

Министерство образования и науки РФ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Факультет естественных наук
Кафедра аналитической химии

Инструментальные методы анализа

Методические материалы (Учебно-методический комплекс)

Новосибирск

2013

Предлагаемый учебно-методический комплекс предназначен для студентов 3 курса химического отделения факультета естественных наук и содержит программу курса «Инструментальные методы анализа и теоретическая электрохимия», правила модульной системы и расчета индивидуального кумулятивного индекса, примеры задач, контрольных работ, экзаменационных работ и контрольных вопросов.

Составители:

Коковкин В.В., Миронов И.В., Бейзель Н.Ф., Притчина Е.А., Галкин П.С., Коваленко Г.А., Плюснин П.Е., Полякова Е.В., Патрушев Ю.В, Уткин В.А., Шашков М.В., Шерстюк О.В.

**Учебно-методический комплекс разработан в рамках
реализации
Программы развития НИУ-НГУ**

©Новосибирский государственный
университет, 2013

Содержание.

Цели освоения курса.....	4
Компетенции обучающегося, формирующиеся в результате освоения курса «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа».....	5
Особенности курса.....	7
Виды учебной работы и формирование ИКИ.....	8
Содержание теоретического модуля (М5).....	16
Теоретическая электрохимия и электрохимические методы анализа.....	16
Учебно-методическое обеспечение дисциплины.....	38
Список основной и дополнительной литературы.....	46
Практикум по курсу "Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа".....	50
Перечень практических работ по оптическим методам анализа.....	50
Перечень практических работ по электрохимическим методам анализа.....	55
Перечень практических работ по хроматографическим методам анализа.....	59
Рекомендуемая литература к практикуму «Хроматографические методы анализа».....	66

Использование модульной системы и индивидуального кумулятивного индекса (ИКИ) успеваемости в курсе "Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа" дает возможность студенту проявить самостоятельность и инициативу в процессе обучения, а преподавателям - объективно оценить его знания.

Предлагаемая система предусматривает возможности маневрирования студента в достаточно сложной обстановке обучения на III курсе и нахождения оптимального пути формирования собственного рейтинга в учебном процессе.

ЦЕЛИ ОСВОЕНИЯ КУРСА

Курс «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа» предназначен для ознакомления студентов с основополагающими принципами инструментальных методов анализа, приобретением практических навыков работы на современном аналитическом оборудовании.

Основной целью освоения дисциплины является формирование у студентов системы теоретических понятий и категорий в области аналитической химии и ее прикладных аспектов, овладение навыками выполнения физико-химического анализа.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса, которые состоят в овладении студентами основами теории физико-химических методов анализа. Изучение теоретических вопросов сопровождается выполнением лабораторных работ и самостоятельной работой студентов по решению индивидуальных заданий.

**КОМПЕТЕНЦИИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ,
ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОСВОЕНИЯ КУРСА
«ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ И
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Общекультурные компетенции:

умеет логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5);

использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);

умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);

владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);

способностью работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);

настойчив в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей (ОК-13);

умеет работать в коллективе, готов к сотрудничеству с коллегами, способен к разрешению конфликтов и социальной адаптации (ОК-14);

способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15);

Профессиональные компетенции:

владеет основами теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-2);

способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);

владеет навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);

владеет навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов (ПК-6);

имеет опыт работы на серийной аппаратуре, применяемой в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7);

владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);

владеет методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-9);

владеет методами отбора материала для теоретических занятий и лабораторных работ (ПК-11);

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

понимать роль химического анализа, знать место аналитической химии в системе наук;

владеть метрологическими основами анализа, знать существо реакций и процессов используемых в аналитической химии;

понимать принципы и области использования основных методов химического анализа (химических физических),

иметь представление об особенностях объектов анализа, владеть методологией выбора методов анализа, иметь навыки их применения;

знать и уметь реализовывать на практике все стадии аналитического процесса, начиная с отбора пробы и кончая расчетом и грамотным представлением результатов анализа.

знать теоретические основы физико-химических методов анализа: оптические методы, электрохимические методы, хроматография;

уметь использовать программное обеспечение компьютеров для планирования химических исследований, анализа экспериментальных данных и подготовки отчетов по результатам эксперимента.

ОСОБЕННОСТИ КУРСА

Курс *состоит из 5 модулей* и включает в себя:

1. выполнение экспериментальных работ по хроматографическим, электрохимическим и оптическим методам анализа (M1, M2, M3, M4) -5 и 6 семестр;

2. изучение теоретических основ инструментальных методов анализа (M5) - 6 семестр.

Модули M1, M2, M3 относятся к лабораторным работам в практикумах кафедры аналитической химии и обязательны для каждого студента. При этом модули M1 и M2 (7 занятий в каждом) выполняются в 5 семестре, а модуль M3 (9 занятий) - в 6 семестре. Переход подгрупп студентов (1/3 группы) из практикума в практикум проходит по маршрутам:

подгруппа	M1	M2	M3
1	Хроматография →	Электрохимия →	Оптика
2	Электрохимия →	Оптика →	Хроматография
3	Оптика →	Хроматография →	Электрохимия

Модуль M4 не является обязательным и относится к курсовой работе, выполняемой в 6 семестре по месту модуля M3 только

отдельными студентами (см. п. 12).

Цель выполнения модулей М1, М2, М3, М4 - знакомство с физико-химическими основами современных методов инструментального анализа, овладение методиками анализа различных объектов и самостоятельное получение результатов определенного метрологического качества, понимание на этой основе аналитических возможностей конкретных методов, и в конечном итоге - выработка соответствующих профессиональных навыков. Как правило, предлагаемые для анализа образцы являются многокомпонентными системами или "реальными объектами". В связи с этим профессионализм исполнителя не ограничивается тщательным выполнением операций регистрации аналитического сигнала и измерения его интенсивности, но также включает операции пробоотбора и пробоподготовки. Это позволяет понять влияние отдельных стадий на конечный результат и осмыслить используемую методику анализа.

По итогам выполнения модулей М1 и М2 в конце 5 семестра выставляется *зачет*, а окончательный итог по модулям М1, М2, М3, М4 в конце 6 семестра определяет оценку для дифференцированного зачета по "Инструментальным методам анализа".

Теоретический модуль М5 выполняется в 6 семестре параллельно с модулями М3 и М4, и по его итогам в конце семестра студент получает оценку за курс "*Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа*". Оценка может быть получена автоматически по итогам работы в семестре. Для студентов, не получивших удовлетворительную оценку или для тех, кто хочет ее повысить, проводится письменный экзамен в летнюю сессию.

Оценки за дифзачет и теоретический модуль определяются по системе ИКИ и независимы друг от друга.

ВИДЫ УЧЕБНОЙ РАБОТЫ И ФОРМИРОВАНИЕ ИКИ

1. Основными составляющими модулей М1, М2, М3 являются *контрольные задачи (КЗ)* по инструментальным методам анализа, перечень которых с указанием числа баллов за их выполнение имеется в каждом практикуме. В среднем каждая задача оценивается

100 баллами, куда входят и баллы за контрольные вопросы к этой задаче. Модуль "Хроматографические методы анализа" включает в себя также блоки *контрольных вопросов (КВ)* по 4 разделам практикума.

2. Количество выполняемых студентом в каждом модуле задач не регламентируется. Выбор конкретных КЗ и порядок их выполнения определяется преподавателем индивидуально для каждого студента так, чтобы обеспечить максимальную возможность всестороннего изучения данного модуля и получения достаточного числа баллов по его итогам, а также с учетом интереса студента к определенным разделам практикума. При этом следует иметь в виду, что переход к выполнению очередной КЗ разрешается только после сдачи ранее выполненной КЗ преподавателю. Если студент задерживает сдачу КЗ, преподаватель имеет право снизить число баллов на 25 %, а через две недели задержки результат автоматически зануляется.

3. Для каждой КЗ *максимальная оценка* в баллах соответствует отличному выполнению студентом данной КЗ. Она определяется объемом экспериментальной работы и уровнем ее сложности. *Минимальная оценка* составляет 60 % от максимального числа баллов. В итоговую сумму баллов по модулю включаются баллы за КЗ, входящие в указанный интервал.

4. *Реальная оценка* за КЗ (в баллах) учитывает:

- а. результаты эксперимента в виде количества определяемых компонентов (с метрологическими характеристиками) или качественного состава анализируемого объекта;
- б. качество экспериментальной работы (техника химико-аналитических операций, работа на приборах, соблюдение условий аналитического определения, корректность исходных данных, выполнение правил ТБ и т. п.);
- в. представление экспериментальных результатов и их обработка ("оформление");

г. выполнение обязательных заданий к КЗ и ответы на вопросы к ним ("защита" работы).

5. Результаты эксперимента (п. 4а) являются определяющими в оценке КЗ - если они не удовлетворяют *критерию правильности*, то оценка КЗ по п. 4б, 4в, 4г бессмысленна. В этом случае результат зануляется или, по желанию студента, допускается повторное выполнение этой КЗ (только один раз!), но при этом ее оценка определяется из меньшего числа баллов - 75 % от максимума. Полученный количественный результат в КЗ оценивается преподавателем в соответствии со шкалой качества, определенной на основе статистической обработки большой выборки данных по этой КЗ, что учитывает погрешность методики, приборов, влияние состава образца, содержания определяемых компонентов и т. п.

6. *Отчет о выполненной КЗ* представляется преподавателю только в именном лабораторном журнале и должен включать:

а) дату выполнения и полное название работы, шифр или название анализируемого образца;

б) условия аналитического определения и основные параметры режима приборов;

в) результаты эксперимента (для всех параллельных определений) и их статобработку;

г) конечный результат в виде содержания определяемого компонента с необходимым числом значащих цифр и требуемой размерностью, а при выполнении задач по качественному анализу - перечень надежно идентифицированных компонентов (при этом возможно указание альтернативных вариантов) с приведением экспериментальных обоснований;

д) приложение всех первичных данных - хроматограмм, спектров, полярограмм и т. п.;

е) все прямые экспериментальные данные, регистрируемые по ходу работы в журнале, без черновых записей: навески, объемы, результаты измерений на приборах, градуировочные данные (график

или обработка МНК), а также наиболее важные детали эксперимента, изменения по сравнению с рекомендуемой методикой и собственные наблюдения. Все эти данные позволят, при необходимости, выявить возможные промахи при выполнении работы, исправить ошибки в расчетах и решить вопрос об оценке КЗ в пользу студента. Если представленный отчет не удовлетворяет указанным требованиям, преподаватель имеет право снять определенное число баллов или вообще не принять КЗ.

7. *Баллы за выполнение КЗ* выставляются преподавателем только после обязательной *"защиты" работы*, которая включает кроме приема полного отчета, обсуждение *обязательных заданий и вопросов*, касающихся:

- а) понимания физико-химических основ метода анализа;
- б) понимания природы аналитического сигнала и функциональной связи его с количеством определяемого компонента;
- в) метрологических аспектов метода (точность, чувствительность, причины возникновения погрешностей и способы их оценки);
- г) понимания смысла выполняемых операций и значимости отдельных стадий эксперимента в структуре аналитического определения и их вклада в суммарную погрешность результата анализа.

8. *Итоговая сумма баллов* по каждому из модулей М1, М2, М3 включает все баллы за КЗ, а для практикума "Хроматография" еще и баллы за КВ. Хотя при выполнении практикума студент имеет определенную свободу действий, время, предусмотренное для его прохождения, строго ограничено - 7 занятий по 6 часов для модулей М1, М2 и 9 занятий по 6 часов – для модуля М3. При этом все КЗ выполняются *только во время занятий по расписанию данной группы*, а отработки в дополнительное время не разрешаются. Проблемы студентов, пропустивших занятия по уважительным причинам, решаются в индивидуальном порядке преподавателем и руководством кафедры.

9. *Зачет в конце семестра по итогам модулей M1 + M2* выставляется при условии получения студентом не менее **1000 баллов**. Причем, студент в одном из этих модулей должен получить не менее **400 баллов**, в другом соответственно не менее **600**. Максимальная сумма по модулям M1 и M2 определяется возможностями и желаниями самого студента, который должен выработать свою стратегию на основе приведенных правил.

10. *Оценка за дифзачет* в конце 6 семестра определяется суммой баллов за модули *M1 + M2 + M3 (+ M4)* следующим образом:

≥ **1600** баллов - "удовлетворительно";

≥ **1900** баллов - "хорошо";

≥ **2200** баллов - "отлично".

11. *Прохождение модуля M3* (шестой семестр) является обязательным, в нем студент должен получить не менее **400 баллов**, даже имея достаточно большую сумму баллов по результатам пятого семестра.

12. *Курсовая работа* не является обязательной и выполняется отдельными студентами в рамках модуля M3 (весенний семестр 3 курса). Целью выполнения данного модуля является получение знаний для углубленного понимания физико-химических основ выбранного метода анализа и оценка возможности студентом последующей специализации по кафедре аналитической химии.

13. Формальный критерий допуска студента к курсовой работе определяется суммой 1800 баллов, набранных к концу 4-ой недели 3 модуля с учетом баллов 1-го и 2-го модулей осеннего семестра. Студенты, не выразившие желание выполнять курсовые работы, продолжают работу в практикуме.

14. Студент, желающий выполнять курсовую работу и удовлетворяющий формальному критерию п. 2, обращается к преподавателю практикума, с которым согласовывает тему. Выбранная тема должна иметь аналитическую направленность. Предпочтение отдается темам, на базе которых имеется

возможность последующего выполнения дипломной работы на кафедре аналитической химии.

15. Студенты, выполняющие курсовую работу, освобождаются от посещения занятий практикума. Список студентов, тем и руководителей курсовых работ предоставляется преподавателем практикума руководству кафедры после 5 занятия практикума.
16. Курсовая работа, как правило, выполняется студентами в Институтах СО РАН либо на кафедре в НГУ. В отдельных случаях при согласовании с преподавателем она может выполняться в сторонней организации.
17. Курсовая работа выполняется в течение 5 недель модуля МЗ. Результаты оформляются в виде письменного отчета и презентации. Письменный отчет сдается за неделю до защиты преподавателю, ведущему практикум, для рецензирования.
18. Дата защиты курсовых работ назначается руководством кафедры по согласованию со студентами и преподавателями. Обычно заседания кафедры проходят во второй декаде мая.

Письменная работа печатается на листах бумаги формата А4 шрифтом Times New Roman 12, межстрочный интервал - 1,5. Работа должна включать следующие разделы: титульный лист, введение, краткий литературный обзор, методическую часть, результаты, обсуждение, выводы, список цитированной литературы. При необходимости первичный материал может быть вынесен в Приложение.

- на титульном листе указывается тема работы, место ее выполнения, ФИО руководителя и исполнителя;
- во введении обосновывается актуальность исследования, ставится цель и задачи работы;
- в литературном обзоре критически описываются результаты более ранних исследований, обосновывается необходимость проведения данной работы;
- в методической части приводится список использованных реактивов и материалов, описывается техника работы на приборах, методика экспериментов;
- в разделе «результаты и обсуждение» приводятся полученные

данные, в том числе первичный материал, статистическая обработка и оценка результатов. Данные представляются в виде таблиц, графиков и рисунков;

- в разделе «выводы» приводятся основные итоги работы;
- библиографический список составляется в соответствии с требованиями к дипломным работам (согласно ГОСТ).

19. Для устного доклада студенту на заседании кафедры предоставляется 10 минут. Доклад сопровождается презентацией на мультимедийном проекторе. После выступления студенту задаются вопросы.

20. При успешной защите курсовой работы на заседании кафедры студент может получить максимально **500 баллов**. Общая оценка за курсовую работу учитывает качество и объем выполненной экспериментальной работы (**300 б**), оформление - письменная работа (**100 б**) и защиту (**100 б**).

21. *Оценки за дифзачет* выставляются по итоговой сумме баллов на последнем зачетном занятии после защиты курсовых работ.

22. *Теоретический модуль (М5) "Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа"* включает *лекции* и *семинары*, которые дают необходимый материал для решения расчетных заданий и контрольных работ. Серьезная работа с рекомендуемой литературой является необходимым элементом этого модуля, хотя оригинальная программа курса не позволяет считать это достаточным условием его успешного выполнения.

23. *Расчетные задания РЗ-1, РЗ-2, РЗ-3*, являющиеся составляющими модуля М5 и оценивающиеся максимальным числом 100 баллов, студенты получают на лекциях или в практикумах по мере прочтения соответствующих разделов лекционного курса. На решение каждого РЗ отводится 2 недели, по истечении которых решения сдаются преподавателю. Работы, сданные после контрольного срока, не оцениваются. После проверки РЗ проводится их разбор.

24. *Контрольные работы КР-1, КР-2, КР-3* оцениваются максимальным числом 500 баллов каждая и проводятся в

письменном виде для всего курса в заданное время. Требования к написанию КР излагаются на предшествующей КР лекции.

25. *Результаты КР* объявляются в заранее указанное время, тогда же назначается время и место апелляции, на которой каждый студент может ознакомиться со своей работой и обсудить неясные вопросы с преподавателями. Баллы за РЗ и КР идут в зачет в любом количестве. Коллективные ответы в КР не оцениваются.

26. *Выполнение модуля М5* регламентируется календарным планом, в котором переписывание РЗ и КР не предусмотрено. Нарушение срока сдачи РЗ и неявка на КР зануляет результат, независимо от характера причин. Проблемы студентов, пропустивших КР по болезни, решаются в индивидуальном порядке руководством кафедры. *Максимальная сумма баллов за модуль М5* составляет 1800 баллов. *По его итогам* студент автоматически получает оценку в соответствии со следующими критериями:

- ≥ **900 баллов** - "удовлетворительно";
- ≥ **1200 баллов** - "хорошо";
- ≥ **1500 баллов** - "отлично".

Если студент не удовлетворен полученной оценкой, то он может повысить ее (на одну ступень) на письменном экзамене, который сдается в сессию. Для повышения оценки с 2 до 3 или с 3 до 4 студенту необходимо набрать не менее 60 % от общего числа баллов, установленного для экзамена за все задания, независимо от суммы, полученной в семестре. Для повышения оценки с 4 до 5 необходимо набрать не менее 75 % баллов. При определении общего рейтинга студента баллы, полученные на экзамене, не учитываются.

Переэкзаменовка проводится только для студентов, получивших неудовлетворительную оценку или пропустивших экзамен по уважительной причине.

27. *Все промежуточные результаты* в каждом модуле фиксируются в *карточке ИКИ студента*, что он может постоянно контролировать. Напоминаем, что успешное прохождение курса возможно только при четком понимании условий принятой системы, которая действует в условиях жесткого календарного плана, что

налагает определенные обязательства как на студентов, так и на преподавателей. Один из основополагающих принципов этой системы состоит в том, что регулярная работа в течение учебного года в сочетании с ее объективной оценкой позволяет добиться максимальных результатов с минимумом неудобств, что мы и считаем нашей общей задачей. В то же время мы надеемся, что главная цель нашей общей работы - это накопление определенной суммы знаний, а не погоня за баллами как таковыми.

28. В конце 6 семестра подводится итог обучению на кафедре аналитической химии. По сумме баллов, полученных студентами на 2 и 3 курсе, определяется их рейтинг и выявляются претенденты на получение стипендии имени академика А. В. Николаева по аналитической химии. Специальным решением кафедры она выделяется одному из трех студентов, набравших максимальное число баллов. Решение утверждается Ученым Советом ИНХ СО РАН.

СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДУЛЯ (М5)

Теоретическая электрохимия и электрохимические методы анализа

1. Организационно-методический раздел

1.1. Название курса

«Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа». Курс реализуется в рамках специальности «Химия» по разделу общих естественно-научных дисциплин; относится к федеральной компоненте образовательного стандарта.

1.2. Цели и задачи курса.

Дисциплина «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа» предназначена для обучения студентов-химиков основам современных инструментальных электрохимических и оптических методов анализа.

Основной целью освоения дисциплины является получение

знаний о процессах и механизмах лежащих в основе электрохимических и оптических методов анализа, в т.ч. необходимых для успешного освоения методик в практикуме по инструментальным методам анализа.

Для достижения поставленной цели выделяются такие задачи курса, как освоение основных понятий электрохимии: электрод, электролит, гальванический элемент, получение представлений о равновесных и неравновесных электрохимических системах; освоение таких понятий оптики как спектр, характеристики полос в оптических спектрах и их форма, полосы поглощения и типы электронных переходов, получение представлений об основах спектроскопических методов – спектрофотометрии, атомной эмиссионной и абсорбционной спектрометрии, люминесценции и др.

1.3. Требования к уровню освоения содержания курса (дисциплины).

По окончании изучения указанной дисциплины студент должен – иметь представление об основных понятиях, лежащих в основе электрохимических и оптических методов анализа;

– знать основные закономерности, лежащие в основе связи аналитический сигнал – количество (концентрация вещества) по каждой группе методов анализа;

– уметь определять оптимальные условия проведения аналитических измерений;

– уметь правильно рассчитывать, представлять и критически осмысливать результаты анализа;

– уметь выполнять конкретные определения в вышеперечисленных областях инструментального анализа.

1.4. Формы контроля

Итоговый контроль. Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен экзамен.

Текущий контроль. В течение семестра выполняются 3 контрольные работы, принимаются 3 расчетных задания. Выполнение указанных видов работ является обязательным для всех студентов, а результаты текущего контроля служат основанием для выставления оценок в ведомость контрольной недели на факультете.

2. Содержание дисциплины.

2.1. Новизна курса. Курс основан как на традиционных, так и последних научных разработках в инструментальном анализе, осуществляемых как в России, так и за рубежом. Темы и методики курса опираются и на собственные научные и методические разработки преподавателей кафедры аналитической химии НГУ.

2.2. Тематический план курса (распределение часов).

Наименование разделов и тем	Количество часов				
	Лекции	Семинары	Лабораторные работы	Самостоятельная работа	Всего часов
Равновесные электрохимические системы	10	4		8	22
Неравновесные электрохимические системы	12	8		8	28
Оптические методы анализа	10			8	18
Итого по курсу:	32	12		24	68

2.3. Содержание отдельных разделов и тем.

Основные понятия электрохимии и электрохимических методов анализа

Химический и электрохимический способы проведения химической реакции. Гальванический элемент. Электрод. Электролит. Электрохимические цепи. Физические цепи. Концентрационные цепи: с переносом и без переноса. Равновесные и неравновесные электрохимические цепи. Основные виды

химических источников тока: первичные, вторичные, топливные элементы. Электролиз. Электросинтез.

Классификация электрохимических методов анализа. Сопоставление их основных метрологических характеристик с известными инструментальными методами.

Равновесные электрохимические системы.

Причины возникновения потенциала на границе раздела фаз. Электростатические потенциалы фазы: внутренний, внешний, поверхностный. Гальвани- и Вольта- потенциал. Электрохимический потенциал. ЭДС гальванической цепи как сумма межфазных скачков потенциалов. Расчет ЭДС и состава электрохимической цепи. Методы и аппаратура для измерения ЭДС. Компенсационный метод. Метод с использованием операционных усилителей. Стандарты ЭДС. Элемент Вестона. Правильно разомкнутая цепь.

Связь изменения потенциала Гиббса и ЭДС. Уравнение Нернста. Стандартный водородный электрод. Соглашение о знаке ЭДС гальванической цепи. Электродные потенциалы: стандартный и формальный. Классификация электродов. Электроды I, II и III рода. Редокс и газовые электроды. Индикаторные электроды и электроды сравнения в электрохимических методах анализа.

Процессы переноса в электролитах. Диффузия, миграция, конвекция. Электропроводность: удельная и молярная. Зависимость электропроводности от концентрации. Подвижность иона. Аномальные подвижности. Коэффициент диффузии иона. Числа переноса. Электропроводность при бесконечном разбавлении. Закон Кольрауша. Модели электропроводности.

Кондуктометрия. Схемы и аппаратура для измерения электропроводности. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Возможности и ограничения кондуктометрии как метода анализа.

Типы жидкостных соединений. Диффузионный потенциал. Вывод уравнения для диффузионного потенциала. Уравнение Гендерсона. Способы уменьшения диффузионного потенциала.

Мембранные равновесия. Потенциал Доннана. Равновесия и потенциал на границе двух несмешивающихся жидкостей. Мембранный потенциал.

Ионоселективные электроды. Электроды на основе твердых ионообменников. Стеклоанный электрод. Основной и мешающий ионы. Простая теория Никольского для стеклоанного электрода. Уравнение Никольского. Потенциометрические коэффициенты селективности. Электродная функция. Кислотная и щелочная ошибки стеклоанного электрода. Предел обнаружения. Методы определения коэффициентов селективности. Электроды на основе жидких ионообменников. Матрица коэффициентов селективности. Электроды на основе нейтральных переносчиков. Электроды на основе галоидных солей серебра. Фторид-селективный электрод. Газочувствительные и ферментные электроды.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Метод добавок. Возможности и ограничения потенциометрии как метода анализа.

Неравновесные электрохимические системы

Причина возникновения двойного электрического слоя (ДЭС). Адсорбция на границе раздела фаз. Потенциал нулевого заряда (п.н.з.). Методы изучения ДЭС: адсорбционный; метод электрокапиллярных кривых; методы, основанные на изучении емкости ДЭС. Модели строения ДЭС: Гельмгольца, Гуи-Чапмена, Штерна, Грэма. Современные представления о строении двойного электрического слоя. Плотный и диффузный слои. Токи заряжения.

Кинетика электродных реакций. Основные понятия электрохимической кинетики. Стадийность электродного процесса. Лимитирующая стадия. Поляризация. Перенапряжение. Основные положения теории замедленного разряда. Вывод уравнения Батлера-Фольмера. Гетерогенная константа скорости переноса электрона. Коэффициент переноса электрона. Ток обмена. Поляризационная кривая. Уравнение Тафеля. Влияние строения двойного электрического слоя на скорость электрохимической реакции. Уравнение Фрумкина. Исправленные тафелевские зависимости. Электродные реакции, контролируемые скоростью массопереноса. Диффузия, миграция, конвекция. Уравнение Нернста-Планка. Стационарная диффузия. Концепция стационарного слоя Нернста. Коэффициент массопереноса. Уравнение поляризационной кривой. Вывод уравнений обратимой и необратимой поляризационных кривых. Потенциал полувольты.

Критерий обратимости. Смешанный (коррозионный, стационарный) потенциал. Вывод уравнения для стационарного потенциала для различных частных случаев.

Электрохимические методы, осложненные гомогенными химическими реакциями. Предшествующая химическая реакция. Квазиравновесный и квазистационарный случаи. Концепция реакционного слоя Визнера-Брдички. Кинетический ток. Уравнение кинетической волны. Последующая химическая реакция. Каталитические реакции. Определение констант скоростей гомогенных химических реакций электрохимическими методами.

Электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций. Организация электрохимического эксперимента. Классификация электрохимических методов анализа. Хроноамперометрия. Линейная полубесконечная диффузия к плоскому электроду. Уравнение Коттрела. Аналитическое применение хроноамперометрии. Полярография. Уравнение Ильковича. Уравнение обратимой и необратимой полярографических волн. Полярографические критерии обратимости. Информативность полярографической волны. Ток заряжения. Достоинства, недостатки и области применения классической полярографии.

Специальные полярографические и вольтамперометрические методы. Импульсная полярография. Переменнотоковая полярография. Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Обратимая и необратимая волна в ЦВА. Ток заряжения в ЦВА. Достоинства ЦВА. Осцилографическая полярография. Амперометрия и амперометрическое титрование. Методы, основанные на электролизе: кулонометрия, электрогравиметрия, электроразделение. Потенциостатические методы. Расчет потенциала и времени электролиза, необходимых для достижения определенной степени превращения. Гальваностатические методы. Выход по току. Кулонометрическое титрование. Гидродинамические методы. Электролиз на вращающемся дисковом электроде. Инверсионная вольтамперометрия.

Оптические методы анализа

Спектроскопические методы. Абсорбция и эмиссия. Оптическая область. Спектр. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Использование в анализе. Изучение превращений в растворе: матрица плотностей, определение стехиометрии и констант устойчивости форм в растворе. Устройство приборов для оптической спектроскопии. Основные узлы: источники излучения, монохроматоры, фотоприемники. Отклонения (кажущиеся) от закона Бера. Характеристики полосы поглощения - положение, интенсивность, форма. Правила запрета. Аналитические выражения для формы полосы и факторы, влияющие на ее ширину. Типы полос в молекулярных системах. Переходы в молекулах органических соединений. Хромофоры, ауксохромы. Влияние сопряжения. Полосы переноса заряда в комплексных соединениях, d-d и f-f полосы. Влияние положения центрального атома в группе и периоде на энергию перехода. Влияние природы лигандов. Спектрохимический ряд. Диаграммы Танабе-Сугано. Полосы переноса на растворитель (CTTS). Влияние температуры и среды на характеристики полос. Атомная эмиссионная и абсорбционная спектроскопия (АЭС и ААС). Достоинства и недостатки методов. Законы светопоглощения и светоиспускания. Форма линий атомных спектров - Лоренцово, Допплерово уширения, Штарк-эффект. Люминесценция. Ее виды. Стоксово смещение. Квантовый выход. Использование в анализе. Тушение. Вопросы математической обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. Экспериментальные зависимости и работа с ними. Оценка параметров моделей по МНК и ММП. Весовой МНК. Распространение ошибок. Погрешности спектрофотометрического анализа, влияние погрешностей первичных данных, числа измерений.

2.4. Примеры контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы. Это то, что называется РЗ-3.

Расчетное задание 1 (РЗ-1):

1. Двухэлектродная ячейка для измерения электропроводности заполнена раствором KNO_3 . Площадь каждого электрода 5 см^2 (электроды гладкие), расстояние между ними 5 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 250 Ом при 25°C . Определить концентрацию раствора.

2. Измерения показали, что при 25°C сопротивление ячейки, содержащей насыщенный раствор AgCl , составляет $37,3 \text{ Ом}$. Сопротивление воды, не содержащей AgCl , равно $120,0 \text{ Ом}$. Постоянная ячейки составляет $0,01 \text{ м}^{-1}$. Определить произведение растворимости AgCl .
3. Какова будет удельная проводимость раствора, содержащего осадок свежесозданного гидроксида магния ($\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-10}$) при 18°C ? Проводимостью воды пренебречь.
4. Рассчитать произведение растворимости хромата серебра, если известно, что удельная электропроводность насыщенного раствора Ag_2CrO_4 при 18°C составляет $18,58 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Электропроводность дистиллированной воды $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$.
5. Удельная электропроводность $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствора фенола в воде, освобожденной от углекислого газа, при 25°C составляет $6,65 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Рассчитать константу кислотной диссоциации фенола. Электропроводность специально приготовленной воды в отсутствие фенола составляла $6,0 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность фенолят-иона при бесконечном разбавлении равна $32 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} (\text{г-экв})^{-1}$.
6. ЭДС в цепи, составленной из насыщенного каломельного электрода ($\text{E} - 0,244 \text{ В}$) и хингидронного электрода ($\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{QH}_2$), погруженного в раствор с $\text{pH} 2,15$, равна $0,33 \text{ В}$. При замене указанного раствора другим ЭДС становится равной $0,212 \text{ В}$. Найдите pH второго раствора.
7. ИСЭ на основе твердой кристаллической мембраны из AgBr может быть использован для определения тиомочевины. Вывести выражение для зависимости потенциала ИСЭ от концентрации тиомочевины в растворе, не содержащем Br^- . Оцените величину коэффициента селективности ИСЭ по отношению к тиомочевине. $\text{Lg}\beta_3 = 13,05$; $\text{lgПР}_{\text{AgBr}} = -12,3$. Дайте рекомендации по определению Br^- в растворах, содержащих тиомочевину.

8. Коэффициенты селективности бром-селективного электрода к цианид и сульфат-ионам равны соответственно 21 и 0,15. Какова должна быть концентрация каждого мешающего иона для того, чтобы погрешность определения Br^- -иона в растворе с концентрацией 1,0 мМ не превышала 5%? Погрешность измерения потенциала ± 1 мВ.

9. Карбонат-ионы в диапазоне концентраций $0,1 \cdot 10^{-5}$ М определяются в присутствии ионов хлора при помощи ион-селективного электрода с жидкой мембраной. Потенциометрический коэффициент селективности $K^{\text{пот}}_{\text{CO}_3\text{-Cl}}$ равен $4,7 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации хлорид-ионов погрешность определения карбонат-ионов превышает 10% , что приводит к невозможности использовать данный электрод для аналитического определения карбонат-ионов?

10. Содержание F^- -ионов в пробе объемом 100,0 мл определяли с помощью F^- -селективного электрода, изготовленного на основе твердой мембраны на основе CaF_2 . При добавлении к данной пробе 1,0 мл стандартного $1,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора KF потенциал электрода изменился на -16,0 мВ. Рассчитать содержание F^- -ионов в анализируемой пробе (в М), если известно, что проба не содержит мешающих ионов.

11. Коэффициент селективности мембранного электрода на основе твердого LaF_3 по отношению к ионам OH^- равен 0,1. Вычислить предельно допустимое значение pH для раствора с содержанием F^- $5,0 \cdot 10^{-4}$ М, при котором смещение потенциала данного ион-селективного электрода за счет присутствия гидроксид-ионов находится в пределах погрешности измерения потенциала, равной 1 мВ.

12. Необходимо определить SiO_4^{4-} -ионы в диапазоне концентраций $0,1 \div 1 \cdot 10^{-5}$ М при помощи ИСЭ с жидкой мембраной. В каком диапазоне pH возможно определение с относительной погрешностью, не превышающей 5%, если потенциометрический коэффициент селективности по отношению к OH^- равен 1,0?

13. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции в низкотемпературном топливном элементе на основе протон-проводящего полимерного электролита типа "Nafion", в котором

топливом служит *метанол*. Оцените константу равновесия токообразующей реакции, если расчетная величина ЭДС в стандартных условиях такого топливного элемента составляет 0,63В.

14. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции для высокотемпературного (1000° К) топливного элемента на основе твердого оксидного электролита, в которой топливом является водород. Оцените максимальную ЭДС данного топливного элемента, если $\Delta G^\circ_{1000\text{К}}$ реакции сгорания водорода равна -191,5 кДж/моль.

15. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции, происходящие в метанольном низкотемпературном топливном элементе на основе проводящего полимерного электролита "Nafion". Пользуясь значениями стандартных свободных энергий образования, приведенных ниже, рассчитайте максимальное значение ЭДС при 298° К.

соединение	CO ₂ (газ)	H ₂ O (ж)	CH ₃ OH(ж)
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-394,4	-237,1	-166,6

16. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции, происходящие в водородном низкотемпературном топливном элементе на основе проводящего полимерного электролита "Nafion". Пользуясь значениями стандартных свободных энергий образования, приведенных в справочнике (указать, какой использован), рассчитайте максимальное значение ЭДС при 298° К.

17. Записать суммарную, анодную, катодную реакции, происходящие в высокотемпературном топливном элементе с оксидным электролитом, топливом для которого является метан.

Расчетное задание 2 (P3-2):

1. Вычислить плотность тока обмена для двухэлектронной реакции $\text{Ox}^{3+} + 2 e^- = \text{Red}^+$, если известно, что $C_{\text{Ox}} = 1,010^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{Red}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\kappa^0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$, $\alpha = 0,5$.

2. Зависимость плотности тока обмена одноэлектронного окисления R от его концентрации при постоянной концентрации продукта P, равной 0,1 М, имеет вид: $\lg i_0 = -2,57 + 0,4 \lg C_R$, где i_0 измерена в A/cm^2 . Определить параметры электродной реакции α и k^0 .
3. При исследовании двухэлектронного восстановления R от его концентрации при постоянной концентрации продукта P, равной 0,1 М, было получена следующая зависимость: $\lg i_0(A/cm^2) = -1,6 + 0,61 \lg C_R$. Определить параметры электродной реакции α и k^0 .
4. Рассчитайте плотность тока обмена для обратимой реакции $Ox^{2+} + 2e = Red$ при одинаковых концентрациях Ox^{2+} и Red в растворе, равных 1мМ. Концентрация фонового электролита 1М. Истинная гетерогенная константа скорости $k_f = 2,0 \cdot 10^{-4}$ см/с, $\alpha = 0,3$.
5. Анодное растворение железа описывается теорией замедленного разряда. Вычислить плотность тока растворения Fe при $V = 0,2$ В, если плотность тока обмена в исследуемом растворе равна 10^{-8} А/см² и $\alpha = 0,5$.
6. Поляризационная кривая двухэлектронного восстановления Y ($C^* = 1$ ммоль/л) в присутствии 1 М KNO₃ получена на твердом электроде в условиях стационарной диффузии (коэффициент массопереноса 0,01 см/с). Начальный участок кривой дает в координатах Тафеля прямую с константами $a = -0,53$ В и $b = -0,072$ В. Определите природу перенапряжения при $V = -0,4$ В и концентрацию Y вблизи поверхности электрода.
7. Реакцию восстановления M^+ до металла изучают полярографическим методом. При каком потенциале начинается процесс восстановления, если $[M^+] = 10^{-3}$ М? Известно, что M образует нерастворимую пленку на ртути. $E^0 = -0,40$ В. Активность металла в твердой фазе принять равной 1.
8. Полярографическое изучение нитроксильного стабильного радикала R показало, что он дает одну обратимую одноэлектронную диффузионную волну с $E_{1/2}$, зависящим от pH. Вывести уравнение для зависимости $E_{1/2}$ от pH, если известно, что протон не участвует в

собственно электрохимической стадии, а R и продукт его восстановления X являются слабыми кислотами ($pK_R = 9$; $pK_X = 6$). Проанализируйте полученную зависимость и изобразите ее схематично на графике.

9. При полярографировании органического соединения X ($C = 1$ ммоль/л) была получена обратимая диффузионная волна с предельным током 1,5 мкА, $E_{1/2} = -0,89$ и $-0,71$ при pH 6 и 3, соответственно. Диаметр капли перед ее отрывом от капилляра $d = 0,5$ мм, $t = 2$ с, $D_X = 2,7 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Записать уравнение электродной реакции. Считать, что X и продукт его восстановления практически не подвергаются кислотно-основной диссоциации.

10. При каком потенциале и сколько времени следует проводить кулонометрическое определение ионов металла M^{z+} на электроде из M, если стационарная обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:

$$E = -0,626 + 0,029 \lg(0,039 - I),$$

где ток измерен в амперах, а потенциал - в вольтах. Исходная концентрация M^{z+} составляет 0,01 М, объем раствора - 0,02 л. Погрешность определения не должна превышать 5 %.

11.* При каком потенциале и сколько времени следует проводить кулонометрическое определение ионов металла M^{n+} на электроде из M, если стационарная обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:

$$E = 0,15 + 0,059 \lg(0,025 - I),$$

где ток задан в амперах, а потенциал - в вольтах. Начальная концентрация ионов - 0,01 М, объем раствора - 0,02 л. Погрешность определения не должна превышать 2 %.

12. Проба 100 мл 0,1 М раствора, содержащего Si^{2+} ионы, подвергается электролизу при постоянной силе тока 1,0 А. Коэффициент массопереноса 0,01 см²/с, площадь катода 10 см². Определите: а) остаточную концентрацию Si^{2+} ионов в растворе после того, как выход по току упадет ниже 100 %, б) сколько времени потребуется для достижения этой точки, в) сколько времени потребуется для вы-

деления 99.9 % от начального количества меди.

Расчетное задание 3 (РЗ-3):

1. Молекула кислотно-основного индикатора может образовывать формы A^{2-} , HA^- , H_2A ($\epsilon_0 = 1000$, $\epsilon_1 = 10000$, $\epsilon_2 = 2000$). При каком pH достигается максимум оптической плотности D и чему он равен, если $l = 1$ см, $pK_1 = 4.0$, $pK_2 = 6.0$, $C_A = 10^{-4}$ М?

2. Относительная погрешность определения фототока постоянна и составляет 0.5%. Оцените погрешность определения C_X , если полученное в эксперименте значение $A = 0.600$, а найденный независимо $\epsilon_X = 200 \pm 4$ М⁻¹см⁻¹. Если для ответа нужны какие-то дополнительные сведения, задайтесь ими.

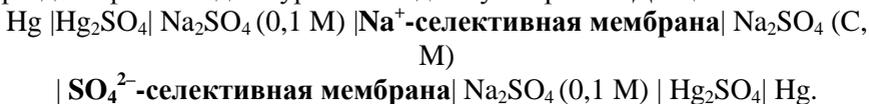
3. Укажите положение второй d-d полосы поглощения у комплекса MX_4 (тетраэдр), если для первой оно составляет 15000 см⁻¹ (конф. d²). Если возможны варианты, то укажите их.

4. Получите выражение зависимости оптической плотности A от C_M , C_X (аналитические концентрации) для раствора, где может образовываться один прочный комплекс MX . Заданы ϵ_M , ϵ_X , ϵ_{MX} .

Контрольная работа № 1 - 1

1. Для масляной кислоты при концентрации 0,0156 М удельная электропроводность равна $1,812 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹ (25 °С). Удельная электропроводность $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора бутирата калия равна $5,305 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Предельные подвижности ионов калия и водорода соответственно равны 73, 5 и 349,8 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Найти константу диссоциации масляной кислоты, считая соль бутирата калия полностью диссоциированной. Определите показания кондуктометра в Сименсах для этого раствора, если в растворе $1,00 \cdot 10^{-2}$ М KCl с удельной электропроводностью $0,1413$ Ом⁻¹м⁻¹ показания кондуктометра составляют 2,82 мСм.

2. Используя уравнения для скачков потенциалов на границах раздела фаз выведите уравнение для суммарной ЭДС цепи:



Рассчитайте ее ЭДС, если среднеионные коэффициенты активности раствора Na_2SO_4 равны 0,714 для $C = 0,01 \text{ M}$ и 0,453 для $C = 0,1 \text{ M}$. Принять потенциал асимметрии равным нулю.

3. Электрохимические цепи без переноса, содержащие щелочной металл и его насыщенную амальгаму ртути, составлены следующим образом и записаны по правилам IUPAC:



(отн. н.в.э.)



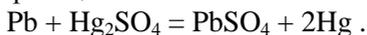
(отн. н.в.э.)

Запишите токообразующие реакции для каждой цепи. Рассчитайте стандартный потенциал для пары $\text{M}^+(\text{водн.})/\text{M(тв.)}$ и определите природу металла.

4. Определите максимальную погрешность измерения концентрации карбонат-ионов с помощью карбонат-селективного электрода, если погрешность измерения его потенциала составляет $\pm 0,5 \text{ мВ}$. Оцените нижний предел определения концентрации карбонат-ионов данным электродом в условиях, когда концентрация мешающих нитрат-ионов равна 10^{-1} M .

Коэффициент селективности $K_{\text{CO}_3\text{-NO}_3}$ определяли методом раздельных растворов: разность E между чистыми растворами карбоната натрия и нитрата натрия (оба раствора имели концентрацию 10^{-2} M) составила $147,5 \text{ мВ}$.

5. В гальваническом элементе в термодинамически обратимых условиях, протекает реакция:

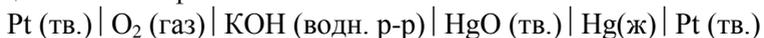


Известно, что энтальпия этой реакции равна $-176,15 \text{ кДж/моль}$; температурный коэффициент ЭДС составляет $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$. Составьте электрохимическую цепь для этого элемента, рассчитайте ЭДС при 25°C , а также величины изменения энтропии и термодинамического потенциала Гиббса. Как будет изменяться температура элемента в условиях его теплоизоляции?

6. Определите равновесный потенциал медного электрода в водном растворе фоновом 1,1 электролита с концентрацией 10^{-2} M при 25°C в шкале стандартного водородного электрода. Концентрация Cu^{2+} равна $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,345 \text{ В}$.

Контрольная работа № 1 - 2

1. Получите выражение для потенциала ячейки, исходя из рассмотрения равновесий потенциалопределяющих частиц на границах контакта фаз:



Растворимостью оксида ртути в растворе можно пренебречь. Запишите катодную, анодную и суммарную реакции.

2. Тепловой эффект реакции $\text{Pb} + 2 \text{AgCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2 \text{Ag}$ равен 105,1 кДж/моль. ЭДС элемента, работающего за счёт этой реакции при 298 К, равна 0,4901 В. Вычислите ЭДС элемента при 308 К, а также изменение энтропии реакции. Что происходит с таким элементом при работе в адиабатических условиях?

3. Электрическая подвижность иона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ в метилацетате при температуре 25 °С равна $6,37 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с. Вычислить предельную молярную электропроводность, коэффициент диффузии и стоксовский радиус этого иона при бесконечном разбавлении в диметилсульфоксиде. Вязкости метилацетата и диметилсульфоксида равны $3,43 \cdot 10^{-3}$ и $19,9 \cdot 10^{-3}$ Пз соответственно.

4. Рассчитайте коэффициент селективности натрий-селективного электрода к ионам кальция, $K_{\text{Na-Ca}}$, а также предельную относительную погрешность его определения для следующих экспериментальных условий: потенциал электрода в $1,00 \cdot 10^{-3}$ М растворе NaCl $E_1 = 121,5 \pm 0,5$ мВ (относительно хлор-серебряного электрода); потенциал в этом же растворе, но с добавкой CaCl₂, концентрация которой составила $1,00 \cdot 10^{-3}$ М, $E_2 = 141,5 \pm 0,5$ мВ. Учесть, что погрешность задания концентраций составила $\pm 1,0$ %. Принять коэффициенты активности равными 1. Тангенс угла наклона электродной функции имеет теоретическое значение для 25 °С.

5. Измерения константы диссоциации K_d слабой кислоты НХ проводили при 25 °С методом кондуктометрии в ячейке, постоянная которой была определена по следующим данным: проводимость (L) в растворе 0,005 М KCl составила $2,86 \cdot 10^{-4}$ См; молярная электропроводность этого же раствора равна $\Lambda = 0,01431$ См·м²·моль⁻¹. В растворе 0,01 М НХ $L = 4,07 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹. Определите K_d , если величина предельной молярной электропроводности этой

кислоты составила $0,04217 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Электропроводностью самой воды пренебречь.

Контрольная работа КР-1 - 3

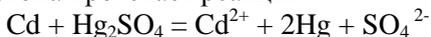
1. Числа переноса анионов t_- в 0,1 М растворах NaCl, KCl, NaBr при 18°C соответственно равны 0,603; 0,500 и 0,605. Определить числа переноса $t(\text{K}^+)$ и $t(\text{Br}^-)$ в 0,1 М KBr при той же температуре (взаимодействием между ионами пренебречь).

2. Стандартные ЭДС гальванических элементов Pt | H₂ | H₂O | O₂ | Pt и Pt | H₂ | KOH | Ag₂O | Ag | Pt равны 1,229 и 1,180 В соответственно. Вычислить стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции $4 \text{ Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O}$.

3. Методом добавок определяли содержание потенциалопределяющих ионов в пробе раствора с помощью хлорид-селективного электрода в гальваническом элементе с элиминированным диффузионным потенциалом. Процедура включала сначала измерение ЭДС в исходном растворе, затем в растворе с добавкой потенциалопределяющего иона. При этом зафиксировали уменьшение ЭДС элемента на 40 мВ после добавки к 20 мл исходного раствора 5 мл раствора NaCl концентрации $2,00\cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитать концентрацию хлорид-ионов в исходном растворе. Принять коэффициенты активности равными 1. Можно ли методом добавок определить концентрацию в растворе ионов, мешающих определению хлоридов и имеющих с ними одноименный заряд. Ответ поясните.

4. Для элемента $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (C=0,005 \text{ моль/л}) || \text{ZnSO}_4 (C=0,05 \text{ моль/л}) | \text{Zn}$ напишите уравнения катодного и анодного процессов, суммарную реакцию. Вычислите γ_{\pm} в концентрированном растворе, если в разбавленном растворе $\gamma_{\pm} = 0,477$ и $E = 0,0185 \text{ В}$ при 298 К.

5. В элементе Вестона протекает реакция



Составьте электрохимическую цепь для этого элемента, рассчитайте ЭДС при 298 К и температурный коэффициент ЭДС, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны соответственно $-198,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $-7,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Что происходит с таким элементом при работе в адиабатических условиях (нагревается, охлаждается)?

6. Два раствора одинакового объема разделены мембраной, проницаемой для ионов калия и брома и непроницаемой для крупных ионов R^{2-} .



Между растворами устанавливается равновесие. Используя выражения для *электрохимических потенциалов* ионов, выведите уравнение для мембранного потенциала Доннана ϕ как функции исходного состава растворов: в растворе (2) - KBr (C_2) и в растворе (1) – K_2R (C_1). Коэффициенты активности примите равными 1. Разностью осмотических давлений растворителя по обе стороны мембраны пренебречь.

Контрольная работа КР-1 – 3

1. Удельная электропроводность 0,135 М раствора пропионовой кислоты (НР) при 18⁰С равна $4.79 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Вычислить рН и константу электролитической диссоциации пропионовой кислоты, если $\lambda_0(P^-) = 37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\lambda_0(H^+) = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

2. Рассчитайте диффузионный потенциал, который возникает в трехфазной системе $\text{NaCl} (1\text{M}) \mid \text{NaOH} (0,01\text{M}) \mid \text{NaCl} (1\text{M})$, в которой водные растворы отделены друг от друга пористыми диафрагмами для предотвращения перемешивания растворов. Оцените сопротивление раствора NaOH, если конфигурация электролитического моста, его включающего, имеет форму цилиндра с площадью контакта $0,25 \text{ см}^2$ и длиной 5 см. Предельные эквивалентные электропроводности ионов натрия, калия, хлорида и гидроксила соответственно равны 50,1; 73,5; 76,3 и $197,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

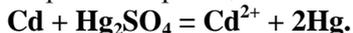
3. Вывести зависимость ЭДС гальванического элемента $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} \parallel \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \mid \text{Cu} \mid \text{Pt}$ от состава его фаз. Рассчитать ЭДС элемента для 25⁰ С в случае, если для раствора HCl рН = 2, а концентрация $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ соответствует насыщенному раствору в воде и равна $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ В}$.

4. Определите коэффициент селективности литий-селективного электрода к ионам кальция по методу отдельных растворов.

Известно, что потенциал этого электрода в 0,01М растворе хлорида лития составляет 150 мВ относительно хлорид-серебряного электрода сравнения, а в 0,01 М растворе хлорида кальция потенциал становится равным 180 мВ относительно того же электрода сравнения. Примите коэффициенты активности равными 1, а тангенс угла наклона электродной функции - теоретическим для 25 °С.

5. Два раствора нитрата лития одинаковой концентрации C , одинаковых по объему, разделены мембраной, проницаемой для ионов лития и нитрата и непроницаемой для крупных анионов A^- . В левый раствор добавили твёрдую соль Li_2A до той же расчётной концентрации C и перемешивали растворы до установления равновесия. Полагая, что объемы растворов остаются неизменными, рассчитайте мембранный потенциал, а также состав растворов после установления равновесия. Разностью осмотических давлений растворов пренебречь.

6. В элементе Вестона протекает реакция

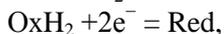
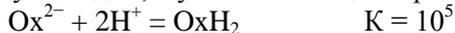


Рассчитать ЭДС этого элемента при 298 К и температурный коэффициент ЭДС, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны соответственно $-198,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и

$-7,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Что происходит с таким элементом при работе в адиабатических условиях?

Контрольная работа КР-2 - 1

1. Выведите уравнение полярографической волны для процесса, включающего равновесную химическую и обратимую электрохимическую стадии, в условиях стационарной диффузии:



и рассчитайте потенциал полуволны, если формальный потенциал равен $-0,5 \text{ В}$, начальная концентрация окисленной формы равна $0,01 \text{ М}$, а $pH = 4$. Продукт Red в начальный момент отсутствует. Коэффициенты массопереноса всех форм одинаковы.

2. Платиновый электрод поместили в раствор объемом 100 мл , содержащий Ox_1/Red_1 . Концентрация Ox_1 равна 1 мМ , концентрация Red_1 равна 10 мМ , $n_1=2$. Равновесный потенциал Pt-электрода в

первом растворе составляет +0,75В. Второй платиновый электрод поместили в раствор, содержащий Ox_2/Red_2 , объемом 200 мл. Концентрации всех форм этой пары одинаковы и равны 10 мМ, $n_2=1$. Равновесный потенциал Pt-электрода во втором растворе +0,35 В. Потенциалы измерены относительно одного и того же электрода сравнения. Затем растворы слили и тщательно перемешали. Чему будет равен потенциал индикаторного Pt-электрода в этом растворе? Известно, что обе редокс-пары характеризуются замедленной стадией разряда, $k_1^o=3 \cdot 10^{-4}$ см/сек; $k_2^o=8 \cdot 10^{-5}$ см/сек; $\alpha =0,5$. Компоненты редокс-пар не взаимодействуют между собой в растворе.

3. Стационарная поляризационная кривая восстановления Me^{2+} на электроде из того же металла описывается уравнением:

$$E (В) = -0,40 + 0,03 \lg (i_d - i)$$

Предельная плотность тока в изученных условиях равна 60,3 мкА/см². Коэффициент массопереноса 10^{-3} см/с. Определите природу перенапряжения при $E = -0,32$ В. Рассчитайте концентрацию Me^{2+} в объеме и оцените его приповерхностную концентрацию. Специфическая адсорбция отсутствует. Чему равен E^o ?

4. Проводят определение бромид-ионов методом катодной инверсионной вольтамперометрии на серебряном электроде. Время накопления задано равным 100 с, высота катодного пика при электровосстановлении образовавшегося $AgBr$ составляет 100 мкА, а полуширина пика равна 100 мВ при скорости развёртки потенциала 1 В/с. Рассчитайте начальную концентрацию бромид-ионов в растворе в предположении, что пик имеет форму треугольника, а определяемая концентрация за время накопления изменяется незначительно. Площадь электрода 0,1 см², коэффициент массопереноса равен 0,01 см/с.

5. Проводили определение меди в латуни, после растворения навески сплава в кислоте, методом кулонометрии при постоянном потенциале, соответствующем выделению меди в форме металла. Начальный ток составил 200 мА, через 30 минут электролиза ток снизился до 50 мА. Определите содержание меди в латуни, если навеска сплава составила 100 мг. В раствор дополнительно введена индикаторная цепь, включающая медный и хлорсеребряный электроды. Насколько изменится за время электролиза потенциал

медного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения?

Контрольная работа КР-2 - 2

1. Выведите уравнение *полярографической волны* для обратимой электродной реакции $X - 2e = 2Y + 2H^+$, протекающей в буферном растворе на ртутном капельном электроде. В растворе присутствуют как X, так и Y. Определите зависимость потенциала полуволны $E_{1/2}$ от pH. Чему равен потенциал электрода, если измеряемый ток $I=0$?

2. Методом вольтамперометрии на Pt-микроэлектроде в условиях стационарной диффузии изучали окислительно-восстановительные превращения обратимой Ox/Red пары, концентрации Ox и Red которых в растворе равнялись 2мМ. В 1М фоновом электролите было найдено, что при перенапряжении 0,2 В плотность тока $i = -2 \text{ mA/cm}^2$. При этом $\partial \ln i / \partial \eta = 15,6$, $\partial \ln i_0 / \partial \ln C_{\text{red}} = 0,6$. Определите α , n , i_0 , k^0 . Как и почему изменится величина измеряемого тока (уменьшится, увеличится), если данный процесс проводить в 0,001 М электролите?

3. При каком потенциале и сколько времени следует проводить электровыделение ионов металла M^{z+} на электроде из этого же металла с погрешностью не более 5%, если стационарная обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:

$$E = -0,63 + 0,029 \lg (0,039 - I),$$

где ток измерен в амперах, а потенциал - в вольтах. Исходная концентрация M^{z+} составляет $1 \cdot 10^{-3}$ М, объем раствора 0,02 л. Условия электровыделения изменили и стали проводить процесс в электролите в присутствии 0,1 М лиганда, образующего с металлом комплекс состава $M(L)_2$ с константой устойчивости $\beta=10^{16}$. Как изменится при этом потенциал электровыделения?

4. Сформулируйте критерий обратимости электрохимического процесса, исследуемого с помощью вращающегося дискового электрода. В эксперименте было обнаружено, что плотность тока восстановления перекиси водорода (концентрация H_2O_2 1 мМ) в щелочных растворах при pH=13,7 составляет 42 mA/cm^2 при скорости вращения электрода $\omega=185$ об/мин (19,4 рад/сек) и 54 mA/cm^2 при $\omega=300$ об/мин, причем в координатах Левича-

Коутецкого прямая проходит через начало координат. Определите природу измеряемого тока. Известно, что $pK_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,5$, вязкость $\nu = 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$, коэффициент диффузии $D(\text{HO}_2^-) = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Контрольная работа КР-2 - 3

1. Выведите уравнение катодно-анодной полярограммы для обратимой пары, у которой окисленная и восстановленная формы связаны уравнением $2\text{Ox} + 2e = 3\text{Red}$, и рассчитайте равновесный потенциал и потенциал полуволны, если формальный потенциал равен $-0,5 \text{ В}$, предельный диффузионный катодный и анодный токи равны соответственно $0,2$ и $0,1 \text{ мА}/\text{см}^2$. Коэффициенты диффузии всех форм одинаковы и равны $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Время жизни капли 2 сек .

2. Полярографическая волна восстановления Me^{2+} до амальгамы описывается уравнением:

$$E(\text{В}) = -0,60 + 0,06 \lg [i_d - i/i]$$

Предельная плотность тока в изученных условиях равна $80,2 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Коэффициент диффузии $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, время жизни капли 1 с . Определите природу перенапряжения при $E = -0,50 \text{ В}$. Рассчитайте концентрацию Me^{2+} в объеме раствора и оцените концентрацию Me^{2+} на внешней плоскости Гельмгольца. Специфическая адсорбция отсутствует.

3. На поверхности электрода площадью 15 см^2 осаждают металл M^{2+} в виде пленки толщиной $0,3 \text{ мкм}$ из раствора объемом $20,0 \text{ мл}$. Плотность металла в пленке $9,0 \text{ г}/\text{см}^3$. Коэффициент массопереноса иона металла в растворе $0,01 \text{ см}/\text{с}$. Из эксперимента известно, что для осаждения $0,2 \text{ г}$ этого металла требуется 650 Кулон электричества. Определите начальную концентрацию металла в растворе для того, чтобы такая металлическая пленка образовалась не более чем за 10 мин электролиза в гальваностатических условиях.

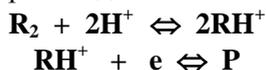
4. Методом амперометрического титрования проводят определение концентрации алюминия(III) и железа(III) в растворе титрованием фторидом натрия. Какова будет форма кривой амперометрического титрования и почему, если электроактивным является железо(III). Константа устойчивости фторокомплекса алюминия (AlF_6^{3-}) равна $\beta = 10^{19}$, константа устойчивости фторокомплекса железа (FeF_3) - $\beta = 10^3$.

5. Проводят определение серебра в растворе методом анодной инверсионной вольтамперометрии на углеродном электроде. Время накопления задано равным 120 с, высота катодного пика при электровосстановлении $\text{Ag}^+\text{Вг}$ составляет 80 мкА, а полуширина пика – 80 мВ при скорости развёртки потенциала 1 В/с. Рассчитайте начальную концентрацию серебра в растворе в предположении, что пик имеет форму треугольника, а определяемая концентрация за время накопления изменяется незначительно. Площадь электрода $0,1 \text{ см}^2$, коэффициент массопереноса $0,01 \text{ см/с}$.

Контрольная работа КР-2 - 4

1. Электрохимические превращение метгемоглобина на SnO_2 -электроде обусловлено процессом окисления иона железа в его активном центре: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$. Этот процесс протекает необратимо в 1M KNO_3 с константой скорости $5,2 \cdot 10^{-8} \text{ см/сек}$ и коэффициентом переноса $\alpha=0,29$. Адсорбция триэтиламмониевого иона на электроде увеличивает константу скорости в 3 раза. Как изменится при этом потенциал на внешней плоскости Гельмгольца? Заряд белка в этих условиях равен -2 .

2. Выведите уравнение полярграфической волны для восстановления органического соединения R_2 в водных буферных растворах, если процесс происходит в соответствии со схемой:



и известно, что электродная реакция обратима, а химическая – равновесна $K=10^{-4}$. Концентрация P в начальный момент времени в объеме раствора равна 0. Как потенциал полуволны зависит от pH?

3. Имеется два раствора, объемы которых одинаковы и равны 100 мл. Равновесный потенциал Pt-электрода в первом растворе составляет $+0,45\text{В}$, во втором – $+0,25\text{В}$. Известно, что первый раствор содержит Ox_1 и Red_1 , а второй – Ox_2 и Red_2 , причем концентрации всех форм одинаковы и равны $1 \cdot 10^{-3}\text{М}$. Чему будет равен потенциал индикаторного Pt-электрода, если растворы смешать? Известно, что обе редокс-пары характеризуются замедленной стадией разряда, $k_1^0=5 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$; $k_2^0=2 \cdot 10^{-5} \text{ см/сек}$; $\alpha_1=\alpha_2=0,5$; $n_1=1$; $n_2=2$; компоненты редокс-пар не взаимодействуют между собой в растворе.

4. При каком потенциале и сколько времени следует проводить кулонометрическое определение с погрешностью 5% ионов металла M^{z+} на электроде из M , если *стационарная* обратимая вольтамперная кривая, зарегистрированная на этом электроде в начальный момент времени, описывается уравнением:

$$E = -0,626 + 0,029 \lg(0,039 - I),$$

где ток измерен в амперах, а потенциал – в вольтах. Исходная концентрация M^{z+} составляет 0,01M, объем раствора 0,02 л.

5. Электродный процесс $E_r C_i$:



осложненный гомогенной химической реакцией, изучают методом циклической вольтамперометрии. Какова будет форма вольтамперной кривой и почему? Как она будет зависеть от скорости разветки потенциала?

3. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

3.2. Темы рефератов (курсовых работ).

Учебным планом не предусмотрены.

3.3. Образцы вопросов для подготовки к экзамену

1. Вычислите константу ионизации уксусной кислоты из данных по молярным электропроводностям растворов, измеренным при 18 °C:

$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
$\Lambda, \frac{\text{см} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$	0,0107	0,0080	0,0057	0,0041	0,0020

Предельные электропроводности ионов равны

$$\lambda_+^0 = 0,0315; \lambda_-^0 = 0,0034 \frac{\text{см} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

2. Два раствора, из которых один содержит электролит RCl_3 в

концентрации C_1 , а второй – $NaCl$ в концентрации C_2 , разделены мембраной, полностью проницаемой для ионов натрия и хлора и непроницаемой для крупных ионов R^{3+} . Между растворами устанавливается равновесие. Используя выражения для электрохимических потенциалов ионов, выведите уравнение для потенциала Доннана как функции состава растворов. Коэффициенты активности равны 1.

3. ЭДС концентрационной ячейки с ртутными электродами (Hg^0), помещенными в растворы перхлората ртути $Hg(I)$ в $0,02 M HClO_4$ в концентрациях $5 \cdot 10^{-4} M$ и $1 \cdot 10^{-3} M$, составляет $8,9 mV$ при $25^\circ C$. Описывается ли работа этого элемента уравнением Нерста? Напишите уравнение суммарной реакции.

4. Измерены потенциометрические коэффициенты селективности ион-селективных электродов, обратимых к катионам четвертичного аммония, в ряду RBu_3N^+ , где $R = H, Me, Et, , Am$. Результаты определений представлены в виде матрицы коэффициентов селективности размерностью $[6 \times 6]$. Восстановите полученную матрицу коэффициентов селективности из данных ее первой строки: $[1,0; 1,6; 2,6; 8,5; 22; 41]$. Учтите, что селективность ИСЭ обусловлена независимым распределением потенциалопределяющих ионов между водной фазой электролита и органической фазой мембраны электрода.

5. Гальванический элемент составлен из 2-х электродов: *иод-серебряного*, помещенного в раствор $0,1 M HI$, и *водородного*, опущенного в $0,01 M$ раствор кислоты HX . Разность равновесных потенциалов между этими электродами $|\Delta E|$ составила $0,117 V$. Рассчитайте константу диссоциации K_a кислоты HX , если известны только значения E° для серебряного электрода, равное $0,799$, и величина $PR_{AgI} = 1,1 \cdot 10^{-16}$.

6. В топливном элементе на основе *щелочного электролита* происходит окисление гидразина кислородом воздуха. Напишите полуреакции на электродах и суммарную токообразующую реакцию. Рассчитайте ЭДС, если $\Delta G^\circ = -447,8 kJ/mol$ топлива.

7. Молекула кислотно-основного индикатора может образовывать формы A^- и HA . При $pH = 1,00, 6,00$ и $10,00$ величины оптических плотностей составили $0,100, 0,600$ и $0,800$, соответственно ($C_A = 1,00 \cdot 10^{-5} M, l = 1 cm$). Абсолютная погрешность

измерения оптической плотности во всех случаях равна 0.005. Из этих данных рассчитайте константу протонирования A^- и оцените погрешность полученной величины.

8. В спектре раствора, содержащего CuL_4^{2+} (L - амин, слабое основание) присутствуют две полосы: $\epsilon_{310} = 1.02 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\epsilon_{750} = 10.2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. При добавлении к этому раствору сильной кислоты ($HClO_4$) интенсивная полоса исчезла, а малоинтенсивная несколько изменила свое положение и интенсивность. Объясните наблюдаемые эффекты и укажите вероятные типы переходов.

9. Укажите качественно взаимное расположение по шкале длин волн полос переноса заряда для комплексов FeL^{2+} , где $L = Cl^-, Br^-, SCN^-, SO_4^{2-}$.

10. Как связаны измеряемое свойство и концентрация элемента в растворе в ААС и АЭС?

Экзаменационная работа 1

1. Составьте гальванический элемент так, чтобы из результата единственного измерения его ЭДС с его использованием можно было определить ПР сульфида свинца. Запишите электродные и суммарную реакции, а также уравнение для расчета произведения растворимости PbS .

2. При помощи сульфат-селективного электрода достоверно определяют концентрацию сульфат-ионов в диапазоне $0,1—10^{-4} \text{ M}$ в присутствии хлорид-ионов. Потенциометрический коэффициент селективности равен $5,0 \cdot 10^{-2}$. При какой концентрации хлорид-ионов погрешность определения сульфат-ионов превышает 10%, что делает невозможным аналитическое определение сульфат-ионов при помощи данного электрода? Считать коэффициенты активности равными 1.

3. Низкотемпературный топливный элемент на основе протон-проводящего полимерного электролита работает на этаноле. Запишите суммарную, анодную и катодную реакции. Оцените константу равновесия токообразующей реакции, если расчетная величина стандартной ЭДС такого топливного элемента составляет 0,60В.

4. ЭДС элемента $Pt | H_2 | HBr | AgBr | Ag$ в широком интервале температур описывается уравнением $E^0(B) = 0,071 - 4,99 \cdot 10^{-4} (T-298) - 3,45 \cdot 10^{-6} (T-298)^2$. Запишите токообразующую реакцию,

протекающую в элементе, и рассчитайте ΔG° , ΔH° и ΔS° для 25°C . Как изменится температура элемента, если он будет работать в адиабатических условиях?

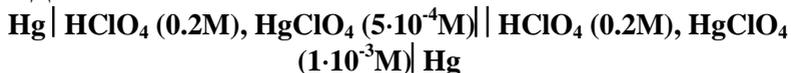
5. Стационарный потенциал Pt-электрода в растворе, содержащем две редокс пары Ox_1/Red_1 ($E^{\circ}=+0,40\text{ В}$) и Ox_2/Red_2 ($E^{\circ}=+0,16\text{ В}$), равен $+0,34\text{ В}$. Известно, что обе редокс пары характеризуются замедленной стадией разряда-ионизации, причем для первой пары $k_1^{\circ}=5\cdot 10^{-4}\text{ см/сек}$. Объемные концентрации $C_{\text{Ox}_1}=C_{\text{Red}_1}=4\text{ мМ}$, $C_{\text{Ox}_2}=C_{\text{Red}_2}=2\text{ мМ}$. Компоненты редокс пар не взаимодействуют между собой в растворе. В качестве фонового электролита используется 1 М KNO_3 . Рассчитайте k_2° для второй редокс пары. $\alpha_1=\alpha_2=0,5$; $n_1=n_2=2$.

6. В гальваностатических условиях проводят электролиз кислого водного раствора, в котором находятся ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в одинаковых концентрациях, причем устанавливают ток, равный предельному. Сначала проводят электролиз на глубину полупревращения, когда половина ионов Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Это время обозначают $t_{1/2}$. Затем направление тока меняют и продолжают электролиз в тех же условиях до тех пор, пока концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} снова не станут равными. Сколько относительного времени (в $t_{1/2}$) потребуется для возвращения системы в первоначальное состояние?

Экзаменационная работа 2

1. Измерения константы диссоциации K_d слабой кислоты HX проводили при 25°C методом кондуктометрии в ячейке, постоянная которой была определена по следующим данным: проводимость в растворе $0,005\text{ М KCl}$ $S=2,86\cdot 10^{-4}\text{ См}$; молярная электропроводность этого же раствора равна $\Lambda=0,01431\text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. В растворе $0,01\text{ М HX}$ $S=4,07\cdot 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}$. Определите K_d , если величина предельной молярной электропроводности этой кислоты составила $0,04217\text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Электропроводностью самой воды пренебречь.

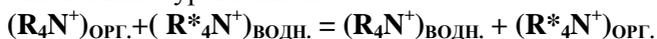
2. ЭДС гальванического элемента:



составляет $8,9\text{ мВ}$ при 25°C в случае, если два раствора разделены электролитическим ключом. При каких условиях работа этого элемента описывается уравнением Нернста? Напишите полуреакции

на электродах. Оцените величину диффузионного потенциала, если два раствора будут разделены диафрагмой.

3. Селективность ионоселективного электрода (ИСЭ) с жидкостной мембраной на основе раствора катионообменника $R_4N^+BPh_4^-$ в нитробензоле определяется равновесием реакции обмена основного R_4N^+ и мешающего R'_4N^+ ионов (где R и R' – алкильные радикалы) между водным раствором и органической фазой в соответствии с уравнением:



Известно, что различие в одну CH_2 -группу между основным и мешающим ионом составляет эффект в величине свободной энергии данной реакции -2870 кДж/моль для 298 К. Постройте матрицу коэффициентов селективности данного электрода размером 4×4 для ряда потенциалопределяющих ионов RBu_3N^+ , где R = Bu, Pent, Hex, Hept (Bu – бутильный радикал и т.д.), считая вклад данного эффекта постоянным в ряду.

4. Для обратимой редокс пары получена катодно-анодная полярограмма, описываемая уравнением:

$$E = -0,32 + 0,059 \lg(0,18 - i) - 0,019 \lg(i - 0,15), \text{ где } i \text{ в } \text{mA/cm}^2.$$

Запишите уравнение электродной реакции. Определите формальный потенциал данной редокс пары и рассчитайте концентрации окисленной и восстановленной форм. Коэффициенты диффузии всех форм одинаковы и равны $2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{сек}$. Время жизни капли 2 сек.

5. Определить гетерогенную константу (k_0) переноса электрона для процесса двухэлектронного восстановления вещества X^{3+} в 1 М KNO_3 , если в области малых перенапряжений наклон прямой $i - \eta$ составляет $-2,5 \cdot 10^{-4} \text{A/cm}^2 \cdot \text{В}$. Концентрации окисленной и восстановленной форм электроактивного вещества в растворе одинаковы и равны 1,0 мМ. Как изменится (увеличится, уменьшится) константа k_0 в 0,01 М KNO_3 ?

6. Титановую пластинку площадью 20cm^2 покрывают электролитически пленкой металлической меди толщиной 2 мкм. В растворе какой концентрации соли меди (II) следует проводить электролиз, чтобы в течение всех 20 минут процесса режим оставался гальваностатическим? Объем раствора, в котором идет электролиз, принять равным 1dm^3 . Считать плотность металла в пленке равной плотности чистого металла $8,96 \text{г/см}^3$. Коэффициент

массопереноса ионов меди равен 0,1 см/сек.

Экзаменационная работа 3

1. Внутриклеточный переносчик электронов представляет двухэлектронную окислительно-восстановительную систему с формальным потенциалом $E^{O'} = 0,6$ В при pH 6. Известно, что стандартный электродный потенциал восстановления кислорода до воды $E^O = 1,23$ В. Рассчитайте давление кислорода, необходимое для поддержания переносчика электронов в окисленной форме на 95%.

2. Предложите гальванический элемент для определения константы ионизации муравьиной кислоты. Запишите суммарную, анодную, катодную реакции гальванического элемента.

3. Оцените погрешность определения ионов Ca^{2+} в растворе с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ М с помощью кальций-селективного электрода при одновременном присутствии в растворе ионов натрия и магния. Концентрации мешающих ионов составляют 0,10 М для Na^+ и $5,0 \cdot 10^{-4}$ М для Mg^{2+} . Потенциометрические коэффициенты селективности равны $1,0 \cdot 10^{-2}$ для ионов натрия и 0,1 для ионов магния. Взаимным влиянием мешающих ионов пренебречь. Коэффициенты активности в данных условиях равны 1.

4. Для обратимой ред-окс-пары получена катодно-анодная полярограмма, описываемая уравнением: $E = -0,5 + 0,118 \lg(0,15 - i) - 0,059 \lg(i - 0,20)$, где i – измерен в mA/cm^2 . Запишите уравнение электродной реакции и определите формальный потенциал ред-окс пары и их концентрации. Известно, что коэффициенты диффузии всех форм одинаковы и равны $2 \cdot 10^{-5} cm^2/s$, $t_{кап.} = 2$ с.

5. Определите стационарный потенциал платинового электрода в смеси сразу после сливания и размешивания двух растворов, один из которых содержит пару Ox_1/Red_1 ($E^{O'} = -0,40$ В), а второй - Ox_2/Red_2 ($E^{O'} = -0,10$ В), и фонового электролита KNO_3 . Обе редокс-пары характеризуются замедленной стадией разряда $k_1^o = 1 \cdot 10^{-5} cm/s$; $k_2^o = 1 \cdot 10^{-4} cm/s$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $n_1 = n_2 = 2$. В приготовленном растворе концентрации электроактивных форм составили - $C_{Ox_1} = C_{Ox_2} = 1$ mM; $C_{Red_1} = C_{Red_2} = 5$ mM. $C_{фона} = 1$ М. Компоненты редокс-пар не взаимодействуют друг с другом.

6. Электролиз раствора соли некоторого металла M^{z+} проводят в гальваностатических условиях при выходе по току 100 % и

потенциостатических условиях при потенциале, соответствующем диффузионному току. Определите отношение времен электролиза для случаев $z=1$ и $z=2$. В обоих случаях конечная и начальная концентрации отличаются в 50 раз.

Экзаменационная работа 4

1. Рассчитайте показания кондуктометра в Сименсах для насыщенного водного раствора AgIO_3 из представленных ниже данных: 1) $\text{PP}=3,0 \cdot 10^{-8}$ моль²/дм⁶; 2) молярные электропроводности Ag^+ и IO_3^- ионов соответственно равны 0,00410 и 0,00619 Ом⁻¹м²моль⁻¹; 3) показания кондуктометра в растворе $2,00 \cdot 10^{-4}$ М КСl с удельной электропроводностью 0,003006 Ом⁻¹м⁻¹ составляют 60,1 мСм; 4) удельная электропроводность дистиллированной воды, взятой для приготовления растворов, $-4,0 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹м⁻¹.

2. Составьте электрохимическую ячейку таким образом, чтобы из результата одного измерения можно было определить ПР сульфида свинца. Запишите электродные реакции и уравнение для расчета произведения растворимости PbS.

3. Оцените абсолютную величину погрешности определения концентрации ионов меди в растворе 0,005 М CuSO_4 с использованием Cu^{2+} -селективного электрода, если погрешность измерения ЭДС составила ± 1 мВ, крутизна градуировочной характеристики ИСЭ равна 0,025 В/рCu, $\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 1,0$.

4. Определить гетерогенную константу (k_0) скорости переноса электрона для процесса двухэлектронного восстановления вещества X^{-3} в 1 М KNO_3 , если в области малых перенапряжений наклон прямой $i - \eta$ составляет $-2,5 \cdot 10^{-4}$ А/см²·В. Концентрации окисленной и восстановленной формы электроактивного вещества в растворе одинаковы и равны 1,0 мМ. Как изменится (увеличится, уменьшится) константа k_0 при замене электролита на 0,01 М KNO_3 ?

5. Вывести выражение для обратимой полярографической волны восстановления $\text{Ox} + n e \rightleftharpoons \text{Red}$, если Red не растворим и образует пленку на ртути. Считать, что активность осажденного на ртуть компонента равна 1. Чему равен потенциал полуволны и от чего он будет зависеть?

6. Методом кулонометрии при постоянном потенциале на электроде из М выделяют M^{z+} из раствора $C_0(\text{M}^{z+}) = 0,224$ мМ.

Найдено, что в процессе электролиза ток меняется в соответствии с уравнением:

$$I \text{ (Ампер)} = 0,350 \exp (-0,15 \cdot t)$$

При каком потенциале и сколько времени следует проводить электролиз, чтобы погрешность выделения M^{z+} не превышала 0,5%? $E^0 = -0,25$ В. Объем раствора равен $0,05 \text{ дм}^3$.

Примерные темы курсовых работ

1. Определение химического состава $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
2. Определение элементов в костной ткани млекопитающих атомно-абсорбционным методом
3. Определение примесей в чистом индии АА методом с пламенной и электротермической атомизацией
4. Определение основного состава кристаллов тройных молибдатов атомно-абсорбционным методом
5. Атомно-абсорбционное определение содержания свинца в висмуте в процессе его очистки
6. Анализ сыворотки крови атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами
7. Аналитический контроль технологии электролитического извлечения индия из сплавов In-Sn-Pb
8. Характеризация обратно-мицеллярных растворов нитрата калия оптическими методами анализа.
9. Возможности метода двумерной ГХ на примере бензина А-92.
10. Оптимизация экстракционно-фотометрической методики определения сурьмы
11. Анализ образцов растений методом РФА-СИ
12. ИСП-АЭС анализ почечных камней.
13. АЭС анализ высокочистых висмута и оксида висмута
14. Определение отношения C_{13}/C_{14} в археологических образцах
15. Сравнение скоростных характеристик поликапиллярных колонок
16. Определение молекулярной массы органического вещества методом парофазной осмометрии
17. Микроопределение кислорода в органических соединениях

18. Изучение возможности масс-спектрального определения примесей в пленках нитрида кремния, нанесенных на кремниевую подложку
19. Разработка методики определения карбоновых кислот методом капиллярного электрофореза
20. Адаптация методики определения хлор- и бром иона потенциометрическим титрованием к анализу органических веществ
21. Количественное определение кислотных групп на поверхности окисленных углеродных нанотрубок

3.4. Список основной и дополнительной литературы

1. Савинова Е.Р., Коваленко Г.А., Венедиктов А.Б. Равновесные электрохимические системы. Сборник задач. Часть 1. Новосибирск, НГУ, 2000, 68 с.
2. Савинова Е.Р., Коваленко Г.А., Венедиктов А.Б. Неравновесные электрохимические системы. Сборник задач. Часть 2. Новосибирск, НГУ, 2001, 78 с.
3. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, Бином. 2003, 592 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001, 623 с.
5. Дамаскин Б.Б. / Электрохимия: Учебник для вузов - 2-е изд., испр. и перераб. / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. - М., Колосс, 2008, 672 с.
6. Байрамов В.М. Основы электрохимии. М., Издательский центр «Академия», 2005. 238 с.
7. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д., Физико-химические основы электрохимии, М.: Издательский дом «Интеллект», 2008, 424 с.
8. Н.А.Колпакова, Л.С.Анисимова, Н.П.Пикула, Л.Ф.Заичко, Я.А.Белихмаер, Сборник задач по электрохимии, М, 2005, Высшая

школа, 144 с.

9. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия, М. Техносфера, 2008, 360 с.

10. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикротодами. М.: Наука. 1994, 239 с.

11. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1987, 400 с.

12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа. 1983, 256 с.

13. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.; Мир, 1985, 428 с.

14. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.:Химия. 1980, 486 с.

15. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985, 387 с.

16. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.

17. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.

18. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.

19. Gosser D.K., Cyclic Voltammetry. VCH Publishers, New York, 1993.

20. Wang, Joseph, Analytical Electrochemistry, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., N-Y, 2001, 203 pp.

21. Турьян Я. И., Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М., Химия, 1989.

22. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1981.

23. Справочник по электрохимии/ Под. ред. А.М. Сухотина.-Л., Химия, 1981, 488 с.

24. Электроаналитические методы: теория и практика/ под ред. Ф. Шольца,: М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.- 326 с.

25. Хенце Г. , Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.- 284 с.

3.5. Литература по разделу «Оптические методы анализа»

1. Основы оптических методов анализа. Методическое пособие. Новосибирск, НГУ, 2006.

2. Кристиан Г. Аналитическая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. Т. 2.

3. Пентин Ю. А., Курамшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.

4. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006.

5. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т. М.: Мир, АСТ, 2004.

6. Основы аналитической химии: в / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2004, кн. 2.

7. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979, т.2.

8. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1980, т.2.

9. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1976, с. 67-110, 242-276.

10. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М.: Мир, 1967.

11. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978.

12. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: МГУ, 1977

Экзамен по курсу «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа» проводится в письменной форме и включает решение задач по электрохимии и оптике.

3.6. Программное и коммуникационное обеспечение.

Для демонстрации иллюстрационного материала используются возможности лицензионного программного обеспечения, например, Microsoft Office, CorelDraw или свободно распространяемого программного обеспечения, например, Open Office, LibreOffice и др. Обработка учебного и экспериментального материала ведётся с помощью лицензионного программного обеспечения Microsoft Excel, OriginLab Origin или свободно распространяемого программного обеспечения.

3.7. Методические рекомендации по организации изучения дисциплины

Рекомендуемый режим работы: лекционные занятия – 2 часа в неделю; семинарские занятия – 2 часа каждые две недели, самостоятельные занятия с литературой, выполнение расчётных заданий, подготовка к контрольным работам – 30 минут в неделю.

Система промежуточной аттестации: выставление оценок за расчётные задания и контрольные работы. Ведётся учет посещаемости лекционных и семинарских занятий в ходе семестра.

Итоговая оценка выставляется на основе суммы баллов,

полученной по системе ИКИ (Индивидуальный кумулятивный индекс). Для студентов, не набравших необходимого количества баллов, а также для студентов, желающих повысить итоговую оценку, организуется письменный экзамен, включающий решение задач.

ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ "ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА"

Целью практикума «Инструментальные методы анализа» является ознакомление студентов 3 курса с основными приемами работы в аналитической лаборатории с использованием следующих физико-химических методов: электрохимические методы анализа, оптические методы анализа, хроматографические методы анализа. Во время выполнения лабораторных работ студенты должны освоить работу на современном аналитическом оборудовании, которое чаще всего используется в российских и зарубежных лабораториях.

Перечень практических работ по оптическим методам анализа.

1. Фотометрическое определение железа с 2,2'- дипиридиллом

Контрольные вопросы

- Обосновать методику получения комплекса железа(II) с 2,2'-дипиридиллом: необходимость добавления указанных реактивов, выбор длины волны, кюветы, раствора сравнения.
- По полученным значениям оптической плотности градуировочных растворов рассчитать средний молярный коэффициент поглощения и его относительное стандартное отклонение, указать тип электронного перехода, ответственного за окраску комплекса железа(II) с 2,2'-дипиридиллом.

2. Фотометрическое определение железа с роданидом

Контрольные вопросы

- Обосновать методику получения роданидных комплексов железа(III): необходимость добавления указанных реактивов, выбор длины волны, кюветы, раствора сравнения.
- По полученным значениям оптической плотности градуировочных растворов рассчитать средний молярный коэффициент поглощения и его относительное стандартное отклонение, указать тип электронного перехода, обуславливающего окраску роданидных комплексов железа(III).

3. Фотометрическое определение формальдегида с ацетилацетоном

Контрольные вопросы

- а. Какая реакция используется в данной работе для получения соединения, поглощающего в видимой области спектра? Напишите уравнение реакции, укажите условия ее проведения.
- б. Какие факторы влияют на протекание реакции формальдегида с ацетилацетоном?
- с. Рассчитайте по градуировочной кривой средний молярный коэффициент поглощения 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидина и укажите тип оптического перехода, приводящего к поглощению света в видимой области спектра?

4. Фотометрическое определение титана

Контрольные вопросы

- Какой способ разложения титановых минералов используется в данной работе? Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения.
- В виде какого соединения определяют титан в данной работе? Напишите уравнение реакции, укажите условия ее проведения. Какие ионы мешают количественному протеканию этой реакции? Как устраняют мешающее влияние этих ионов?

- Известно, что титановые минералы количественно разлагаются плавиковой кислотой. Можно ли использовать этот метод перевода титана в раствор в данной работе?

- Обоснуйте выбор условий фотометрического эксперимента по определению титана (длина волны, длина кюветы). Выполняется ли закон Бугера-Ламберта-Бера в Вашей калибровочной серии?

- Сколько пероксида водорода нужно взять для количественного превращения сульфата титанила в пероксидисульфотитановую кислоту в Ваших градуировочных растворах?

- Укажите природу оптического перехода, обуславливающего окраску пероксидисульфотитановой кислоты.

5. Фотометрическое определение кремния

Контрольные вопросы

- Как переводят кремний, содержащийся в стали, в раствор?
- В виде какого соединения определяют кремний в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения. Какие ионы мешают количественному определению?

- Как и почему в ходе подготовки пробы влияет рН раствора?
- Зачем при подготовке пробы используют сульфат меди(II)?
- Почему при подготовке пробы большое значение имеет соблюдение интервалов времени и поддержание температуры?

- Чем различаются желтые и синие гетерополикомплексы?
- Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения и укажите тип оптического перехода, ответственного за окраску синих гетерополикомплексов.

6. Фотометрический метод определения никеля в сталях (дифференциальный и недифференциальный варианты)

Контрольные вопросы

- В виде какого соединения определяют никель в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

- Как и почему влияет рН раствора на результаты определения никеля?
- В чем состоит мешающее действие хрома и как оно учитывается?
- В чем состоит мешающее влияние железа и как оно устраняется в данной работе?
- Какова природа оптического перехода комплекса диметилглиоксимата никеля(IV) в видимой области спектра? Рассчитайте для него по градуировочной кривой средний молярный коэффициент поглощения.
- В чем состоит сущность дифференциального метода анализа? Какие изменения нужно внести в методику, чтобы обойтись без дифференциального метода?

7. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при совместном присутствии

Контрольные вопросы

- Как перевести хром и марганец, содержащиеся в стали, в растворимые соединения? Можно ли для разложения стали в данной работе использовать соляную кислоту?
- В виде каких соединений определяют хром и марганец в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите и обоснуйте условия их проведения. Какие ионы мешают количественному определению и как устраняют их мешающее влияние?
- Какие процессы проходят в кислых разбавленных растворах хромовой кислоты? Какие ионы и почему присутствуют в растворе в условиях данной работы?
- Какую роль в данной работе выполняет нитрат серебра? В каком количестве его нужно вводить в раствор?
- Зачем при анализе сталей на содержание хрома и марганца вводят фосфорную кислоту?
- Какой метод используется в данной работе для расчета содержания хрома и марганца в стали?
- Почему при определении коэффициентов экстинкции стандартные растворы фотометрируют относительно воды, а

измерение оптической плотности окисленных растворов стали проводят относительно неокисленных проб?

- Какова природа электронных переходов, ответственная за окраску марганцевой и хромовой кислот в видимой области?

8. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы

Контрольные вопросы

- Когда и зачем используют экстракцию в анализе?
- Какая аналитическая реакция лежит в основе определения сурьмы в данной работе?
- Почему и как влияет рН раствора при подготовке пробы?
- Обоснуйте все реакции, проводимые для подготовки проб.
- По градуировочной кривой рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения и укажите тип оптического перехода, обуславливающего окраску ионного ассоциата бриллиантового зеленого с гексахлоридом сурьмы(V).

9. Экстракционно-флуориметрическое определение алюминия

Контрольные вопросы

- Метод измерения интенсивности люминесценции. Квантовые выходы, основные закономерности.
- Количественная взаимосвязь интенсивности флуоресценции и концентрации компонента. Необходимые условия ее выполнения.
- Определение алюминия. Основные реакции. Обосновать условия. Какие ионы мешают определению?
- Для изучения основных закономерностей люминесценции постройте на одном графике нормированные на единицу спектры поглощения и флуоресценции оксихинолята алюминия от волнового числа ν , см^{-1} .

10. Атомно-абсорбционный анализ минеральной и водопроводной воды

Перечень практических работ по электрохимическим методам анализа.

Потенциометрические методы анализа

1. Потенциометрическое определение марганца в сталях

Контрольные вопросы

- Природа возникновения потенциала на поверхности индикаторного электрода. Величина равновесного потенциала, уравнение Нернста. Стандартный и формальный равновесный потенциалы.

- Требования к материалу индикаторного электрода, используемого при окислительно-восстановительном титровании. Чем определяется значение равновесного потенциала на электроде (материалом электрода, окислительно-восстановительными свойствами среды, другое)?

- Какой электрод можно взять вместо платинового?
- Каким реактивом можно заменить пирофосфат?
- Как определить (рассчитать, измерить) потенциал в точке эквивалентности?

- Зачем добавляют мочевины в этой задаче?
- Какими критериями руководствуются при выборе титранта в методах окислительно-восстановительного титрования? Предложите другой титрант для титрования марганца.

- Какие ионы мешают определению марганца потенциометрическим методом?

- Почему титрование проводят в нейтральной среде? Возможно ли провести данное титрование в кислой (щелочной) среде?

- Как пойдет титрование Mn^{2+} без комплексообразования?

2. Потенциометрическое определение хлорид-, бромид- и иодид-ионов в смеси

Контрольные вопросы.

- Природа возникновения потенциала на поверхности индикаторного электрода. Величина равновесного потенциала, уравнение Нернста. Стандартный и формальный равновесный потенциалы.

- Электроды сравнения, основные характеристики.

- Возможно ли при потенциометрическом титровании галогенид-ионов заменить серебряный электрод на хлорсеребряный? Если да, то как будет выглядеть кривая титрования?

- Типы жидкостных соединений (электролитический ключ), его применение, принцип подбора электролита для электролитического ключа и области применения.

- Какую роль играет нитрат бария в процессе титрования галогенид-ионов. Как будет выглядеть кривая титрования без добавления этого электролита? Чем можно заменить нитрат бария?

3. Потенциометрическое кислотно-основное титрование в неводных средах. Количественное определение диэтиламина.

Контрольные вопросы.

- Природа возникновения мембранного потенциала. Потенциал Доннана.

- Устройство мембранных электродов. Схема электрохимической ячейки с использованием мембранного индикаторного электрода.

- Стеклоанный электрод. Химия поверхности стеклянного электрода. Область достоверно измеряемых значений рН. Природа кислотной и щелочной ошибки.

- Электроды для измерения рН: стеклянный, водородный и хингидронный. Зависимость равновесного потенциала электрода от рН.

- Объясните необходимость калибровки стеклянного электрода перед измерениями.

- Каковы экспериментальные осложнения, связанные с низкой диэлектрической проницаемостью неводных растворителей в процессе кислотно-основного титрования?

- Какую роль играют этиленгликоль и изопропиловый спирт при титровании слабых органических оснований?

- Какой концентрации буферный раствор (0,1 М или 0,01 М) предпочтительно выбрать для калибровки электрода?

4. Определение нитрат-ионов в пищевых продуктах при помощи ион-селективного электрода

Контрольные вопросы.

- Природа возникновения мембранного потенциала. Потенциал Доннана.

- Селективность мембранных электродов. Потенциометрический коэффициент селективности. Основной и мешающие ионы. Уравнение Никольского.

- Роль алюмокалиевых квасцов при выполнении этой работы.
- Строение мембранных электродов.
- Требования к электроду сравнения в методах прямой потенциометрии.
- Как можно определить влияние мешающих ионов при прямой потенциометрии?

Кондуктометрические методы анализа

5. Количественное определение солей свинца кондуктометрическим титрованием

Вольтамперометрия. Полярография

6. Полярографическое определение меди в рудах
7. Полярографическое определение свинца в рудах
8. Полярографическое определение цинка в рудах
9. Определение кадмия в рудах методом квадратно-волновой полярографии.

Контрольные вопросы.

- В чем преимущества и недостатки ртутного капельного электрода по сравнению с твердыми электродами?

• Что такое потенциал полуволны $E_{1/2}$? Какие параметры электродного процесса определяют величину потенциала полуволны?

- Какова природа предельного тока I_d ?
- Как изменяются $E_{1/2}$ и I_d с изменением температуры?
- Миграционные токи и пути их уменьшения.
- Остаточные токи и способы их устранения. Как можно устранить мешающее действие растворенного кислорода?
- Конвекционные токи. Максимумы I и II рода.
- Как изменяется величина $E_{1/2}$ при комплексообразовании и как она зависит от константы устойчивости комплекса? Почему при определении металлов широко используют комплексообразование?
- При полярографировании меди в хлоридно-аммиачном фоне на полярограмме две волны: $E_p = -0,24$ В и $E_p = -0,54$ В. Почему на полярограмме две волны и почему расчет результатов анализа проводят по второй волне?
- Будет ли отличаться величина I_d для Tl^+ и Cd^{2+} при равных концентрациях и в одинаковых условиях?
- Раствор содержит катионы Tl^+ ($E_p = -0,48$ В) и Cu^{2+} ($E_p = -0,54$ В). Потенциалы указаны для хлоридно-аммиачного фона. Предложите состав фона для количественного определения таллия и меди при их совместном присутствии.

10. Определение содержания тяжелых металлов в воде методом инверсионной вольтамперометрии

Контрольные вопросы.

- Основы метода ИВА.
- Какие индикаторные (рабочие) электроды используются в методе ИВА и их особенности?
- В чем заключается эффект «третьего элемента»?
- Методы калибровки электрода. Метод добавок.
- Каковы метрологические характеристики метода ИВА и области применения метода?

Амперометрические методы титрования

11. Амперометрическое определение цинка

Контрольные вопросы.

- Как выбрать потенциал поляризации индикаторного электрода при амперометрическом титровании?
- Какие электродные процессы протекают при титровании цинка ферроцианидом?
- Каким электродом можно заменить платиновый электрод?
- Если амперометрическое титрование проводить трилоном Б, то какой индикаторный электрод нужно использовать? $E_{1/2} = -1,4$ В для процесса восстановления цинка. Нарисуйте кривую титрования.
- Кальций с большим трудом восстанавливается на электродах, но в то же время его можно определить амперометрическим титрованием. Предложите схему анализа для количественного определения кальция.

Кулонометрические методы анализа

12. Определение аскорбиновой кислоты методом кулонометрического титрования.

13. Анализ комплексных соединений железа (II) с 1,2,4-триазолами. Кулонометрическое определение аминогруппы

Контрольные вопросы.

- Закон Фарадея. Константа Фарадея.
- Виды кулонометрического титрования (гальваностатический и потенциостатический), их особенности и области применения.
- Электрогенерируемые титранты.
- Требования к реакциям, используемых в кулонометрии.
- Почему анодное и катодное пространство должны быть разделены?
- Методы индикации конечной точки титрования.

Перечень практических работ по хроматографическим методам анализа

1. ГХ 1. Количественный анализ смеси гомологов алифатического ряда углеводов методом ГАХ.
2. ГХ 2. Качественный и количественный анализ смеси алифатических одноатомных спиртов методом ГЖХ.
3. ГХ 3. Определение токсичных примесей в спирте методом капиллярной ГЖХ.
4. ГХ 4. Определение оптимальной скорости потока газа-носителя. Расчет констант уравнения Ван-Деемтера.
5. ГХ 5. Качественный и количественный анализ смеси углеводов C_1 - C_4 методом капиллярной ГАХ.
6. ИОХ 1. Определение содержания хлорид- и сульфат-ионов с помощью ионообменной хроматографии.
7. ИОХ 2. Ионообменное разделение железа и меди и их количественное определение.
8. ТСХ 1. Качественный анализ азокрасителей методом ТСХ в незакрепленном слое сорбента.
9. ТСХ 2. Качественный и полуколичественный анализ красителей для текстильной промышленности методом ТСХ.
10. ТСХ 3. Качественный анализ лекарственных препаратов методом ТСХ.
11. ВЭЖХ 1. Качественный и количественный анализ ароматических углеводов.
12. ВЭЖХ 2. Определение сахаров с использованием рефрактометрического детектора.

Контрольные вопросы к разделу «Газовая хроматография»

1. Объясните смысл терминов «сорбция», «адсорбция», «абсорбция».
2. Различие каких свойств компонентов может быть использовано для разделения методом ГХ?
3. Укажите ограничения в использовании метода ГХ для анализа.
4. Чем определяется принципиальная возможность разделения методом ГХ?
5. В чем состоит различие механизма разделения в методах ГАХ и ГЖХ? Сравните возможности, преимущества и недостатки этих методов.

6. Приведите формулы расчета абсолютных и приведенных параметров удерживания. От чего зависит их величина?

7. Что такое коэффициент емкости, как он связан с константой распределения и скоростью движения компонента?

8. В чем суть теории теоретических тарелок Мартина и Синджа. Приведите основное уравнение. Объясните понятие высоты, эквивалентной теоретической тарелке.

9. В чем суть кинетической теории хроматографии. Объясните уравнение Ван-Деемтера. Каковы причины размывания хроматографического пика?

10. Перечислите основные требования, которым должен удовлетворять адсорбент для ГАХ. Какие типы адсорбентов применяются в ГАХ?

11. Что такое цеолиты и почему они широко применяются в ГАХ?

12. Как получают модифицированные сорбенты, каковы их преимущества при использовании в ГАХ?

13. Какие носители используются в ГЖХ и как их свойства влияют на процесс хроматографического разделения?

14. Какими способами закрепляют неподвижную жидкую фазу (НЖФ) на носителе?

15. Приведите примеры НЖФ, применяющихся в газовой хроматографии.

16. По каким основным параметрам сравнивают НЖФ в ГЖХ?

17. Укажите причины несимметричного размывания хроматографических пиков. Как их избежать?

18. Что такое хроматограмма и идеальный хроматографический пик? Какие факторы определяют форму хроматографического пика?

19. Как рассчитать разрешающую способность (критерий разделения) колонки? Какое значение этой величины можно считать удовлетворительным?

20. Как идентифицируются компоненты в ГХ?

21. В чем состоит сущность системы индексов Ковача? Каким образом их рассчитывают?

22. Изменение каких условий хроматографического разделения позволяет достичь оптимального значения разрешающей способности, всегда ли это возможно?

23. Объясните принцип работы газового хроматографа. Перечислите основные элементы.

24. Как устроена насадочная хроматографическая колонка?
25. Как устроена капиллярная хроматографическая колонка? Какие существуют способы нанесения неподвижных фаз (жидкостей и сорбентов) на капиллярную колонку?
26. Сравните капиллярную хроматографическую колонку с насадочной колонкой. Каковы преимущества и недостатки капиллярных колонок?
27. Является ли высокая эффективность колонки необходимым и достаточным условием для качественного разделения компонентов?
28. Как повысить эффективность колонки заданной длины?
29. Сформулируйте принципы детектирования в ГХ и назовите основные типы детекторов.
30. В чем состоит различие в действии дифференциальных и интегральных, концентрационных и потоковых, детекторов?
31. Дайте характеристику следующим свойствам детекторов: чувствительность, предел обнаружения, селективность, линейность.
32. Приведите примеры селективных детекторов. В чем их особенности, когда они применяются?
33. Что такое количественный анализ? В чем суть метода внешнего стандарта, метода внутреннего стандарта, метода нормировки?
34. Назовите причины случайных и систематических погрешностей количественного анализа в ГХ.
35. Можно ли анализировать методом ГХ практически нелетучие компоненты?
36. Приведите пример любого гибридного газохроматографического метода, дайте его характеристику.

Контрольные вопросы к разделу «Ионообменная хроматография»

1. Назовите основные ионогенные группы, характерные для ионитов различного типа.
2. По какому принципу называют и классифицируют иониты?
3. Какие природные соединения обладают способностью к ионному обмену, чем они отличаются от синтетических ионообменников?

4. Какие классы неорганических соединений используются в качестве ионитов?
5. Почему из всех известных ионообменных материалов наиболее широко применяются ионообменные смолы?
6. Какими методами синтезируют ионообменные смолы?
7. В чем различие проведения ионного обмена в статическом и динамическом варианте?
8. Определите основные отличия ионообменной хроматографии от других видов хроматографических методов.
9. Перечислите все характеристики ионита, которые следует учесть при выборе его для ионообменной хроматографии.
10. От каких факторов зависит селективность смолы? Как экспериментально определить коэффициент селективности?
11. Как определяют обменную емкость катионитов и анионитов статическим методом? Напишите уравнения реакций и схему расчета.
12. Что такое ПДОЕ и ДОЕ? Как определить эти величины?
13. Как рассчитать количество смолы, необходимое для ионообменного разделения определенного количества компонентов? Сделайте расчеты для конкретного примера.
14. Какие приемы используются для разделения ионов на смолах с малой селективностью? Приведите примеры.
15. Чем определяется интервал рабочих значений pH для различных ионитов?
16. Какие факторы влияют на кинетику ионного обмена? Как они учитываются при проведении ионообменного разделения в хроматографической колонке?
17. Какова роль дивинилбензола, который добавляют для получения ионообменных смол? Как влияет количество ДВБ на их свойства?
18. В каких случаях в ионообменной хроматографии используют градиентное элюирование? Приведите конкретные примеры.
19. Что такое химически привитые ионообменники, в чем их преимущества по сравнению с обычными смолами?
20. Что такое хелатообразующие смолы, каковы их строение и свойства, для чего их используют?
21. В чем состоят особенности ионообменных разделений органических соединений? Приведите примеры разделения для различных классов соединений.

22. Приведите примеры использования ионного обмена в препаративных целях, для концентрирования и очистки веществ.

23. Чем определяется срок службы смолы и возможность ее многократного использования? Опишите методики регенерирования смол различного типа.

24. Что Вы знаете о методе ионной хроматографии, какие принципы детектирования в ней используются?

Контрольные вопросы к разделу «Тонкослойная хроматография»

1. Какие сорбенты используются в ТСХ? Их классификация и основные свойства.

2. Какие взаимодействия определяют сорбцию на полярных и неполярных адсорбентах?

3. Дайте полную характеристику свойств одного из сорбентов, используемых в ТСХ.

4. Что такое модифицированные сорбенты? Какими способами их готовят?

5. Как изменение свойств силикагеля влияет на адсорбцию на нем?

6. Для каких целей используются сорбенты, пропитанные AgNO_3 ?

7. Сравните методы ТСХ и БХ.

8. Какие функциональные группы органических соединений определяют сорбируемость их на полярных сорбентах?

9. Возможна ли абсолютная стандартизация условий хроматографического разделения в тонком слое?

10. Как оценить эффективность разделения в тонком слое?

11. Какие способы идентификации компонентов в методе ТСХ Вы знаете?

12. Каковы принципы количественного анализа в ТСХ?

13. Как взаимосвязаны колоночный и тонкослойный варианты хроматографии?

14. Приведите примеры изменения элюирующей способности растворителя в зависимости от состава.

15. Как связаны природа разделяемых компонентов и свойства сорбента с составом элюента?

16. Что такое высокоэффективная ТСХ? В чем особенность адсорбентов и аппаратуры, используемых для этого метода.

17. Сравните методы нисходящей, восходящей, двумерной, круговой хроматографии.
18. Какие механизмы разделения могут быть реализованы в БХ?
19. Что дает сочетание БХ и электрофореза?
20. Укажите все факторы, влияющие на значение R_f в методе ТСХ.

Контрольные вопросы к разделу «Высокоэффективная жидкостная хроматография»

1. Какие методы жидкостной хроматографии вы знаете?
2. Объясните преимущества метода ВЭЖХ перед другими методами жидкостной хроматографии.
3. Какие объекты можно анализировать методом ВЭЖХ?
4. По каким параметрам можно оптимизировать процесс разделения в ВЭЖХ?
5. Какие требования предъявляются к сорбентам для ВЭЖХ?
6. Основные типы сорбентов для ВЭЖХ.
7. Какие ограничения существуют при работе с сорбентами на основе силикагеля?
8. Какие требования предъявляются к элюентам в ВЭЖХ?
9. Каков механизм разделения в условиях нормально-фазовой хроматографии? Какие неподвижные фазы и элюенты используются?
10. Каков механизм разделения в условиях обращенно-фазовой хроматографии? Какие неподвижные фазы и элюенты используются? В чем преимущество этого метода по сравнению с нормально-фазной хроматографией?
11. От чего зависит элюирующая способность подвижной фазы в методе обращенно-фазовой ВЭЖХ?
12. Перечислите основные элюенты, используемые в жидкостной хроматографии.
13. Что такое изократическое и градиентное элюирование? В каких случаях используют градиентное элюирование?
14. Как можно повысить селективность разделения в жидкостной хроматографии?
15. Основные узлы хроматографа для ВЭЖХ. Объясните принцип работы хроматографа.
16. Какие существуют способы ввода пробы в методе ВЭЖХ?

17. Типы колонок для ВЭЖХ: насадочные, капиллярное, монолитные. Их преимущества и недостатки.
18. Как можно ускорить процесс разделения в методе ВЭЖХ?
19. Сформулируйте принципы детектирования в ВЭЖХ.
20. Какие основные типы детекторов используются в методе ВЭЖХ? Объясните принцип действия.

Рекомендуемая литература к практикуму «Хроматографические методы анализа»

Аналитическая химия

1. Аналитическая химия: проблемы и подходы: В 2 т. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Мир, АСТ, 2004.
2. Основы аналитической химии: В 2 т. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. М.: Высш. шк., 1987. Дрофа, 1999; 2000; 2002; 2004.
3. Основы аналитической химии / Л. Г. Лавренова, И. В. Миронов, Т. Д. Федотова и др. Новосибирск: НГУ, 2005.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2004. Т. 2. 281 с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: – 2 т. М.: Мир, 1979. 920 с.
6. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 т. М.: Дрофа, 2000; 2002; 2004; 2005..

Хроматографические методы

7. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Б. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во Санкт-Петерб. ун-та, 1998.
8. Геккелер К., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы. М.: Химия, 1994.
9. Руденко Б. А. Высокоэффективные хроматографические процессы: В 2 т. / Б. А. Руденко, Г. И. Руденко. Отв. ред. Б. К. Зуев. М.: Наука, 2003.
10. Сакодынский К. И., Бражников В. В., Волков С. А. и др. Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.

11. Саленко В. Л., Федотова Т. Д. Хроматография. Основы метода и его разновидности. Новосибирск: НГУ, 2001. Ч. 1, 2.
12. Айвазов Б. В. Введение в хроматографию. М.: Высш. шк., 1983. 240 с.
13. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2.
14. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 1, 2.
15. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2.
16. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Под ред. А. Златкиса, Р. Е. Кайзера. М.: Мир, 1979. 246 с.
17. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1965.
18. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. М.: Мир, 1984.
19. Кибардин С. А., Макаров К. А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия, 1978.
20. Красиков В. Д. Основы планарной хроматографии. СПб.: Химиздат, 2005. 232 с.
21. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители: Справочник. М.: Химия, 1972.

Газовая хроматография

22. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1987. 335 с.
23. Гиошон Ж, Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М.: Мир, 1991. Ч 1, 2.
24. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир, 1970. 280 с.
25. Столяров Б. В., Савинов И. Н., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 336 с.
26. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 180 с.
27. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. М.: Мир, 1988.

28. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1977.

Справочная литература

29. Пецев Н., Коцев. Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987.

30. Притчина Е. А., Лавренова Л. Г., Федотова Т. Д. Практическое руководство по химическим методам анализа. Новосибирск: НГУ, 2008.

31. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971; 1979; 1989. М.: Альянс, 2007.

32. Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Берус Е. И. Справочные данные для расчетов по аналитической химии. Новосибирск: НГУ, 1998; 2000; 2006.

33. Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В. Книга для начинающего исследователя-химика. Л.: Химия, 1987. 280 с.

34. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994; 2000.