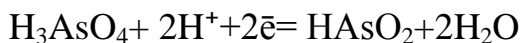
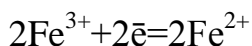
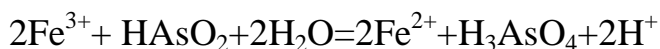


При 1атм и 298К. Активности ионов участвующих в реакциях;

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,005 \quad a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,02 \quad a_{\text{H}_3\text{AsO}_2} = 0,1 \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

Решение.

Определим уравнения электродных реакций. Для этого из уравнения реакций, приведенной в условии, вычитаем уравнения одной из прилагаемых электродных:



В справочнике находим соответствующие стандартные электродные потенциалы:

$$e_1^\circ = e_{\text{H}_3\text{AsO}_4, 2\text{H}^+, \text{HAsO}_2} = 0,560\text{В};$$

$$e_2^\circ = e_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{В}.$$

Вычисляем электродные потенциалы по уравнению:

$$e_1 = e^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_4, 2\text{H}^+, \text{HAsO}_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HAsO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad n=2$$

$$e_1 = 0,560 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot 0,01^2}{0,10} = 0,451\text{В}$$

$$e_2 = e^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,771 + \frac{0,059}{0,005} \lg \frac{0,02}{0,005} = 0,789\text{В}$$

Подставляем полученные значения e_1 и e_2 в уравнение:

$$E = e_2 - e_1$$

$$E = 0,789 - 0,451 = 0,338\text{В}.$$

Схема элемента



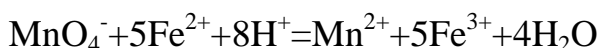
Задача 2. Определить константу равновесия реакций:



Если нормальный потенциал $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, равен 0,77В, а $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 1,52$

Решение

Написав уравнение реакции в ионной форме,



Находим константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$$

В состоянии равновесия потенциалы $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Должны быть равны:

$$E^{\circ} \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} + 0,058 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-} + \frac{8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+}} + 4\text{H}_2\text{O} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

В этой реакции окислителем является MnO_4^- , а восстановителем Fe^{2+} . Число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, равно 5:

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-} + \frac{8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+}} + 4\text{H}_2\text{O} - E^{\circ} + \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,058}{5} \lg K$$

Логарифм константы равновесия рассматриваемой реакции равен:

$$\lg K = \frac{5(E^\circ_{\text{MnO}_4} + \frac{8H^+}{\text{Mn}^{++}} + 4H_2O - E^\circ + \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}})}{0.058}$$

Подставив в эту формулу значения нормальных окислительно – восстановительных потенциалов, получим:

$$\lg K = \frac{5(1,52 - 0,77)}{0,058} = \frac{3,75}{0,058} = 64 \quad \text{Отсюда, } K=10^{64}$$

Задача 3. ЭДС цепи, составленной из насыщенного каломельного водородного электродов, заполненного желудочным соком, при температуре 18°C равна 0,332В. Потенциал насыщенного каломельного электрода по нормальному водородному при 18°C равен E=0,250В. Найти рН желудочного сока

Решение

Определяем ЭДС по отношению к нормальному водородному электроду:

$$0,332 - 0,250 = 0,082\text{В.}$$

Применив уравнение $E = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C}{C_2}$, приняв n=1 и C=1, находим:

$$-\lg C_2 = \frac{0,082}{0,058} = 1,4, \text{ но } -\lg C_2 = \text{pH} = 1,4$$

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Потенциал какого из перечисленных электродов не зависит от рН

А: каломельного

В: водородного

С: стеклянного

Д: хингидронного

Какой из электродов наиболее часто используют для определения рН

А: стеклянный

В: цинковый

С: хлорсеребряный

D: хингидронный

К какому типу электродов относится хлорсеребряный электрод:

A: II рода

B: I рода

C: окс-восст

D: ион-селективный

E: газовый

Какое титрование можно проводить с помощью гальванического элемента:

Ag/AgCl/HCl/стекл. мембрана/иссл. р-р/KCl/AgCl/Ag

A: кислотно-основное

B: осадительное

C: окислительное-восстановительное

D: комплексонометрия

E: амперометрия

Какую из приведенных цепей предпочтительнее использовать для определения концентрации лекарственного вещества, обладающего кислотными свойствами:

A: Ag/AgCl/HCl/стекл. мембрана/иссл. р-р/KCl/AgCl/Ag

B: Pt/H₂/иссл. р-р/KCl/AgCl/Ag

C: Pt/H₂/иссл. р-р/KCl/Hg₂Cl₂/Hg

D: Pt/C₆H₄(OH)₂, C₆H₄O₂/иссл. р-р/KCl/AgCl/Ag

E: Ag /AgCl /KCl / иссл. р-р/KCl/AgCl/Ag

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. В 2 кн. / Под ред. К. С. Краснова: -3-е изд., испр. -- М.: Высш. школа, 2001.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – 4-е изд., испр. - М.: Высш. школа, 2001. – 527с.
3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
4. Калібабчук В.О., Грищенко Л.І., Галинська В.І. Медична хімія. – К.: Інтермед, 2006.
5. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглий В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1983.
6. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – М.: Высшая школа, 1989.
7. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: Світ, 2006.
8. Мороз А.С., Ковальова А.Г., Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994.
9. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. – К.: Каравела, 2007.
10. Физическая и коллоидная химия. Под ред. проф. Кабачного В.И. – Харьков: Изд-во НФАУ, 2001.
11. Физическая химия. Под ред. Краснова К.С. – М.: Высшая школа, 1982.
12. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. – М.: Моск. уи-т, 1980.
13. Садовнича Л.П. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – К.: Вища школа, 1986.