

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

В.В. ВЕЛИЧКО, Н.М. ВЕЛИКОНСЬКА,
В.В. ПЕРЕСКОКА

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ

Дніпропетровськ НМетАУ 2013

УДК 543. 211/.205+543.4

Величко В.В., Великонська Н.М., Перескока В.В. Аналітичний контроль: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013. – 123 с.

Навчальний посібник органічно поєднує теоретичні положення аналітичної хімії з їх використанням при проведенні аналітичного контролю хімічного складу сировини, основних та допоміжних продуктів, та шкідливих викидів металургійного виробництва. Наведені хімічні, фізико – хімічні і фізичні методи аналітичного контролю технологічних процесів; приклади розв'язування типових задач і задач для самостійної роботи студентів з усіх розділів дисципліни “Аналітичний контроль”.

Призначений для студентів напряму 6.050401 – металургія.
Іл 11. Табл. 4. Бібліогр.: 25 найм.

Відповідальний за випуск: Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: В.В. Герасімов, канд. хім. наук, доцент (УДХТУ)

Н.Р. Мещерякова, канд. хім. наук, викл.- методист (ДВНЗ ДПК)

© Національна металургійна академія
України, 2013

© В.В. Величко, Н.М. Великонська,
В.В. Перескока, 2013

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Класифікація методів хімічного аналізу	7
2. Розчини. Способи вираження концентрації розчинів	10
2.1. Розв'язування типових задач	13
2.2. Задачі для самостійної роботи	17
3. Теоретичні основи реакцій кислотно – основної взаємодії	20
3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник	20
3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів	21
3.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі	24
3.4. Буферні розчини	28
3.5. Розв'язування типових задач	29
3.6. Задачі для самостійної роботи	32
4. Рівновага в системах осад – розчин. Добуток розчинності.	35
4.1. Розв'язування типових задач	37
4.2. Задачі для самостійної роботи	41
5. Реакції комплексоутворення і окислення – відновлення в хімічному аналізі	45
5.1. Розв'язування типових задач	48
5.2. Задачі для самостійної роботи	51
6. Метрологічні характеристики методів аналізу.	55
6.1. Правила поводження зі значущими цифрами.	56
6.2. Класифікація похибок аналізу.	58
6.3. Статистична обробка результатів аналізу.	59
7. Хімічні методи аналізу	66
7.1. Гравіметричний метод аналізу	66
7.1.1. Розв'язування типових задач	69
7.1.2. Задачі для самостійної роботи	70
7.2. Титриметричний метод аналізу	74
7.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі	75
7.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу	75
7.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі	76
7.2.4. Розв'язування типових задач	78

7.2.5. Задачі для самостійної роботи	81
8. Електрохімічні методи аналізу	85
8.1. Потенціометричний метод аналізу.	86
8.2. Електрогравіметричний метод аналізу	87
8.3. Кулонометричний метод аналізу	88
8.4. Полярографічний метод аналізу	89
8.5. Розв'язування типових задач.	91
8.6. Задачі для самостійної роботи	98
9. Оптичні методи аналізу	104
9.1. Фотометричний метод аналізу	104
9.2. Атомно – абсорбційний метод аналізу	106
9.3. Атомно – емісійний спектральний аналіз	107
9.4. Рентгеноспектральний метод аналізу	109
9.5. Розв'язування типових задач	111
9.6. Задачі для самостійної роботи	115
Література.	121

ВСТУП

Хімічний аналіз є засобом аналітичного контролю виробництва і якості продукції в різних галузях народного господарства – хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтодобувної промисловості та інших видів індустрії. Від рівня аналітичного контролю, оснащеності лабораторій приладами, методами та реагентами залежить розвиток багатьох підприємств і науки.

Науковою основою аналітичного контролю є аналітична хімія, яка протягом сторіч була основною частиною хімії. В останні роки аналітична хімія в значному ступені змінилася, зросли її можливості, поширились області використання основних закономірностей аналітичної хімії.

Аналіз конкретних об'єктів виконується за допомогою технічного аналізу, який забезпечує контроль за ходом технологічного процесу, контроль якості готової продукції, напівфабрикатів, сировини, шлаків, газів, стічних вод, промислового пилу з метою охорони навколишнього середовища. Без аналітичного контролю неможлива успішна робота будь-якого виробництва.

Найважливішою операцією будь-якого аналізу є вимірювання аналітичного сигналу, який є основним носієм інформації про якісний та кількісний склад об'єкта, що аналізується. Кількість і різновид методів вимірювання аналітичного сигналу при сучасному розвитку аналізу чималі. Розуміння і знання основ будь-яких методів вимірювання основної аналітичної характеристики в усіх методах аналітичного контролю і стандартизації продукції промисловості є великою необхідністю для майбутнього спеціаліста різних галузей виробництва.

Запропонований авторами навчальний посібник «Аналітичний контроль» допоможе студентам краще оволодіти основними методами аналітичного контролю, покращити професійну підготовку висококваліфікованих фахівців.

Особливість даного навчального посібника полягає в органічному поєднанні теоретичних закономірностей аналітичної хімії з основними методами аналізу, розрізненими в окремих книгах з якісного та кількісного аналізу речовин, які використовуються для здійснення аналітичного контролю.

При складанні посібника використані матеріали з найпоширеніших підручників, задачників, монографій та довідників, які були перероблені у відповідності до сучасної хімічної термінології, позначень, одиниць вимірювання фізичних величин.

У навчальному посібнику «Аналітичний контроль» наведені основні теоретичні закономірності аналітичної хімії, метрологічні характеристики методів аналізу, хімічні, електрохімічні та оптичні методи аналізу. Велика увага приділяється теорії хімічних, фізико – хімічних та фізичних методів аналізу, яка базується на фундаментальних законах фізики та хімії. В першу чергу розглянута можливість їх використання в хіміко – аналітичних дослідженнях. Крім того, в навчальному посібнику велика увага приділяється практичному використанню різних методів аналізу, їх значенню, можливостям та обмеженням.

Після викладення теоретичного матеріалу та інструментального оформлення кожного з наведених методів, пропонуються приклади розв'язування типових задач та задачі для самостійної роботи студентів. Це, на думку авторів, має стимулювати більш глибоке вивчення матеріалу.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Хімічний аналіз – складний багатостадійний процес. При виконанні аналізу будь-якого об'єкта можна виділити наступні етапи: постановка задачі, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів виміру. Цей поділ умовний, бо кожний етап може бути доволі складним і включати в себе багато окремих стадій.

У залежності від поставленого завдання вибір методу аналізу ґрунтується на природі і аналітичних властивостях об'єкта, що аналізується, а також залежить від обладнання, яке є в лабораторії, витрат часу, необхідного для виконання аналізу, від точності і чутливості визначення. Усі методи хімічного аналізу базуються на взаємному зв'язку властивостей і складу речовини.

У залежності від мети аналізу розрізняють:

- *якісний аналіз*, який проводять з метою ідентифікації речовини – встановлюють, які саме елементи входять до складу речовини;
- *кількісний аналіз* – встановлюють кількісне співвідношення складових частин об'єкта, що аналізується;
- *фазовий аналіз* – визначають фазовий склад речовин, які знаходяться в матеріалі, що аналізується.

У залежності від природи аналітичного сигналу (наукова класифікація) розрізняють:

1. Хімічні методи аналізу

Склад речовини визначають за допомогою хімічної реакції. В якісному аналізі реакції повинні супроводжуватись зовнішнім ефектом: зміною забарвлення, появою чи розчинністю осаду, виділенням газу. В кількісному аналізі реакції повинні протікати дуже швидко і кількісно, не повинні протікати побічні реакції, треба мати метод фіксації моменту, коли речовини прореагують в еквівалентній кількості. Загальні вимоги до реакцій: чутливість та вибірковість реакцій.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричний, газооб'ємний методи. Чутливість цих методів складає $10^{-2} \div 10^{-3}\%$.

2. Фізико – хімічні методи

Ці методи базуються на вимірюванні таких фізичних властивостей, які змінюються при перебігу реакції. До таких властивостей відносяться електродний потенціал, електрична провідність, кількість електрики, сила струму, оптична густина тощо. Типовими представниками фізико – хімічних методів є потенціометрія, кондуктометрія, вольтамперометрія, фотометрія та інші. Ці методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль, їх чутливість дорівнює $10^{-4} \div 10^{-6}\%$.

3. Фізичні методи

У цих методах за допомогою приладів вимірюють фізичні властивості хімічних речовин і визначають їх склад. При цьому хімічна реакція не використовується. До цієї групи методів відносяться атомно – абсорбційний аналіз, атомно – емісійний аналіз, ядерний - магнітний резонанс та інші. У фізичних методах використовують складні прилади, але вони дуже чутливі - $10^{-6} \div 10^{-11}\%$.

На виробництві прийнята класифікація методів, в основу якої покладене практичне значення цих методів. У відповідності до виробничої класифікації розрізняють:

1. Маркірувальні методи

Ці методи використовують для визначення кількісного складу готової продукції або напівфабрикатів. Основною вимогою до цих методів є точність. Швидкість виконання аналізу – це другорядний чинник. Через це до цієї групи методів відносяться хімічні і деякі фізико – хімічні методи, які мають високу точність.

2. Контрольні (арбітражні) методи

Ці методи використовують у випадку розбіжностей між постачальником і споживачем. Основна вимога до цих методів – висока точність. В якості арбітражних методів використовують ті ж самі методи, що й в маркірувальних.

3. Експресні методи

Їх використовують для контролю за ходом технологічного процесу. Основна вимога до цих методів – висока швидкість. В якості експресних використовують інструментальні методи (фізичні і фізико – хімічні).

На точність отриманих у ході аналізу результатів впливає вірно вибрана маса проби матеріалу, що аналізується, і відповідно до неї метод аналізу. Класифікація методів здійснюється наступним чином, наведеним в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Класифікація методів у залежності від маси проби

Метод	Макро	Напів-мікро	Мікро	Ультра-мікро	Субмікро
Маса проби, г	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}

Усі методи хімічного аналізу базуються на отриманні і вимірюванні аналітичного сигналу, тобто будь-якого виявлення хімічної або фізичної властивості речовини, яку можна використати для встановлення якісного складу об'єкта, що аналізується, або для кількісного оцінювання компонента, який міститься в цьому об'єкті. Точне вимірювання аналітичного сигналу – головне завдання хімічного аналізу, без якого неможливе точне визначення кількісного складу речовини.

За своєю природою аналітичні сигнали специфічні, тобто властиві тільки даним конкретним атомам або молекулам речовини. Ця властивість аналітичного сигналу і лежить в основі різних методів хімічного аналізу. Визначити аналітичний сигнал можна візуально або за допомогою приладів.

Таблиця 1.2

Типи аналітичних сигналів у залежності від методу аналізу

№	Метод	Аналітичний сигнал
1	Гравіметрія	маса гравіметричної форми
2	Титриметрія	об'єм реагенту, який витрачається на реакцію з речовиною, що аналізується
3	Потенціометрія	електродний потенціал
4	Полярографія	сила струму
5	Кулонометрія	кількість електрики
6	Кондуктометрія	електрична провідність
7	Електрогравіметрія	маса осаду на електроді
8	Фотометрія	оптична густина
9	Спектральний	відносна інтенсивність спектральних ліній

2. РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ

Розчинами називають термодинамічно стійкі рівноважні системи змінного складу з двох або більше компонентів. Той компонент, що кількісно переважає і зберігає свій агрегативний стан під час утворення розчину, прийнято вважати розчинником, інші компоненти – розчиненими речовинами. Кількісний склад розчину визначає концентрація, яка показує кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину або в одиниці маси розчинника (розчину).

У залежності від обраної одиниці виміру концентрації поділяють на об'ємні та масові.

Об'ємна концентрація – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. Ці концентрації дуже зручні при розрахунках, але залежать від температури.

У залежності від одиниць маси розчиненої речовини та одиниць об'ємів розчину розрізняють наступні концентрації:

1. Молярна концентрація (молярність) показує кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль/л.

Молярна концентрація (C_M) розраховується за рівнянням

$$C_M = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot V_i}, \quad (2.1)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; M_i – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; V_i – об'єм розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

2. Молярна концентрація еквівалента (нормальність) показує кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль-екв/л.

Молярна концентрація еквівалента (C_H) розраховується за рівнянням

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{M_{e,i} \cdot V_i}, \quad (2.2)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; $M_{e,i}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; V_i - об'єм розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

3. Титр розчину – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину. Розмірність: г/мл.

Титр розчину (T_i) розраховується за рівняннями

$$T_i = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.3)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; V_i - об'єм розчину, мл. Якщо відома нормальна концентрація речовини, використовують рівняння

$$T_i = \frac{C_{H,i} \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (2.4)$$

де $C_{H,i}$ – молярна концентрація еквівалента речовини, моль-екв/л;

$M_{e,i}$ - молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв.

В кількісному аналізі часто використовують поняття – титр розчину за речовиною, що визначається ($T_{B/A}$). Він показує, скільки грамів речовини, що визначається, реагує з 1мл титрованого розчину. Розраховується за рівнянням

$$T_{B/A} = \frac{m_B \cdot M_{e,A}}{M_{e,B} \cdot V_i}, \quad (2.5)$$

де $T_{B/A}$ - титр розчину В за речовиною А, що визначається, г/мл; m – маса розчиненої речовини В, г; V_i - об'єм розчину, мл; $M_{e,A}$ і $M_{e,B}$ – молярні маси еквівалентів речовин А і В, г/моль-екв. Якщо відома молярна концентрація еквіваленту титранту, використовують рівняння

$$T_{B/A} = \frac{C_{H,B} \cdot M_{e,A}}{1000}, \quad (2.6)$$

де $C_{H,B}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину В, моль-екв/л; $M_{e,A}$ - молярна маса еквівалента речовини А, г/моль-екв.

Масові концентрації – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці маси розчинника (розчину). Ці концентрації не залежать від температури, але не дуже зручні у роботі, бо потребують тривалої операції зважування. Розрізняють:

1. Моляльна концентрація (моляльність) показує кількість молей розчиненої речовини, що міститься в 1кг розчинника. Розмірність: моль/кг.

Молярна концентрація (C_m) розраховується за рівнянням

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m_p}, \quad (2.7)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; m_p – маса розчинника, кг; M_i – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

2. Мольна частка (X_i) показує, яку частину від загальної кількості молей розчину складає розчинена речовина або розчинник. Розраховується за рівнянням

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.8)$$

де n_i – кількість молей i -го компонента в розчині, моль; $\sum n_i$ – сума молей усіх компонентів розчину, моль.

Для бінарних розчинів сума мольних часток розчинника (X_o) і розчиненої речовини (X_i) дорівнює одиниці.

$$X_i + X_o = 1. \quad (2.9)$$

Мольні частки виражають у частинах від одиниці або у відсотках.

3. Масова частка у відсотках ($w, \%$) показує кількість грамів розчиненої речовини в 100г розчину. Розраховується за рівнянням

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ну}}, \quad (2.10)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; $m_{p-ну}$ – маса розчину, г.

Розчин характеризується певною густиною ρ (г/мл або кг/дм³), яку беруть до уваги під час переходу від масових концентрацій до об'ємних, і навпаки.

$$\rho = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.11)$$

де m_i – маса розчину, г; V_i – об'єм розчину, мл.

Рівняння, що пов'язують масову частку з молярністю, нормальністю та молярністю розчинів, мають вигляд

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i}, \quad (2.12)$$

$$C_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_{e,i}}, \quad (2.13)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M_i \cdot (100 - w, \%)} \quad (2.14)$$

2.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте молярну и моляльну концентрації 87,69 %-го розчину сульфатної кислоти густиною $\rho=1,86$ г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію H_2SO_4 за рівнянням (2.12)

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i},$$

де ρ – густина розчину, г/мл; $w, \%$ - масова частка розчину, %; M_i – молярна маса кислоти, г/моль. $M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль.

$$C_M = \frac{10 \cdot 1,86 \cdot 87,69}{98} = 16,64 \text{ моль/л.}$$

Моляльність розчину розрахуємо за рівнянням (2.14)

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M \cdot (100 - w, \%)} = \frac{1000 \cdot 87,69}{(100 - 87,69) \cdot 98} = 72,7 \text{ моль/кг.}$$

Задача 2. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента та масову частку у відсотках розчину HCl , який утворюється при розчиненні 7,3 г HCl в 150 мл води. Густина отриманого розчину дорівнює 1,02 г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента розчину хлоридної кислоти за рівнянням (2.2)

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{M_{e,i} \cdot V}$$

Об'єм розчину розрахуємо за рівнянням

$$V_i = \frac{m_i}{\rho},$$

де m_i – маса розчину, г; ρ – густина розчину, г/мл.

Якщо густина води дорівнює 1 г/мл, то її об'єм можна прийняти рівним до маси. Тоді маса розчину становитиме

$$m = m_{H_2O} + m_{HCl} = 150 + 7,3 = 157,3 \text{ г.}$$

Знайдемо об'єм розчину

$$V = \frac{157,3}{1,02} = 154,2 \text{ мл.}$$

Молярну масу еквівалента HCl визначимо за рівнянням

$$M_{e,\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-екв.}$$

Молярна концентрація еквівалента розчину HCl дорівнюватиме

$$C_{\text{H}} = \frac{7,3 \cdot 1000}{36,5 \cdot 154,2} = 1,3 \text{ моль-екв/л.}$$

Масову частку HCl у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot 100}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{7,3 \cdot 100}{157,3} = 4,64\% .$$

Задача 3. Визначте масову частку у відсотках, моляльність, титр розчину і мольну частку розчиненої речовини після розчинення 8г натрій гідроксиду в 200 г води. $\rho=1,01$ г/мл.

Розв'язування. Масову частку NaOH у відсотках в отриманому розчині розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{\text{р-ну}}} .$$

Маса розчину становитиме

$$m_{\text{р-ну}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}} = 200 + 8 = 208 \text{ г.}$$

Тоді

$$w, \% = \frac{8 \cdot 100}{208} = 3,85\% .$$

Моляльність розчину визначимо за рівнянням (2.7).

$$C_{\text{m}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8}{40 \cdot 0,2} = 1 \text{ моль/кг.}$$

Знайдемо титр розчину за рівнянням (2.3)

$$T = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ну}}} .$$

Оскільки густина розчину дорівнює 1,01 г/мл, то

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho} = \frac{208}{1,01} = 205,9 \text{ мл.}$$

Тоді

$$T = \frac{8}{205,9} = 0,03885 \text{ г/мл.}$$

Мольну частку NaOH у розчині розрахуємо за рівнянням (2.8)

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Кількість молей NaOH дорівнює

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}},$$

де M_{NaOH} – молярна маса NaOH, г/моль. $M_{\text{NaOH}}=40\text{г/моль}$.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ моль.}$$

Кількість молей H₂O дорівнює

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ моль.}$$

Тоді

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{0,2}{0,2 + 11,1} = 0,018.$$

Задача 4. Обчисліть необхідну кількість силікованадію, який вміщує 48 % Ванадію, для отримання 10 т сталі із вмістом Ванадію 1,5 %.

Розв'язування. Розрахуємо кількість Ванадію, що вміщується в 10 т сталі із вмістом Ванадію 1,5 %, з відповідної пропорції

100 т сталі вміщує 1,5 т Ванадію,

10 т сталі вміщує X т Ванадію.

$$X = \frac{10 \cdot 1,5}{100} = 0,15 \text{ т} = 150 \text{ кг.}$$

Кількість силікованадію, що вміщуватиме 150 кг Ванадію, знаходимо з наступної пропорції

100 кг силікованадію містить 48 кг Ванадію,

X кг силікованадію містить 150 кг Ванадію.

$$X = \frac{100 \cdot 150}{48} = 312,5 \text{ кг.}$$

Задача 5. Обчисліть масову частку (%) і молярність розчину, отриманого шляхом змішування 200 мл 50 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,4 г/мл з 2 л 10,6 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07 г/мл.

Розв'язування. Визначимо масу 50 %-го і 10,6 %-го розчинів H_2SO_4 за рівнянням $m = V \cdot \rho$

$$m_1 = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г}; \quad m_2 = 2000 \cdot 1,07 = 2140 \text{ г.}$$

Тоді загальна маса отриманого розчину становитиме

$$m = m_1 + m_2 = 280 + 2140 = 2420 \text{ г.}$$

Розрахуємо вміст H_2SO_4 в 50 %-му і 10,6 %-му розчинах за рівняннями

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w, \% \cdot m_p}{100},$$

$$m_{1, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{50 \cdot 280}{100} = 140 \text{ г,}$$

$$m_{2, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10,60 \cdot 2140}{100} = 226,84 \text{ г.}$$

Загальна маса кислоти в отриманому розчині дорівнюватиме

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{1, \text{H}_2\text{SO}_4} + m_{2, \text{H}_2\text{SO}_4} = 140 + 226,84 = 366,84 \text{ г.}$$

Масову частку H_2SO_4 у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100}{m_{p-\text{ну}}} = \frac{366,84 \cdot 100}{2420} = 15,16\% .$$

Для розрахунку молярності отриманого розчину знайдемо масу води за рівнянням

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_p - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2420 - 366,84 = 2053,16 \text{ г} = 2,05 \text{ кг.}$$

Молярність отриманого розчину обчислимо за рівнянням (2.7)

$$C_m = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{366,84}{98 \cdot 2,05} = 1,82 \text{ моль/кг.}$$

2.2. Задачі для самостійної роботи

1. Обчисліть, скільки грамів калій гідроксиду вміщує 200 мл 0,092 н розчину.
 $M_{\text{кон}}=56$ г/моль.

Відповідь: 1,0304 г.

2. Визначте об'єм 56 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,46 г/мл, який потрібен для приготування 5 л 2 н розчину. $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}=98$ г/моль.

Відповідь: 599,32 мл.

3. Розрахуйте, скільки мілілітрів 2 н розчину Натрій карбонату треба для приготування 250 мл 0,35 н водного розчину Na_2CO_3 .

Відповідь: 43,75 мл.

4. 1 л насиченого розчину CaSO_4 вміщує 2 г солі. Знайдіть молярну, моляльну концентрації та масову частку (%) розчину. Прийняти $\rho=1$ г/мл.

Відповідь: $7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H_2O ; 0,1 %.

5. Визначте кількість грамів сульфатної кислоти в 100 мл 5 М розчину.

Відповідь: 49 г.

6. Обчисліть масову частку (%) і мольну частку 5 М розчину сульфатної кислоти густиною 1,29 г/мл.

Відповідь: 37,98 %; 0,1011.

7. Розрахуйте масову частку (%) розчину сульфатної кислоти, отриманого шляхом змішування 200 мл 5М розчину H_2SO_4 густиною 1,29 г/мл з 350 мл води.

Відповідь: 16,12 %.

8. Визначте масову частку (%) і титр розчину після розчинення 100 мл 8,8 М розчину фосфатної кислоти густиною 1,425 г/мл в 400 мл води.

Відповідь: 15,9 %; 0,1725 г/мл.

9. Обчисліть моляльність і масову частку (%) 10 М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,48 г/мл.

Відповідь: 20 моль/кг H_2O ; 66,22 %.

10. Розрахуйте нормальність і титр розчину, отриманого при розчиненні 14,6 г гідроген хлориду в 200 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 2 г-екв/л; 0,073 г/мл.

11. Визначте масову частку (%) і молярність розчину сульфатної кислоти, моляльність якої дорівнює 72,7 моль/кг. Густина розчину – 1,8 г/мл.

Відповідь: 87,69 %; 16,11 моль/л.

12. Розрахуйте масову частку (%) і титр HCl за сріблом, якщо молярна концентрація хлоридної кислоти дорівнює 12,11 моль/л, а густина розчину - 1,185 г/мл.

Відповідь: 37,3 %; 1,3079 г/мл.

13. Розрахуйте масову частку (%) розчину, отриманого шляхом змішування 40 мл 12,11 М розчину хлоридної кислоти густиною 1,185 г/мл з 500 мл води.

Відповідь: 3,23 %.

14. Обчисліть кількість мілілітрів 10 М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,485 г/мл, необхідну для одержання 3 л 10 %-го розчину густиною 1,055 г/мл.

Відповідь: 323 мл.

15. Визначте масову частку (%) і молярність 7 М розчину хлорної кислоти густиною 1,41 г/мл.

Відповідь: 49,9 %; 9,9 моль/кг H_2O .

16. Визначте молярність і молярність 45 %-го розчину калій гідроксиду густиною 1,45 г/мл.

Відповідь: 11,65 моль/л; 14,61 моль/кг H_2O .

17. Розрахуйте молярність і титр розчину, отриманого шляхом змішування 20 мл 30 %-го розчину натрій гідроксиду густиною 1,33 г/мл з 250 мл води.

Відповідь: 0,74 моль/л;

18. Обчисліть молярність і мольну частку 14 %-го розчину Натрій карбонату густиною 1,145 г/мл.

Відповідь: 1,51 моль/л; 0,027.

19. Визначте, скільки грамів Натрій хлориду і води необхідно для приготування 5 л фізіологічного розчину (3 % розчин NaCl). $\rho=1,05$ г/мл.

Відповідь: 154,5 г.

20. Знайдіть масову частку (%) розчину, одержаного при змішуванні 70 мл 70 %-го розчину нітратної кислоти густиною 1,415 г/мл з 1000 мл 3 %-го розчину нітратної кислоти густиною 1,1 г/мл.

Відповідь: 8,53 %.

21. Розрахуйте необхідну кількість феромангану, який вміщує 35 % Мангану, для одержання 100 т сталі з вмістом Мангану 2 %.

Відповідь: 5,7 т.

22. Обчисліть, скільки грамів $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ потрібно для приготування 200 мл 0,5 н розчину за Zn.

Відповідь: 14,35 г.

23. Обчисліть, скільки грамів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потрібно для приготування 10 л 3%-го розчину за Cu. $\rho = 1,03$ г/мл.

Відповідь: 1221,29 г.

24. Розрахуйте молярність і мольну частку розчину, одержаного при змішуванні 70 мл 70 %-го розчину хлорної кислоти густиною 1,671 г/мл з 1000 мл 3%-го розчину HNO_3 густиною 1,019 г/мл.

Відповідь: 1,05 моль/л; 0,0195.

25. Визначте титр і масову частку (%) 2,3 М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115 г/мл.

Відповідь: 0,2254 г/мл; 20,21 %.

26. Визначте мольну частку і молярність 20,25 %-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115 г/мл.

Відповідь: 0,0447; 2,3 моль/л.

27. Обчисліть масову частку (%) розчину, одержаного в результаті розчинення 30 л SO_3 в 200 мл H_2O за нормальних умов.

Відповідь: 34,9 %.

28. Розрахуйте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 44,8 л аміаку за нормальних умов в 200 мл води.

Відповідь: 10 моль/л; 14,53 %.

29. Визначте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 34 г аміаку за нормальних умов в 200 мл води.

Відповідь: 10 моль/л; 14,53 %.

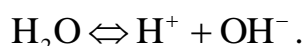
30. Розрахуйте, скільки мілілітрів 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61 г/мл і 10,56 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07 г/мл необхідно взяти для приготування 1,5 кг 25 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,178 г/мл.

Відповідь: 226,34 мл (70 %); 1061,31 мл (10,56 %).

3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник

Реакції, що застосовують в аналітичній хімії, найчастіше протікають у водних розчинах. Вода є досить слабким електролітом, в результаті дисоціації якого у розчин надходять йони гідрогену та гідроксиду. Спрощено дисоціацію води без урахування стадії утворення йону гідроксонію H_3O^+ можна записати



Для стану рівноваги константа дисоціації води має вигляд

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.} \quad (3.1)$$

Оскільки в дисоційованій формі перебуває мізерна частина молекул води, то концентрацію її недисоційованих молекул вважають сталою величиною. Рівняння (3.1) можна записати

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.2)$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – йонний добуток води.

Як би не змінювались концентрації йонів H^+ або OH^- , їх добуток у будь-якому водному розчині є величиною сталою при кімнатній температурі. Йонний добуток води залежить лише від температури. З підвищенням температури збільшується йонний добуток води. При 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$, а концентрації йонів гідрогену та гідроксиду однакові: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Співвідношення між концентраціями йонів гідрогену та гідроксиду справедливе не лише для чистої води, але й для будь-яких водних розчинів.

Від концентрації йонів H^+ та OH^- залежить кислотність середовища. Характеризуючи концентрацію йонів гідрогену в розчині, на практиці користуються водневим показником рН

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (3.3)$$

Водневий показник – це від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів гідрогену.

За аналогією використовують гідроксидний показник рОН

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (3.4)$$

Величини рН і рОН, як і концентрації відповідних йонів, залежать одна від одної. Прологарифмувавши рівняння $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, дістанемо

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14}; \quad pH + pOH = 14. \quad (3.5)$$

Для нейтрального розчину $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = pOH = 7$.

Для кислого розчину $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$, а $pOH > 7$.

Для лужного розчину $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Величину рН можна визначити дослідним шляхом та потенціометричним методом за допомогою рН – метрів.

3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів

Деякі розчини, що називаються електролітами, взаємодіючи з полярними молекулами розчинника, розпадаються на протилежно заряджені частинки - йони і утворюють розчини, що проводять електричний струм. Розщеплення розчиненої речовини на йони під дією молекул розчинника називають електролітичною дисоціацією. За рахунок йон - дипольної взаємодії молекул розчинника з йонами електроліту утворюються сольватовані (гідратовані) йони.

Процес дисоціації є оборотним. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації α - відношення числа молекул n_i , що розпалися на йони, до загального числа всіх молекул розчиненої речовини $\sum n_i$

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (3.6)$$

Залежно від ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні і слабкі. Сильні електроліти в розбавлених водних розчинах дисоціюють практично повністю, тобто необоротно. До них відносяться сильні кислоти, луки, а також усі розчинні солі. Слід зазначити, що яким би сильним не був електроліт, значення ступеня дисоціації може тільки наблизитися до 100% (або до 1,0), але ніколи цієї межі досягти не може. Слабкі електроліти в

розчинах дисоціюють частково, тобто процес їх дисоціації є оборотним. Для слабких електролітів $0 < \alpha \ll 1$.

Важливою характеристикою процесу дисоціації слабких електролітів є константа дисоціації K_d . Для бінарного електроліту процес дисоціації можна записати



Тоді константа дисоціації цього електроліту матиме вигляд

$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Константа дисоціації слабких електролітів пов'язана зі ступенем дисоціації законом розведення Оствальда

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (3.7)$$

де C_M - молярна концентрація слабого електроліту, моль/л.

Враховавши, що для слабких електролітів ступінь дисоціації значно менший за одиницю ($\alpha \ll 1$), рівняння (3.7) можна спростити. Тоді закон розведення Оствальда матиме вигляд

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}. \quad (3.8)$$

При розрахунках, замість константи дисоціації, дуже часто користуються показником константи дисоціації pK , який визначається за рівнянням

$$pK = -\lg K_d. \quad (3.9)$$

Розчини сильних електролітів навіть при дуже великому розведенні не відносяться до ідеальних. Це реальні розчини, де кожний йон взаємодіє з усіма оточуючими його йонами, що викликає відхилення властивостей сильних електролітів від властивостей ідеальних розчинів. Щоб врахувати відхилення властивостей сильних електролітів, ввели поняття активність - α .

Активність – це функція концентрації, тиску та температури, підстановка якої в рівняння законів, дійсних для ідеальних систем, дозволяє застосовувати їх для розрахунків властивостей реальних систем. Активність пов'язана з концентрацією розчину через коефіцієнт активності

$$\alpha_i = C_i \cdot \gamma_i, \quad (3.10)$$

де C_i – молярна концентрація електроліту, моль/л; γ_i – коефіцієнт активності.

Для розрахунку коефіцієнта активності в дуже розведених розчинах використовують рівняння першого наближення теорії Дебая - Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (3.11)$$

де $Z_+ \cdot Z_-$ добуток зарядів катіону і аніону; I – йонна сила розчину, яку розраховують за рівнянням

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2). \quad (3.12)$$

Рівняння (3.11) справедливе для розчинів з $I < 0,01$.

Якщо $0,01 < I < 0,5$, то коефіцієнт активності розраховують за рівнянням другого наближення теорії Дебая – Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ звідки } \lg \gamma_i = \frac{Z_i^2}{Z_+ \cdot Z_-} \lg \gamma_{\pm}. \quad (3.13)$$

При виконанні хімічного аналізу різних матеріалів важливу роль відіграє середовище, в якому протікає та чи інша реакція. Оскільки кислотність розчину визначається концентрацією йонів гідрогену, то треба вміти розраховувати концентрацію цих йонів в розчинах сильних і слабких кислот та основ.

Для розчину одноосновної сильної кислоти концентрацію йонів гідрогену та її кислотність розраховують за рівняннями

$$[H^+] = C_{\text{к-ти}}, \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{к-ти}}, \quad (3.14)$$

де $C_{\text{к-ти}}$ – молярна концентрація одноосновної сильної кислоти, моль/л.

Для концентрованих розчинів розраховують водневий показник, виражений через активність йонів гідрогену

$$\text{p}\alpha = -\lg \alpha_{H^+}. \quad (3.15)$$

Для сильних однокислотних основ концентрація йонів H^+ визначається за рівняннями

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{C_{\text{осн.}}}, \quad \text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн.}}, \quad (3.16)$$

де $C_{\text{осн.}}$ – молярна концентрація однокислотної сильної основи, моль/л.

Концентрацію йонів гідрогену в розчинах одноосновної слабкої кислоти розраховують за рівнянням

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{д,к-ти}} \cdot C_{\text{к-ти}}}, \quad (3.17)$$

де $K_{\text{д,к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти; $C_{\text{к-ти}}$ – молярна концентрація слабкої кислоти, моль/л.

Водневий показник таких кислот визначається за рівнянням

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,к-ти}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}}, \quad (3.18)$$

де $\text{p}K_{\text{д,к-ти}} = -\lg K_{\text{д,к-ти}}$.

Для слабких однокислотних основ

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{\text{д,осн.}} \cdot C_{\text{осн.}}}}, \quad (3.19)$$

де $K_{\text{д,осн.}}$ – константа дисоціації однокислотної слабкої основи; $C_{\text{осн.}}$ – молярна концентрація слабкої основи, моль/л.

Водневий показник слабких основ розраховується за рівнянням

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}, \quad (3.20)$$

де $\text{p}K_{\text{д,осн.}} = -\lg K_{\text{д,осн.}}$.

3.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі

Водні розчини багатьох нейтральних (середніх) солей не є нейтральними, що свідчить про взаємодію їх йонів із молекулами води. Причина такої взаємодії криється у можливості утворення під час хімічної реакції слабких електролітів.

Гідроліз – це процес взаємодії розчинених у воді солей з полярними молекулами води.

До гідролізу схильні солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою, сильною кислотою і слабкою основою та слабкою кислотою і слабкою основою.

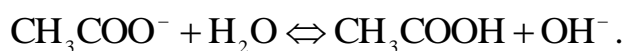
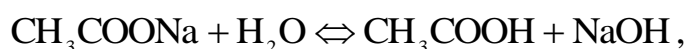
Кількісно гідроліз характеризують, як і процес дисоціації, двома величинами:

1) ступенем гідролізу h_{Γ} , що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу K_{Γ} , як оборотного процесу, в якому через деякий час настає рівновага.

Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно - молекулярній формах



Константу і ступінь гідролізу солей цього типу розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}}}. \quad (3.21)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{солі}}}}. \quad (3.22)$$

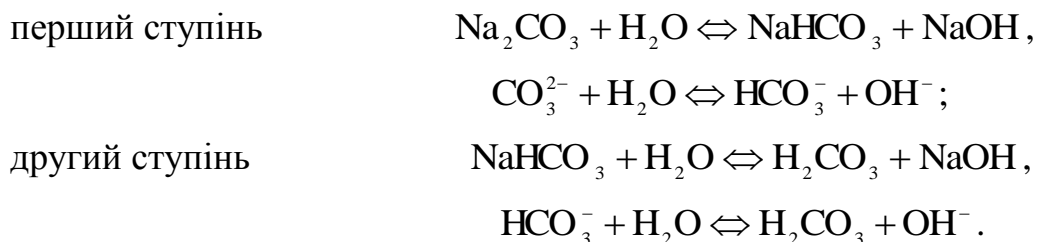
В результаті гідролізу в розчині накопичуються йони OH^- , змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{C_{\text{солі}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,к-ти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}. \quad (3.23)$$

Таким чином, рН розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини $\text{p}K_{\text{Д,к-ти}}$.

Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз солей дво- та багатоосновних кислот ускладнюється тим, що відповідно до ступінчастої дисоціації останніх процес гідролізу також протікає ступінчасто. Наприклад, гідроліз солі Na_2CO_3 протікає за наступними ступенями:



Солі цього типу гідролізують переважно за першим ступенем, що впливає з порівняння констант дисоціації кислоти за першим та другим ступенем. Гідроліз за другим ступенем майже не здійснюється, оскільки вже на першому ступені утворюється більш слабка кислота HCO_3^- порівняно з тією, яка утворюється за другим ступенем H_2CO_3 .



$K_{\text{д},2} \ll K_{\text{д},1}$. Отже перший ступінь гідролізу є найвірогіднішим і завершеним.

Схематично гідроліз таких солей можна представити



Константу гідролізу солей цього типу розраховують за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д},\text{HA}^-}}, \quad (3.24)$$

де $K_{\text{д},\text{HA}^-}$ - константа дисоціації слабкої кислоти за першим ступенем.

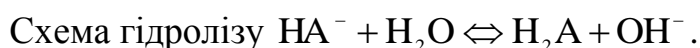
Ступінь гідролізу визначають за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{д},\text{HA}^-} \cdot C_{\text{соли}}}}. \quad (3.25)$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{д},\text{HA}^-}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д},\text{HA}^-} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \quad (3.26)$$

Гідроліз кислій солей, утвореної слабкою кислотою і сильною основою



Константу та ступінь гідролізу цих солей розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д,Н}_2\text{А}}}; \quad (3.27)$$

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}}}, \quad (3.28)$$

де $K_{\text{д,Н}_2\text{А}}$ і $K_{\text{д,НА}^-}$ - відповідно константи дисоціації кислоти за першим та другим ступенем.

Кислотність розчину солі визначають за рівняннями:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,Н}_2\text{А}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,НА}^-}. \quad (3.29)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно - молекулярній формах

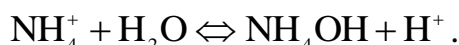
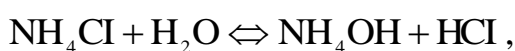
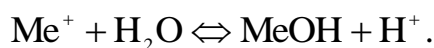


Схема гідролізу цих солей в загальному вигляді



У процесі гідролізу таких солей у розчині накопичуються йони гідрогену. Кислотність розчину розраховують за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{д,осн.}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \quad (3.30)$$

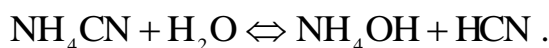
Константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д,осн.}}}, \quad (3.31)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{д,осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}. \quad (3.32)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою

Гідроліз таких солей можна представити реакцією в молекулярній формі



Такі реакції є майже необоротними, оскільки під час їх перебігу утворюються два слабких електроліти.



Константа гідролізу такої солі дорівнює

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн}}} . \quad (3.33)$$

Ступінь гідролізу розраховують за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн}}}} . \quad (3.34)$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{K_{\text{Д,осн}}}} \text{ або } \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,осн}} + \frac{1}{2} \text{lg } \text{p}K_{\text{Д,к-ти}} . \quad (3.35)$$

3.4. Буферні розчини

Буферні розчини – це суміші концентрованих розчинів слабкої кислоти або основи та її солі, що утворена сильною основою або кислотою. Наприклад, суміші оцтової кислоти та ацетату натрію (кислий буферний розчин), суміш гідроксиду та хлориду амонію (основний буферний розчин).

Значення цих розчинів у хімічному аналізі дуже велике, так як із їхньою допомогою можна виконувати аналіз матеріалів за контрольованих кислотних умов.

При введенні до буферної суміші розчину сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти або основи, проте рН буферного розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота або слабка основа взагалі мало дисоціює, а при наявності однойменних йонів її солі дисоціація буде ще менш відчутною. Розведення розчину не впливає на його рН, оскільки водневий показник залежить лише від співвідношення концентрацій солі ($C_{\text{солі}}$) та кислоти ($C_{\text{к-ти}}$) і не залежить від ступеня розведення.

Для кислого буферного розчину, утвореного слабкою кислотою та її сіллю, кислотність обчислюють за рівняннями

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (3.36)$$

Для основного буферного розчину, утвореного слабкою основою та її сіллю, кислотність розраховують за рівняннями

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{Д,осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (3.37)$$

3.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте pH і α_{H^+} розчину, одержаного при розчиненні 10 мл 70 %-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61 г/мл в 250 мл води.

Розв'язування. Маса 10 мл розчину H_2SO_4 дорівнює

$$m_p = V \cdot \rho = 10 \cdot 1,61 = 16,1 \text{ г.}$$

Масу сульфатної кислоти в 10 мл 70%-го розчину знайдемо з наступної пропорції

100 г розчину вміщує 70 г H_2SO_4 ,

16,1 г розчину вміщує X г H_2SO_4 ,

$$X = \frac{16,1 \cdot 70}{100} = 11,27 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Кількість молей кислоти визначимо за рівнянням

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{11,27}{98} = 0,115 \text{ моль.}$$

Тоді молярна концентрація розчину H_2SO_4 , враховуючи, що об'єм одержаного розчину $V_p = V(\text{H}_2\text{SO}_4) + V(\text{H}_2\text{O}) = 10 + 250 = 260$ мл, становитиме

$$C_M = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{V_p} = \frac{0,115 \cdot 1000}{260} = 0,44 \text{ моль/л.}$$

Так як H_2SO_4 - двоосновна кислота, то концентрація йонів гідрогену в розчині, виходячи з рівняння дисоціації $\text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, буде в два рази більшою за концентрацію кислоти.

$$[\text{H}^+] = 2C_M = 2 \cdot 0,44 = 0,88 \text{ моль/л.}$$

Звідси водневий показник дорівнюватиме

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,88 = 0,055.$$

Для визначення водневого показника, вираженого через активність йонів гідрогену, розрахуємо йонну силу розчину за формулою (3.12)

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_{\text{H}^+} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{so}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{so}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,88 \cdot 1^2 + 0,44 \cdot 2^2) = 1,32.$$

Знаючи йонну силу розчину, коефіцієнт активності визначимо за рівнянням (3.13)

$$\lg \gamma_+ = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,32}}{1 + \sqrt{1,32}} = -0,27,$$

$$\gamma_+ = 0,54.$$

Тоді активність йонів гідрогену за рівнянням (3.10) дорівнюватиме

$$\alpha_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \cdot \gamma_+ = 0,88 \cdot 0,54 = 0,475 \text{ моль/л},$$

а водневий показник $\text{p}\alpha_{\text{H}^+} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = -\lg 0,475 = 0,32.$

Задача 2. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену і ступінь гідролізу солі в 800 мл розчину, який містить 10,6 г Натрій гідроген карбонату. Константи дисоціації карбонатної кислоти за ступенями відповідно дорівнюють $K_{\text{д, H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{д, HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язування. Для кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, концентрацію йонів гідрогену розрахуємо за рівнянням (3.29)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д, H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{д, HCO}_3^-}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Для розрахунку ступеня гідролізу треба знайти молярну концентрацію солі. Для чого розрахуємо кількість молей розчиненої солі

$$n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{10,6}{84} = 0,126 \text{ моль},$$

де M_{NaHCO_3} - молярна маса солі, г/моль. $M_{\text{NaHCO}_3} = 84$ г/моль.

Тоді молярну концентрацію солі визначимо з відповідної пропорції:

800 мл розчину вміщує 0,126 моля NaHCO_3 ,

1000 мл розчину вміщує X моль NaHCO_3 ,

$$X = \frac{1000 \cdot 0,126}{800} = 0,16 \text{ моль/л}.$$

Ступінь гідролізу солі розрахуємо за рівнянням (3.28)

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} \cdot K_{\text{Д,НСО}_3^-}}} = \frac{10^{-14}}{0,16 \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}} = 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 3. Скільки грамів солі NaAc треба додати до 500 мл 0,1 М розчину етанової кислоти (CH₃COOH), щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену в розчині у 1000 разів? $K_{\text{Д,НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Розрахуємо концентрацію йонів гідрогену в 0,1 М розчині НАс за формулою (3.17)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{к-ти}}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Суміш етанової кислоти з її сіллю – це кислий буферний розчин. Концентрація йонів гідрогену в буферному розчині визначається за рівнянням (3.36)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Звідки
$$C_{\text{соли}} = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{[\text{H}^+]}$$
.

За умовою задачі концентрація йонів гідрогену повинна зменшитися у 1000 разів, тобто $[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Тоді
$$C_{\text{NaAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{1,32 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \text{ моль/л.}$$

Маса солі, яку треба додати до 1л розчину, щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену у 1000, дорівнюватиме

$$m_{\text{NaAc}} = C_{\text{NaAc}} \cdot M_{\text{NaAc}} = 1,32 \cdot 82 = 108,2 \text{ г/л.}$$

До 500мл розчину треба додати у два рази менше солі, тобто 54,1г NaAc.

Задача 4. рН 0,2М розчину натрієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 10. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу солі.

Розв'язування. Щоб розрахувати константу і ступінь гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, треба визначити константу дисоціації кислоти за рівнянням (3.26)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,НА}^-}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{і} \quad K_{\text{Д,к-ти}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot C_{\text{соли}}}{10^{-14}}.$$

Оскільки $\text{pH}=10$, то $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л.

Тоді
$$K_{\text{Д,к-ти}} = \frac{10^{-20} \cdot 0,2}{10^{-14}} = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Константу гідролізу розрахуємо за рівнянням (3.21)

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Ступінь гідролізу – за рівнянням (3.22)

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2}} = 5 \cdot 10^{-4}.$$

3.6. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 1,12 л HCl в 500 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 1.

2. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 4 г натрій гідроксиду в 10 л води.

Відповідь: 12.

3. Розрахуйте рН розчину, отриманого при розведенні 50 мл 40,2 %-го розчину етанової кислоти водою до 1000 мл. $\rho=1,05$ г/мл. $K_{\text{Д,НА}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 2,6.

4. Обчисліть рН розчину, одержаного при розчиненні 2,24 л HCl в 6000 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 1,8.

5. Розрахуйте рОН розчину, одержаного при розведенні 100 мл 10 %-го розчину метанової кислоти водою до 1500 мл. $K_{\text{Д,НСООН}}=1,8 \cdot 10^{-4}$. $\rho=1,05$ г/мл.

Відповідь: 11,23.

6. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині, 250 мл якого містить 10,6 г Na_2CO_3 . $K_{\text{Д,НСО}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Відповідь: $6,9 \cdot 10^{-13}$; $1,45 \cdot 10^{-2}$.

7. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену, йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 500 мл якого містить 8,2 г NaAc . $K_{\text{Д,НАс}}=1,74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $5,8 \cdot 10^{-10}$; $1,22 \cdot 10^{-5}$; $3,4 \cdot 10^{-5}$.

8. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 200мл якого містить 1,06 г NaHCO_3 . $K_{\text{д, H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. $K_{\text{д, HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Відповідь: $1,075 \cdot 10^{-2}$; $5,7 \cdot 10^{-2}$.

9. Визначте концентрацію йонів гідрогену в розчинах: а) 0,5 М розчин NaH_2PO_4 ; б) 0,3 М розчин Na_2HPO_4 . $\text{p}K_1=1,96$. $\text{p}K_2=6,76$. $\text{p}K_3=12,44$.

Відповідь: а) $4,36 \cdot 10^{-5}$; б) $2,5 \cdot 10^{-10}$.

10. Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі Амоній хлориду, отриманого при розчиненні 2,675 г NH_4Cl в 500 мл води.

$K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-9}$ г-іон/л; $2,3 \cdot 10^{-5}$.

11. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині NH_4Ac , отриманого при розчиненні 3,85 г солі в 250 мл води. $K_{\text{д, HAc}}=1,74 \cdot 10^{-5}$.

$K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л; $1 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л.

12. Визначте концентрацію йонів гідрогену і водневий показник розчину, одержаного при розчиненні 6 г NaAc і 12 г етанової кислоти в 1 л води.

$K_{\text{д, HAc}}=1,74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $4,77 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л; 3,32.

13. В 250 мл води розчинили 50 мл 40 %-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,88 г/мл і 17,8 г Амоній хлориду. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і водневий показник одержаного розчину. $K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $3,7 \cdot 10^{-10}$ г-іон/л; 9,43.

14. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, отриманому при розчиненні 1,12 л Гідроген хлориду в 500 мл води за нормальних умов.

Відповідь: 0,071 г-іон/л.

15. В 500 мл води розчинили 150 мл 40,2 %-го розчину етанової кислоти густиною 1,05 г/мл. $K_{\text{д, HAc}}=1,74 \cdot 10^{-5}$. Визначте активність йонів гідрогену та ступінь дисоціації кислоти в отриманому розчині.

Відповідь: $4,9 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л; $3,27 \cdot 10^{-3}$.

16. Розрахуйте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50 мл 40 %-го розчину H_2SO_4 густиною 1,3 г/мл і 300 мл води.

Відповідь: 0,23 г-іон/л.

17. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50 мл 40 %-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,46 г/мл і 12,5 г Натрій ортофосфату з 500 мл води, враховуючи тільки перший ступінь дисоціації кислоти. $K_{д,Н_3РО_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.

Відповідь: $5,65 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л.

18. Розрахуйте, у скільки разів зміниться концентрація йонів гідрогену, якщо в 500 мл 0,1 М розчину метанової кислоти розчинити 13,6 г Натрій формиату.

Відповідь: зменшиться у 100 разів.

19. Скільки грамів Натрій ацетату необхідно додати до 400 мл 0,1 М етанової кислоти, щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену в розчині в 100 разів? $K_{д,НАс} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 4,33 г.

20. Скільки мілілітрів 30 %-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892 г/мл треба додати до розчину, який вміщує 10,7 г Амоній хлориду в 500 мл розчину, щоб рН=9,5? $K_{д,НН_4ОН} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 96 мл.

21. Визначте концентрацію і активність йонів гідрогену, рН розчину, одержаного при розчиненні 6,675 г Алюміній хлориду в 500 мл розчину. Константа гідролізу солі дорівнює $1,35 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $8,6 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л; $3,44 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л.

22. Скільки грамів Ферум (III) хлориду необхідно розчинити в 500 мл розчину, щоб рН=1,9? Константа гідролізу солі дорівнює $3,0 \cdot 10^{-3}$.

Відповідь: $4,39 \cdot 10^{-3}$ г.

23. Скільки грамів етандіової кислоти треба розчинити в 100 мл розчину, щоб рН розчину дорівнював 8,5? $K_{Н_2С_2О_4,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{Н_2С_2О_4,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1,65 \cdot 10^{-2}$ г.

24. Визначте ступінь дисоціації і рН розчину, одержаного при розчиненні 50 мл 30 %-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892 г/мл в 200 мл води. $K_{д,НН_4ОН} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $3,3 \cdot 10^{-3}$; 11,72.

25. 500 мл розчину вміщує 4,3 г пропенової кислоти. Визначте концентрацію йонів гідрогену, рН розчину і ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині. $K_{д,СН_3СН_2СООН} = 1,35 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1,25 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л; 2,9; $1,08 \cdot 10^{-2}$.

26. Скільки грамів Амоній хлориду необхідно додати до 200 мл 0,1 М розчину амоній гідроксиду, щоб зменшити концентрацію йонів гідроксиду в 100 разів? $K_{д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 1,44 г.

27. 500 мл розчину вміщує 6,2 г ортоборатної кислоти. Як зміниться рН розчину, якщо додати 20,2 г Натрій тетраборату? $K_{д, H_3BO_3} = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: 9,24.

28. рН 0,1 М розчину калієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 9,07. Визначте константу і ступінь гідролізу цієї солі.

Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-9}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$.

29. До 30 мл води додали 5 мл 3 М розчину KNO_2 . Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і рН отриманого розчину. $K_{д, HNO_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$.

Відповідь: 10^{-5} ; 9.

30. Скільки міліграмів Калій ціаніду міститься в 100 мл розчину, рН якого дорівнює 10,46? $K_{д, HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: 16,8 мг.

4. РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ ОСАД - РОЗЧИН. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

В аналітичній практиці дуже широко використовують процеси утворення і розчинення осадів. Розчинність різних речовин в одному і тому ж розчиннику або однієї речовини в різних розчинниках може коливатися у дуже широких межах. Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) у насиченому розчині, тобто такому, який характеризується динамічною рівновагою за умови сталої температури:

нерозчинена речовина (осад) \leftrightarrow речовина у розчині.

Всі солі, в тому числі і малорозчинні, відносяться до сильних електролітів. Через це при осадженні чи розчиненні малорозчинної солі у водному розчині в рівновазі з осадом знаходяться тільки йони солі. Рівняння динамічної рівноваги має вигляд



У стані рівноваги за умови сталої температури за одиницю часу в розчин переходить така кількість сполуки, яка за цей же час з розчину випадає в осад. Ця динамічна гетерогенна рівновага описується правилом добутку розчинності.

У насиченому розчині при сталій температурі добуток активностей йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною і називається добутком розчинності (ДР).

$$\text{ДР} = \alpha_{\text{Me}^+} \cdot \alpha_{\text{A}^-} \quad \text{або} \quad (4.1)$$

$$\text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot \gamma_{\text{Me}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}, \quad (4.2)$$

де α_{Me^+} і α_{A^-} - відповідно активність катіонів і аніонів;

$[\text{Me}^+]$ і $[\text{A}^-]$ - відповідно концентрації катіонів і аніонів;

γ_{Me^+} і γ_{A^-} - коефіцієнти активностей катіонів і аніонів.

Оскільки розчинність малорозчинного електроліту у воді дуже мала, то й концентрація йонів у розчині буде малою, а йонна сила розчину буде близькою до нуля. Тому коефіцієнти активностей йонів в таких розчинах будуть дорівнювати одиниці або наближатимуться до неї. Через це у виразах добутків розчинності можна замість добутку активностей брати добуток концентрацій йонів.

$$\text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-]. \quad (4.3)$$

Це значно спрощує розрахунки розчинності малорозчинних сполук.

Вираз добутку розчинності малорозчинної сполуки Me_mA_n , що дисоціює за рівнянням



матиме вигляд

$$\text{ДР} = [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n. \quad (4.4)$$

Умови виділення та розчинення осаду електроліту:

- якщо $[\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n > \text{ДР}$, то розчин пересичений, осад випадає;
- якщо $[\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n = \text{ДР}$, то розчин насичений, система знаходиться у стані рівноваги;
- якщо $[\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n < \text{ДР}$, то розчин ненасичений, осад розчиняється.

Осадження вважається повним, якщо концентрація йонів в розчині не перевищує 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л (межа чутливості аналітичних терезів).

Величина добутку розчинності використовується не тільки при вирішенні різних питань, пов'язаних з осадженням йонів у вигляді малорозчинних сполук, але і при визначенні умов переведення малорозчинних осадів у розчин. Важливою характеристикою малорозчинних сполук є їх розчинність в різних розчинниках.

Для бінарної малорозчинної сполуки MeA розчинність розраховується за рівнянням

$$P_{MeA} = \sqrt{ДР_{MeA}}, \quad (4.5)$$

для малорозчинних сполук типу $Me_m A_n$

$$P_{Me_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (4.6)$$

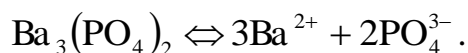
Для розчинення осаду треба зменшити концентрацію хоча б одного з йонів, що входить до складу малорозчинної сполуки. Це можливо внаслідок утворення слабкого електроліту, стійких комплексних йонів, зв'язування йонів у летку сполуку та зміни ступеня окиснення.

4.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте кількість грамів йонів Ba^{2+} в 1 л насиченого розчину Барій ортофосфату. Розрахуйте, як зміниться концентрація йонів Ba^{2+} , якщо в 1 л цього розчину розчинити 16,4 г Натрій ортофосфату.

$$ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = 6,03 \cdot 10^{-39}.$$

Розв'язування. $Ba_3(PO_4)_2$ – це малорозчинна сполука, яка дисоціює за рівнянням



Оскільки з однієї молекули солі $Ba_3(PO_4)_2$ утворюються 3 йони Ba^{2+} і 2 йони PO_4^{3-} , то прийнявши концентрацію солі в розчині за X , одержимо $[Ba^{2+}] = 3X$ і $[PO_4^{3-}] = 2X$. Тоді

$$ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3X)^3 \cdot (2X)^2.$$

Розрахуємо розчинність цієї сполуки за рівнянням (4.6)

$$P_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = m+n \sqrt[m \cdot n]{\text{ДР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}} = 3+2 \sqrt[3 \cdot 2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Концентрація йонів Ba^{2+} у розчині дорівнює

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3X = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-9} = 24 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$\text{а в г/л } [\text{Ba}^{2+}] = A_{\text{Ba}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] = 137 \cdot 24 \cdot 10^{-9} = 3,29 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

При введенні в розчин солі Na_3PO_4 можна прийняти, що загальна концентрація йонів PO_4^{3-} в розчині буде дорівнювати концентрації цієї солі. Концентрацією йонів PO_4^{3-} , що утворюються при розчиненні $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, можна знехтувати, оскільки розчинність цієї сполуки дуже мала.

Визначимо молярну концентрацію солі Na_3PO_4 :

$$M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 164 \text{ г/моль}; \quad C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1 \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = C_M = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Вираз добутку розчинності $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ після додавання у розчин солі Na_3PO_4 матиме вигляд $\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot 0,1^2$.

$$\text{Звідси } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}}{0,1^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{10^{-2}}} = 8,45 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Концентрація йонів Ba^{2+} після додавання до 1 л розчину 16,4 г Na_3PO_4 зменшилась у

$$\frac{24 \cdot 10^{-9}}{8,45 \cdot 10^{-13}} = 2,84 \cdot 10^4 \text{ разів.}$$

Задача 2. Визначте добуток розчинності Стронцій карбонату, якщо його розчинність при 25°C дорівнює 0,001554 г/л. $M_{\text{SrCO}_3} = 148 \text{ г/моль}$.

Розв'язування. Визначимо розчинність SrCO_3 в моль/л

$$P_{\text{SrCO}_3} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Стронцій карбонату дисоціює за схемою

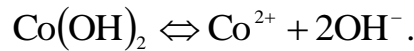


Виходячи з рівняння дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності

$$\text{ДР} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 3. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження кобальт гідроксиду з 0,1 М розчину Кобальт сульфату.
 $ДР_{Co(OH)_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

Розв'язування. У розчині $Co(OH)_2$ дисоціює за схемою



Тоді добуток розчинності становитиме

$$ДР_{Co(OH)_2} = [Co^{2+}] \cdot [OH^-]^2.$$

Оскільки $CoSO_4$ - сильний електроліт і при дисоціації однієї молекули солі $CoSO_4$ утворюється один йон Co^{2+} , то $[Co^{2+}] = C_{\text{соли}} = 0,1$ моль/л, а

$$ДР_{Co(OH)_2} = 0,1 \cdot [OH^-]^2.$$

Звідси

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{ДР_{Co(OH)_2}}{0,1}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-1}}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Виходячи з йонного добутку води, маємо

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-7}} = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник розчину на початку осадження $Co(OH)_2$ буде дорівнювати

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 7,1 \cdot 10^{-8} = 7,15.$$

В кінці осадження концентрація йонів Co^{2+} повинна дорівнювати 10^{-6} моль/л.

Тоді

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}}} = 4,47 \cdot 10^{-5},$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-5}} = 2,24 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{а } pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,24 \cdot 10^{-10} = 9,65.$$

Задача 4. Визначте, чи випаде осад Нікель сульфідом з 0,1 М розчину Нікель сульфату, що містить 0,2 М етанової кислоти, при насиченні розчину дигідроген сульфідом при кімнатній температурі. $ДР_{NiS} = 3,2 \cdot 10^{-19}$.
 $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{\text{нас}, H_2S} = 0,1M$. $K_{д, HAc} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Дигідроген сульфїду – слабка кислота, яка дисоціює за схемою



Звідси

$$K_{\text{д, H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

$$\text{а } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{д, H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Концентрацію йонів гїдрогену в розчинї слаької етанової кислоти розрахуємо за рївнянням (3.17)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д, HAc}} \cdot C_{\text{HAc}}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тодї

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}}{(1,87 \cdot 10^{-3})^2} = 3,4 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Оскїльки NiSO_4 - сильний електролїт, то $[\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{соли}} = 0,1 \text{ моль/л.}$

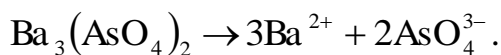
Осадок малорозчинної сполуки буде випадати за умови, якщо $[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] > \text{ДР}_{\text{NiS}}$.

$$[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-1} \cdot 3,4 \cdot 10^{-16} = 3,4 \cdot 10^{-17} > 3,2 \cdot 10^{-19}.$$

Отже, за цих умов осад NiS буде випадати.

Задача 5. Як змїниться розчинність $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ при додаваннї до його насиченого розчину 0,1 М розчину хлориду барїю. $\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = 1,1 \cdot 10^{-13}$.

Розв'язування. В насиченому розчинї осад $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ дисоціює за схемою



Добуток розчинності становитиме $\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2$.

Розчинність в насиченому розчинї розрахуємо за рївнянням (4.6)

$$P_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}_{\text{Me}_m\text{An}_n}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При додаваннї 0,1 М розчину BaCl_2 розчинність становитиме

$$P_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = \sqrt{\frac{\text{ДР}}{[\text{Ba}^{2+}]^3}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{0,1^3}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Розчинність зменшилась

$$\frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,05 \cdot 10^{-5}} \approx 100 \text{ разів.}$$

4.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $\text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

Відповідь: $1,8 \cdot 10^{-10}$ г-іон/л; $2 \cdot 10^{-8}$ г/л.

2. Визначте добуток розчинності Кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069 г/л при 25°C .

Відповідь: $4,8 \cdot 10^{-9}$.

3. Розчинність Кальцій карбонату при 25°C дорівнює 0,00069 г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність Кальцій карбонату, якщо до 0,5 л цього розчину додати 10,6 г Na_2CO_3 . $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Відповідь: зменшиться приблизно у 10^{-6} разів.

4. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум (II) хлориду при змішуванні 0,05 н розчину Плюмбум (II) нітрату з рівним об'ємом 0,05 н розчину гідроген хлориду. $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: осад не випадає.

5. Обчисліть, чи буде утворюватись осад Стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів SrCl_2 і K_2SO_4 . $\text{ДР}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

Відповідь: осад не випадає.

6. Визначте, чи буде випадати осад Барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів BaCl_2 і K_2SO_4 . $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Відповідь: осад випаде.

7. Концентрація йонів S^{2-} у водному розчині дигідроген сульфїду дорівнює $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфїду в насиченому розчині Плюмбум (II) хлориду. $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$;

$\text{ДР}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.

Відповідь: осад випаде.

8. Розрахуйте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4} М розчину $Pb(NO_3)_2$ і 10^{-3} М розчину $Fe_2(SO_4)_3$.
 $DP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: осад випаде.

9. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження алюміній (III) гідроксиду, якщо $DP_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а початкова концентрація йонів Al^{3+} в розчині – 0,1 моль/л.

Відповідь: початок осадження рН=3; кінець осадження рН=5,3.

10. Визначте кількість грамів йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$.
 $DP_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.

Відповідь: $4,75 \cdot 10^{-12}$ г/л.

11. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині Кальцій ортоарсенату. $DP_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.

Відповідь: $3,64 \cdot 10^{-3}$ г/л.

12. Визначте кількість грамів йонів Fe^{3+} в насиченому розчині берлінської блакиті. $DP_{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} = 3 \cdot 10^{-41}$.

Відповідь: $2,6 \cdot 10^{-5}$ г/л.

13. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження Кадмій сульфідом з 0,01 М розчину Кадмій сульфату при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1 М. $DP_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}$.
 $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.

Відповідь: початок осадження рН=-1,59; кінець осадження рН=-0,41.

14. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження Манган сульфідом з 0,001М розчину Манган (II) хлориду при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1М.
 $DP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-13}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.

Відповідь: початок осадження рН=5,66; кінець осадження рН=7,16.

15. Визначте величини рН, при яких починається і закінчується осадження ферум (II) гідроксиду і ферум (III) гідроксиду з 0,1 М розчинів відповідних

солей. Поясніть різницю в кислотності розчинів. $ДР_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}$;
 $ДР_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

Відповідь: початок осадження $Fe(OH)_2$ $pH=7$; кінець осадження $pH=9,5$.
початок осадження $Fe(OH)_3$ $pH=1,12$; кінець осадження $pH=3,5$.

16. Обчисліть величину pH , при якій починається осадження хром (II) гідроксиду і хром (III) гідроксиду з 0,1M розчинів відповідних солей. Поясніть, якому ступеню окислення хрому надають перевагу при його відділенні шляхом осадження розчином аміаку. $ДР_{Cr(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-17}$.

$$ДР_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}.$$

Відповідь: початок осадження $Cr(OH)_2$ $pH=5$; кінець осадження $pH=8,5$; початок осадження $Cr(OH)_3$ $pH=4,4$; кінець осадження $pH=6,4$.

17. Розрахуйте добуток розчинності Барій пірофосфату, якщо в 100мл розчину міститься $90,552 \cdot 10^{-4}$ г $Ba_2P_2O_7$.

Відповідь: $3 \cdot 10^{-11}$.

18. Визначте, чи випаде осад $MgNH_4PO_4$, якщо змішати рівні об'єми 0,01M розчинів $MgCl_2$, NH_4OH і Na_2HPO_4 . $ДР_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.
 $K_{д,NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$. $K_{д,HPO_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

Відповідь: осад випадає.

19. У 500 мл міститься 0,16г бром-іону. Визначте кількість мілілітрів 1 M розчину Плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження $PbBr_2$.
 $ДР_{PbBr_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.

Відповідь: 100 мл.

20. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження Кобальт сульфїду, якщо пропускати дигідроген сульфїду до насичення через 0,01 M розчин Кобальт (II) хлориду при $pH=7$. $ДР_{CoS} = 4 \cdot 10^{-21}$. $K_{д,H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{нас,H_2S} = 0,1M$.

Відповідь: відбувається повне осадження.

21. Чи можна вважати розчин Аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л?
 $ДР_{Ag_3PO_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

Відповідь: розчин насичений.

22. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад магній (II) гідроксиду з 0,02 М розчину Магній (II) хлориду у присутності 0,02 М розчину Амоній хлориду.

$$D_{P_{Mg(OH)_2}} = 6 \cdot 10^{-10}.$$

Відповідь: осад не утворюється.

23. Визначте концентрацію хромат-іонів на початку осадження Плюмбум хромату з 0,01 М розчину Плюмбум (II) нітрату. $D_{P_{PbCrO_4}} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

Відповідь: $1,8 \cdot 10^{-12}$ г-іон/л.

24. Чи можливе осадження Цинк сульфїду з розчину, що містить 0,04 моль/л Цинк сульфату і 0,4 моль/л Амоній хлориду, насиченого дигідроген сульфїдом? $D_{P_{ZnS}} = 1,6 \cdot 10^{-24}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

Відповідь: осадження можливе.

25. Визначте концентрацію амоній гідроксиду, при якій починається утворення осаду ферум (III) гідроксиду з 0,001 М розчину Ферум (III) хлориду. $D_{P_{Fe(OH)_3}} = 3,2 \cdot 10^{-38}$. $K_{д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-18}$ г-іон/л.

26. Визначте концентрацію йонів Pb^{2+} : а) в насиченому розчині Плюмбум хромату; б) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01 М розчину Na_2CrO_4 ; в) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01 М розчину $Pb(NO_3)_2$. $D_{P_{PbCrO_4}} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

Відповідь: а) $1,34 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л; б) $1,8 \cdot 10^{-12}$ г-іон/л; в) 10^{-2} г-іон/л.

27. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад Манган сульфїду при насиченні гідроген сульфїдом розчину, що містить 0,01 М $MnSO_4$, 0,1 М NH_4Cl і 0,01 М NH_4OH . $D_{P_{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$. $K_{д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

Відповідь: осад утворюється.

28. Визначте рН розчину, при якому з 0,01 М Ферум (II) сульфату не буде випадати осад Ферум (II) сульфїду при насиченні цього розчину дигідроген сульфїдом. $D_{P_{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

Відповідь: 5,81.

29. Визначте добуток розчинності Плюмбум (II) йодиду, якщо для розчинення 1,2 г цієї солі потрібно 4 л води.

Відповідь: $1,1 \cdot 10^{-9}$.

30. Визначте залишковий вміст йонів Ag^+ (г/л) при насиченні розчину гідроген сульфідом при $\text{pH}=1$. $K_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$. $C_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.
 $\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

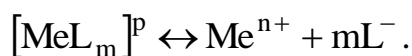
Відповідь: $7,8 \cdot 10^{-13}$ г/л.

5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАННЯ І ОКИСЛЕННЯ – ВІДНОВЛЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Комплексні сполуки широко використовують як в якісному, так і в кількісному аналізі речовин. Найчастіше їх застосовують у гравіметричному, титриметричному, спектрофотометричному аналізі, при маскуванні сторонніх йонів та розчиненні осадів.

У молекулі комплексної сполуки центральне положення займає позитивно заряджений йон, який називається комплексоутворювачем. З ним зв'язані йони або молекули, які називають лігандами. Разом з центральним йоном ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Йони, що розміщуються за внутрішньою сферою, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють за типом сильного електроліту на прості та комплексні йони. В свою чергу, комплексні йони у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти.



Міцність комплексних йонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}^-]^m}{[[\text{MeL}_m]^p]}, \quad (5.1)$$

де $[\text{Me}^{n+}]$ - рівноважна концентрація йонів комплексоутворювача;

$[\text{L}^-]$ - рівноважна концентрація йонів ліганду в ступені, що дорівнює координаційному числу – m ; $[[\text{MeL}_m]^p]$ - рівноважна концентрація комплексного йона в розчині; p – заряд комплексного йона.

Комплексний йон тим стійкіший, чим менша його константа нестійкості. Величини констант нестійкості залежать від природи комплексу і температури.

Реакції окиснення – відновлення також мають велике значення у хімічному аналізі. До них відносяться реакції, в яких відбувається перехід електронів від йонів або атомів одних речовин до інших.

Кількісною характеристикою реакцій окиснення – відновлення є окисно – відновний потенціал. На електродний потенціал окисно – відновної системи впливають активності (концентрації) окисної і відновної форми, температура і, в багатьох випадках, рН середовища. Залежність електродного потенціалу (φ) від цих факторів виражає рівняння Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}}, \quad (5.2)$$

де φ° – стандартний окисно – відновний потенціал даної системи, В; F – стала Фарадея (96484 Кл/моль); R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К); n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі; $\alpha_{\text{ок.}}$ і $\alpha_{\text{відн.}}$ - активності окисної і відновної форм системи; T – абсолютна температура, К.

Якщо в рівнянні Нернста замість буквених позначень внести їх числові значення, взяти температуру 298К, замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння Нернста, зручне для розрахунків потенціалу окисно – відновної системи

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}}. \quad (5.3)$$

Для розбавлених розчинів активність окисної та відновної форм можна замінити їх рівноважними концентраціями. Тоді рівняння Нернста матиме вигляд

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок.}}}{C_{\text{відн.}}}. \quad (5.4)$$

Для металевих редокс – систем $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^{\circ}$ розрахункова формула виглядає наступним чином

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (5.5)$$

У випадках, коли окисненнєвмісна окисна форма переходить у відновну за участю йонів гідрогену, треба при розрахунках потенціалу враховувати рН середовища

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^m}{\alpha_{\text{відн.}}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок.}} \cdot C_{\text{H}^+}^m}{C_{\text{відн.}}}, \quad (5.6)$$

де $\alpha_{\text{ок.}}$, $\alpha_{\text{відн.}}$, $C_{\text{ок.}}$, $C_{\text{відн.}}$ - відповідно активності і концентрації окисної та відновної форм системи; α_{H^+} , C_{H^+} , - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині, m – число йонів гідрогену, що приймають участь у реакції.

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням

$$\varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg \alpha_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH} \quad \text{або} \quad \varphi_{\text{2H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}, \quad (5.7)$$

де α_{H^+} , $[\text{H}^+]$ - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині; $\text{p}\alpha_{\text{H}^+}$, pH - відповідно показник активності йонів гідрогену і водневий показник.

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}}, \quad (5.8)$$

де $\varphi_{\text{К}}$ і $\varphi_{\text{А}}$ - відповідно потенціал катода і анода, В.

Електрорушійну силу концентраційного елемента, що складається з двох однакових електродів, занурених у розчини одного і того самого електроліту різної концентрації, можна визначити за рівнянням

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad (5.9)$$

де α_1 і α_2 - активності йонів металу в розчинах за умови, що $\alpha_1 > \alpha_2$.

Константу рівноваги окисно – відновної реакції розраховують за рівнянням

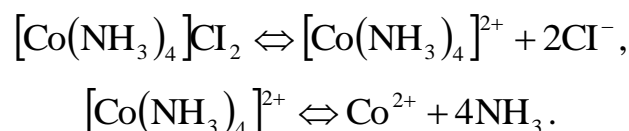
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n(\varphi_{\text{ок.}}^{\circ} - \varphi_{\text{відн.}}^{\circ})}{0,059}, \quad (5.10)$$

де $\varphi_{\text{ок.}}^{\circ}$, $\varphi_{\text{відн.}}^{\circ}$ - стандартні потенціали окисника і відновника, В; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно – відновній реакції.

5.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1 М розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо до нього додати 1М розчин аміаку. $K_{\text{H}} = 8,5 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язування. Дисоціація комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ відбувається за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}.$$

Якщо прийняти, що дисоціює x комплексних йонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, то при цьому утворюється x йонів Co^{2+} і $4x$ NH_3 . Оскільки ступінь дисоціації комплексу мала, то можна вважати, що $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Тоді
$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1}.$$

Звідси

$$x = [\text{Co}^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{H}} \cdot 0,1}{4^4}} = \sqrt[5]{\frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1}{256}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

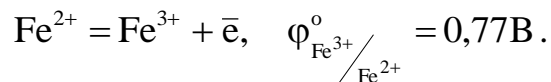
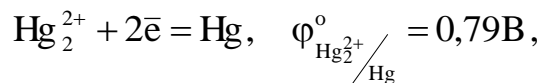
Якщо до розчину комплексної сполуки додати 1 М розчин NH_3 , то

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot 1^4}{10^{-1}}, \text{ а } [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{\text{H}} \cdot 10^{-1}}{1^4} = \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}}{1} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Після додавання до розчину комплексної сполуки 1 М розчину NH_3 , дисоціація комплексного йону знизилась. Концентрація йонів Co^{2+} зменшилась у $\frac{2 \cdot 10^{-2}}{8,5 \cdot 10^{-7}} = 23530$ разів.

Задача 2. Визначте константу рівноваги і напрямок реакції $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Розв'язування. В реакції приймають участь дві електрохімічні системи:



Константу рівноваги окисно – відновної реакції розрахуємо за рівнянням (5.10)

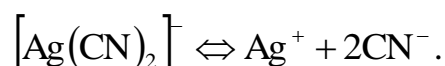
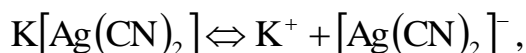
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(\varphi_{\text{ок.}}^{\circ} - \varphi_{\text{відн.}}^{\circ}) \cdot n}{0,059} = \frac{(0,79 - 0,77) \cdot 2}{0,059} = 0,678.$$

Звідси
$$K_{\text{рівн.}} = 10^{0,678} = 4,76.$$

Оскільки константа рівноваги незначно відрізняється від одиниці, то система знаходиться близько до рівноважного стану.

Задача 3. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1 М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ додати 16,6 г KI ? $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$. $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Розв'язування. Комплексна сполука дисоціює за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^{-}]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}]}.$$

Якщо дисоціює x комплексних йонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$, то утворюється x йонів Ag^+ і $2x$ йонів CN^{-} . Оскільки ступінь дисоціації комплексу малий, то можна вважати, що концентрація йонів $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}] = 0,1$ моль/л. Тоді

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,1}.$$

Звідси

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_H \cdot 0,1}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{-1}}{4}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо кількість молей доданої солі KJ

$$n_{KJ} = \frac{m_{KJ}}{M_{KJ}} = \frac{16,6}{166} = 0,1 \text{ моль.}$$

Оскільки KJ - сильний електроліт, то $[J^-] = [KJ] = 0,1$ моль. Осад AgJ буде випадати, якщо $[Ag^+] \cdot [J^-] > DР_{AgJ}$.

$$[Ag^+] \cdot [J^-] = 2,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 = 2,9 \cdot 10^{-9} > 8,7 \cdot 10^{-17}.$$

Так як знайдена величина, більша за добуток розчинності AgJ , то осад утворюється.

Задача 4. Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+ / Ag в насиченому розчині Аргентум йодиду, а також після додавання в розчин 3,32 г/л Калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $DР_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799V$.

Розв'язування. Потенціал срібного електрода, зануреного у насичений розчин Аргентум йодиду, розрахуємо за рівнянням Нернста (5.5)

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg [Ag^+].$$

Концентрацію йонів Ag^+ у розчині розрахуємо, виходячи з добутку розчинності AgJ .

$$DР_{AgJ} = [Ag^+] \cdot [J^-].$$

$AgJ = Ag^+ + J^-$, оскільки $[Ag^+] = [J^-]$, то

$$[Ag^+] = \sqrt{DР_{AgJ}} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,799 + 0,059 \lg 9,1 \cdot 10^{-9} = 0,325V.$$

Після додавання у розчин солі KJ концентрація йонів J^- буде дорівнювати концентрації розчиненої солі з однойменним аніоном, що становитиме

$$n_{\text{KJ}} = \frac{m_{\text{KJ}}}{M_{\text{KJ}}} = \frac{3,32}{166} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію йонів Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgJ}}}{[\text{J}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4,15 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \lg 4,15 \cdot 10^{-15} = -0,0495 \text{ В.}$$

Потенціал електрода різко зменшується, переходячи в негативну область, за рахунок зменшення ступеня дисоціації малорозчинної сполуки завдяки додаванню солі з однойменним йоном.

5.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) $0,1 \text{ M NiCl}_2$; б) $0,1 \text{ M} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; в) $0,1 \text{ M} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в присутності 1 M розчину NH_3 . $K_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-9}$.

Відповідь: а) 10^{-1} моль/л; б) 10^{-2} моль/л; в) $6 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

2. Константа нестійкості йонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в 10^{-2} M розчині $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а також після додавання до цього розчину 10^{-2} M KCN . Поясніть різницю.

Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-7}$ г-іон/л; 10^{-21} г-іон/л.

3. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює $0,997 \text{ В}$ $\text{Au} / [\text{Au}(\text{CNS})_4]^- // 0,1 \text{ M} // 0,1 \text{ M AuCl}_3 / \text{Au}$.

Відповідь: 10^{-42} .

4. Обчисліть концентрацію йонів Cd^{2+} в 10^{-2} M розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ в присутності $6,5 \text{ г/л KCN}$. $K_{\text{H}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$.

Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-12}$ г-іон/л.

5. Мідний електрод занурений в $0,1 \text{ M}$ розчини: а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; б) $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$; в) $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$. Константи нестійкості цих комплексних сполук

відповідно дорівнюють $1,38 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $4,47 \cdot 10^{-6}$. Визначте потенціал електрода в кожному розчині.

Відповідь: а)-0,37 В; б)-0,933 В; в)-0,019 В.

6. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум хлориду, якщо до 0,1М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ додати 0,1 моль хлорид-іону. $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{K}_\text{H} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: осад утворюється.

7. Визначте, чи буде випадати осад AgBr , якщо до 0,1М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, який вміщує 0,1 моль/л NH_3 , додати 0,01 моль/л KBr . $\text{K}_\text{H} = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

Відповідь: осад утворюється.

8. Визначте, чи випаде осад Аргентум броміду, якщо до 0,01 М розчину $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ додати 0,1 М KBr . $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $\text{K}_\text{H} = 1 \cdot 10^{-21}$.

Відповідь: осад утворюється.

9. Скільки молей аміаку повинен вміщувати 1 л 0,1 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,645г KCl не утворювався осад AgCl ? $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{K}_\text{H} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

Відповідь: 0,825 моль/л.

10. Розрахуйте масу йонів Co^{2+} , що вміщує 1 л 0,1 М розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. $\text{K}_\text{H} = 1,25 \cdot 10^{-5}$.

Відповідь: 2,48 г/л.

11. Розрахуйте константу рівноваги реакції при $\text{pH}=1$ і $\text{pH}=9$ $\text{J}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ}$ та визначте, в який бік зсунута рівновага цієї реакції. Концентрації окисної та відновної форм однакові. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$; $\varphi_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^0 = 0,536\text{В}$.

Відповідь: 15,27, рівновага; $3,1 \cdot 10^{15}$, на 100 % праворуч.

12. Розрахуйте потенціал напівреакції $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}=1$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{HAsO}_2] = 10^{-1}$ моль/л. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$.

Відповідь: 0,53 В.

13. Розрахуйте потенціал напівреакції $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ при $\text{pH} = 9$, $[\text{AsO}_4^{3-}] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{AsO}_2^-] = 10^{-1}$ моль/л та визначте окисно-відновну здатність цієї системи. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$.

Відповідь: $-0,0095\text{ В}$.

14. Напишіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ та розрахуйте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 1$, $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л. Якими властивостями володіє дана система в окисно-відновних реакціях? $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

Відповідь: $\text{MnO}_4^{2-} = 5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. $1,434\text{В}$, окисник.

15. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ та визначте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 7$; $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-1}$ моль/л; $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 0,6\text{В}$.

Відповідь: $0,03\text{ В}$.

16. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ та визначте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 9$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-1}$ моль/л; $\varphi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3}^0 = -0,13\text{В}$.

Відповідь: $-1,03\text{ В}$.

17. Визначте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила елемента $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+ (a = 10^{-1}\text{М}) // \text{KCl}, \text{AgCl}_{\text{нас.}}/\text{Ag}$ дорівнює $0,101\text{В}$. $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,224\text{В}$.

Відповідь: $8,9 \cdot 10^{-10}$.

18. Розрахуйте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}, \text{KCl} // 0,1\text{М}, \text{AgNO}_3/\text{Ag}$, дорівнює $0,808\text{В}$. $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,224\text{В}$, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$.

Відповідь: $1,74 \cdot 10^{-10}$.

19. Електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ni}/\text{NiSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2, \text{Pt}$, дорівнює $0,309\text{В}$. Визначте активність іонів Ni^{2+} , якщо концентрація іонів H^+ становить 1 моль/л . $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23\text{В}$.

Відповідь: $2,1 \cdot 10^{-3}$ г-іон/л.

20. Визначте потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 7$, $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-1}$ моль/л, $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

Відповідь: 0,891 В.

21. Визначте кислотність середовища, якщо потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л; $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-4}$ моль/л, дорівнює 0,778В.
 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

Відповідь: $2,5 \cdot 10^{-8}$, лужне.

22. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин AgJ , що вміщує йодид-іони, активність яких дорівнює 1 моль/л.
 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$, $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Відповідь: 0,086 В.

23. Електрорушійна сила гальванічного елемента, що складається з платинового та насиченого каломельного електродів, занурених у розчин з йонами Fe^{2+} та Fe^{3+} , дорівнює 0,558В. Знайдіть співвідношення $\frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$.

$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}$, $\varphi_{\text{кал.}}^0 = 0,2438\text{В}$.

Відповідь: 3,5.

24. Визначте, чи буде випадати осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ додати 16,6г KJ . $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$, $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

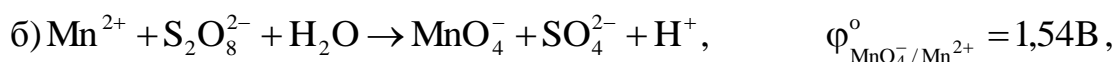
Відповідь: осад випадає.

25. Розрахуйте електрорушійну силу і константу рівноваги реакції, що протікає в гальванічному елементі $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(0,01\text{М})//\text{Sn}^{2+}(0,01\text{М})/\text{Sn}$.
 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$, $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,140\text{В}$. Напишіть рівняння реакції.

Відповідь: $1,3 \cdot 10^{21}$.

26. Розрахуйте константу рівноваги реакцій, в яких уперед необхідно підібрати коефіцієнти:

а) $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}$, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229\text{В}$;



$$\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 2,0\text{В}.$$

Відповідь: а) $6,1 \cdot 10^{32}$; б) $9,2 \cdot 10^{77}$.

27. Для реакції $\text{J}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 2$ і $\text{pH} = 8$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть напрям реакції за даних умов.

$$\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^{\circ} = 0,56\text{В}; \quad \varphi_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^{\circ} = 0,536\text{В}.$$

Відповідь: $1,5 \cdot 10^3$ праворуч; 10^{16} праворуч.

28. Для реакції $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 1$ і $\text{pH} = 10$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть, в який бік зсунута рівновага цієї реакції за даних умов? $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\circ} = 1,52\text{В}$, $\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^{\circ} = 1,087\text{В}$.

Відповідь: $4,8 \cdot 10^{30}$ праворуч; $9,6 \cdot 10^{53}$ праворуч.

29. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в чисту воду; б) в розчин з $\text{pH} = 3,5$; в) в розчин з $\text{pH} = 11$.

Відповідь: а) $-0,413\text{ В}$; б) $-0,2065\text{ В}$; в) $-0,649\text{ В}$.

30. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в $0,5\text{М}$ розчин етанової кислоти, $K_{\text{д,НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; б) в 10% розчин HCN , $K_{\text{д,HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$; в) в розчин, 1 л якого вміщує $5,6\text{ г}$ KOH .

Відповідь: а) $-0,150\text{ В}$; б) $-0,255\text{ В}$; в) $-0,767\text{ В}$.

6. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Метрологія – це наука про вимірювання і оцінку похибок цих вимірювань.

Для вивчення основ статистичної обробки результатів аналізу слід засвоїти аналітичну і математичну термінологію в теорії похибок. Нижче даються основні визначення.

Одиничне визначення (окремий результат) – однократне проведення усієї послідовності операцій за методикою аналізу. Варіанта (X) – це числове значення одиничного визначення.

Паралельне визначення – отримання декількох результатів одиничних визначень для однієї проби за однакових умов.

Результат аналізу – середнє значення результатів паралельних визначень з указаним довірчим інтервалом.

Вибірка – сукупність результатів вимірювань аналітичних сигналів і концентрацій. Вибірка складається з варіант - визначених значень величин, що вимірюються. В аналітичній хімії число паралельних визначень є невеликим і сукупність отриманих результатів називають вибіркою або випадковою вибіркою. Середнє значення результатів випадкової вибірки називають вибірковою середнім.

Середнє значення – оцінка положення центра розсіювання варіантів, які складають вибірку, - середнє арифметичне або медіана. Воно визначається як сума варіант, поділена на число варіант (\bar{X}). Середнє арифметичне отриманих величин, що вимірюються, називають генеральним середнім.

Довірчий інтервал – інтервал концентрацій або кількості речовини, в якому із заданою довірчою вірогідністю міститься середнє значення результату.

6.1. Правила поводження зі значущими цифрами

Щоб підрахувати число значущих цифр, відкидають всі нулі зліва від першої цифри. Нулі праворуч входять у число значущих цифр, тому що вони характеризують точність. Наприклад, числа 0,247; 247 і 0,00247 мають три значущі цифри. Але число 24700 має п'ять значущих цифр.

Основними правилами поводження зі значущими цифрами є:

1. Число, яким виражають результат аналізу або іншого вимірювання, повинно характеризувати не тільки числове значення результату, а й відтворюваність методу. Для цього в результаті треба писати стільки значущих цифр, щоб остання цифра була сумнівною, а передостання – вірогідною. Наприклад, є різниця між позначенням величини наважки 0,1000г і 0,10г. Перше число означає, що наважку в одну десятку частку грама брали на аналітичних терезах з точністю до однієї десятитисячної грама, а друге – що ту саму наважку брали на технічних терезах з точністю близько однієї соті грама. Якщо виміряли 25 см³ розчину мірним циліндром

(що може дати похибку $\pm 1 \text{ см}^3$), то слід писати, що взято 25 см^3 , бо останній знак числа є сумнівним. Якщо ж виміряли 25 см^3 розчину добре перевіреною піпеткою з ціною поділки $0,01 \text{ см}^3$, тоді результат вимірювання можна записати цифрою $25,00 \text{ см}^3$.

2. Ніякі арифметичні дії з результатами спостережень не можуть збільшити точність цих спостережень і точність кінцевого результату. Тому, якщо в ланцюгу обчислень (або вимірювань) є будь-яке не дуже надійне число, то точність кінцевого результату не може бути більшою, ніж точність найменш надійної ланки. З цього загального правила можна вивести такі конкретні часткові правила:

а) при додаванні і відніманні величин слід зберігати в кінцевому результаті (як і в додатках) не більше цифр після коми, ніж їх є в найменш вірогідному числі. Наприклад, при визначенні молярної маси оксиду заліза (III) неправильним буде обчислення

$$55,847 \times 2 + 15,9994 \times 3 = 159,6922 \text{ г/моль},$$

а правильним –

$$55,847 \times 2 + 15,999 \times 3 = 159,691 \text{ г/моль}.$$

б) при множенні і діленні величин слід зберігати в кінцевому результаті (і в проміжних обчисленнях) не більше значущих цифр, ніж їх є в найменш вірогідному числі.

Приклад. Наважку $1,0009 \text{ г}$ сплаву, що містить сірку, обробили певним чином і одержали $0,0118 \text{ г}$ прожареного осаду BaSO_4 . Загальна формула для обчислення вмісту сірки має вигляд

$$S(\%) = \frac{\text{маса BaSO}_4 \times \text{мольна маса S} \times 100}{\text{маса наважки} \times \text{мольна маса BaSO}_4}.$$

Невірним буде запис для обчислення

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,064 \times 100}{1,0009 \times 233,402}.$$

Дійсно, найменш вірогідним числом у цьому випадку є маса осаду BaSO_4 , що містить три значущих цифри. Тому треба і в решті чисел, а також у результаті обчислення, залишити тільки три значущі цифри

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,1 \times 100}{1,00 \times 233} = 0,163.$$

6.2. Класифікація похибок аналізу

Як і в будь-якому вимірюванні, у результатах аналітичних визначень завжди міститься певна похибка. Оцінка похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою.

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від дійсного значення величини, що вимірюється.

Абсолютна похибка аналізу (ΔX_i) – це різниця між отриманим результатом і дійсним. Вона дорівнює

$$\Delta X_i = X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}, \quad (6.1)$$

де $X_{\text{од.}}$ – одержаний результат аналізу; $X_{\text{дійсн.}}$ – дійсний вміст компонента, що аналізується.

Відносною похибкою (δ) називають відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірюваної величини. Зазвичай відносну похибку виражають у відсотках

$$\delta(\%) = \frac{\Delta X_i}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100 = \frac{X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100. \quad (6.2)$$

Розрізняють систематичні та випадкові похибки.

Систематичною називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях лишається сталою за величиною і знаком або змінюється закономірно. Джерелом систематичних похибок можуть бути недосконалість методу аналізу, забруднені реактиви, не точні вимірювальні прилади, індивідуальні властивості аналітика тощо. Найважливішими методами встановлення наявності систематичних похибок є виконання аналізу принципово різними методами, застосування методу додатків, аналіз стандартних зразків. Визначивши причину систематичної похибки, її усувають або вводять поправочний коефіцієнт.

Випадковою похибкою називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях змінюється випадково (може змінюватися не тільки величина похибки, але і її знак). Поява випадкових похибок розглядається як випадкове явище, їх не можна спрогнозувати і усунути. Зменшення впливу випадкових похибок на результати аналізу досягається проведенням

декількох паралельних визначень та обробкою їх результатів методами математичної статистики.

Якщо один (чи декілька) з паралельних результатів значно відрізняється від інших, то його вважають грубою випадковою похибкою (промахом). Встановивши наявність грубої похибки, цей результат відкидають і повторюють статистичну обробку.

6.3. Статистична обробка результатів аналізу

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкта є їх правильність та точність (відтворюваність).

Завдяки похибкам замість істинного значення величини, що вимірюється, ми отримуємо наближені значення. Точність аналізу – дуже важлива метрологічна характеристика методу, що показує наближеність до нуля всіх видів похибок. Точність аналізу має дві сторони: правильність і відтворюваність.

Правильність характеризує відповідність результату аналізу дійсному вмісту компонента в об'єкті, що аналізується. Вона пов'язана з систематичними похибками.

Відтворюваність характеризує розкиданість окремих результатів. Її оцінюють відносно середнього або дійсного значення. Якщо кілька паралельних визначень дають мале відхилення від середнього результату, це характеризує високу відтворюваність роботи. Отже відтворюваність є важливою характеристикою методу аналізу і техніки його виконання. Вона пов'язана з наявністю випадкових похибок. Але при наявності систематичних похибок висока відтворюваність результатів не свідчить про їх правильність.

Відтворюваність результатів аналізу залежить від багатьох чинників. В фізико – хімічних методах таких чинників більше, ніж в хімічних, що пов'язано з використанням складних приладів та графічних методів розрахунків результатів аналізу. Через це точність фізико – хімічних методів менша, ніж у хімічних. Найбільш відтворюваним і точним є гравіметричний метод.

Відтворюваність встановлюється математичною обробкою результатів. Виявити похибки, що виникли при виконанні аналізу, можна шляхом використання статистичних методів перевірки, які ґрунтуються на законі розподілу випадкових похибок, розробленому Гаусом.

При одиничному визначенні може бути відхилення від істинного значення в будь – який бік. Якщо визначення повторюються багаторазово, то отримують результати з різними за абсолютною величиною і знаком величинами випадкових похибок. Якщо число дослідів $n \rightarrow \infty$, то отримується генеральна сукупність результатів вимірів із середньою квадратичною похибкою $S_{\bar{x}}$, що описується функцією Гауса (рис. 6.1).

Аналіз експериментальних даних показує, що великі похибки спостерігаються набагато рідше за невеликі. Можна виділити, що при великому числі визначень однакові похибки різного знаку зустрічаються однаково часто. Ці і деякі інші властивості випадкових похибок описуються нормальним розподілом. Крива нормального розподілу наведена на рис. 6.1, з якого видно, що чим більше стандартне відхилення окремого результату S , тим більше пологою є крива (крива 3).

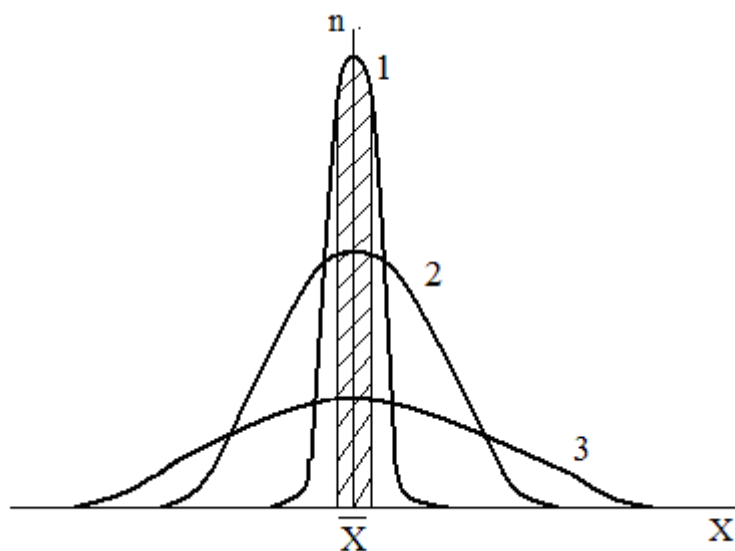


Рис. 6.1. Розподіл випадкових похибок за законом Гауса

При відсутності систематичних похибок середнє значення \bar{X} відповідає дійсному вмісту компонента, який визначається в пробі, що аналізується. Тоді величина $S_{\bar{x}}$ характеризує випадкову похибку. Всередині фігури, що знаходиться між кривою Гауса та віссю абсцис, можна виділити

площину (заштрихована на рис. 6.1), в яку попадають 100Р% від усіх результатів визначень. Для одиничного визначення величина Р є вірогідністю, з якою значення X_i , що знаходиться у заштрихованій площині, відрізняється від істинного значення \bar{X} внаслідок випадкової похибки. Чим більша заштрихована площа, тим менша вірогідність похибки.

По осі абсцис заштрихована площа кривої Гауса обмежує довірчий інтервал, в якому із заданою довірчою вірогідністю знаходиться середнє значення величини, що визначається.

При виконанні n паралельних визначень отримують X_1, X_2, \dots, X_n число результатів, які представляють собою вибірку з генеральної сукупності. Тому середній результат паралельних визначень вважають правильним. Це стосується лише генерального середнього, одержаного з великої кількості паралельних аналізів. Класична теорія похибок, що базується на нормальному законі розподілу випадкових похибок, виявилась недостатньо ефективною при обробці даних хімічного аналізу, бо приводила до заниження значень похибок. Це пов'язано з тим, що при нормальному розподілі поява великих похибок менш вірогідна, ніж малих. При зменшенні числа паралельних проб вірогідність появи великих похибок зменшується. Ця ненадійність, що пов'язана з числом паралельних проб, враховується t-розподілом Стюдента, в якому передбачається більша вірогідність появи великих похибок, а малих менша, ніж у нормальному розподілі. При визначенні певного компонента у цьому випадку виконують не більше 4-5 паралельних аналізів, тому що їх збільшення мало впливає на критерій Стюдента і точність аналізу. Розглянемо саме цей варіант статистичної обробки результатів аналізу.

У першу чергу визначають середнє арифметичне значення результатів аналізу (\bar{X}) за формулою

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (6.3)$$

де $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ – результати паралельних аналізів; n – число паралельних аналізів.

Потім обчислюють середню квадратичну похибку (стандартне відхилення окремого результату) за формулою

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (6.4)$$

Далі розраховують стандартне відхилення середнього результату

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (6.5)$$

і найбільш імовірну похибку аналізу за рівнянням

$$\delta = t_{p,f} \cdot S_{\bar{X}}, \quad (6.6)$$

де $t_{p,f}$ – критерій (коефіцієнт) Стьюдента, що враховує різницю між нормальним та t-розподілом. Критерій Стьюдента залежить від довірчої імовірності (P) і числа ступенів вільності f ($f = n - 1$). Числові значення критерію Стьюдента наведені у таблиці 6.1.

Точність (відтворюваність) аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за формулою $\bar{X} \pm \delta$. Довірчий інтервал результату аналізу зазвичай визначають для довірчої імовірності 0,95 (95%).

З формули (6.4) випливає, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при $n = 1$ стандартне відхилення S і імовірна похибка аналізу δ приймають нескінченно велику величину.

Також важливо визначити статистичну достовірність середнього значення \bar{X} , тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої похибки. При невеликих значеннях n випадкові грубі похибки знаходять за допомогою розмаху варіювання. Для цього розраховують відношення

$$Q = \frac{X_1 - X_2}{X_{\max} - X_{\min}} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \quad (6.7)$$

де X_1 – значення, що викликає сумнів; X_2 – сусіднє значення; R – розмах варіювання, це різниця між максимальним (X_{\max}) і мінімальним (X_{\min}) значеннями виміру. Розраховану величину Q порівнюють із значеннями $Q_{(p,n)}$, наведеними в таблиці 6.2. Якщо $Q > Q_{(p,n)}$, то це вказує на наявність грубої похибки. В такому разі відповідний результат одиничного

вимірювання (X_1) відкидають. Результати аналізу, що лишилися, знов обробляють статистично.

Таблиця 6.1

Залежність t- розподілу (коефіцієнт Стюдента) від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірностей (P)

n	$t_{p,f}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	6,31	12,7	63,7
3	2,92	4,30	9,92
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,01	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,89	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
120	1,66	1,98	2,62
∞	1,64	1,96	2,58

Таблиця 6.2

Залежність числових значень $Q_{(p,n)}$ від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірності (P)

n	$Q_{(p,n)}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Наявність грубих похибок серед результатів аналізу можна визначити за допомогою наближеного методу. До грубих похибок відносяться такі значення, у яких абсолютне відхилення від середнього значення буде більшим за потрібну величину стандартного відхилення середнього результату, тобто

$$X_i - \bar{X} > 3S_{\bar{X}}, \quad (6.8)$$

де X_i - значення, що викликає сумнів; \bar{X} - середнє арифметичне значення отриманих результатів; $S_{\bar{X}}$ - стандартне відхилення середнього результату.

Приклад. При визначенні процентного вмісту хрому у сталі було проведено 5 паралельних визначень і одержані такі результати: 5,87; 5,90; 5,91; 5,91; 5,95. Зробимо статистичну обробку результатів аналізу.

Середнє арифметичне значення результатів аналізу буде

$$\bar{X} = \frac{5,87 + 5,90 + 5,91 + 5,91 + 5,95}{5} = 5,91.$$

Середня квадратична похибка становить

$$S = \sqrt{\frac{(5,87 - 5,91)^2 + (5,90 - 5,91)^2 + 2 \cdot (5,91 - 5,91)^2 + (5,95 - 5,91)^2}{5 - 1}} = 0,0287 = 2,87 \cdot 10^{-2}.$$

Критерій Стьюдента при довірчій імовірності 0,95 і п'яти паралельних визначеннях дорівнює 2,78, а імовірна похибка аналізу має значення

$$\delta = 2,78 \cdot \frac{2,87 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,0357 = 0,04.$$

Довірчий інтервал середнього значення вмісту хрому в сталі буде знаходитись у межах $5,91 \pm 0,04$ (тобто від 5,87 до 5,95%) і можна стверджувати, що довірча імовірність одержання результату аналізу хрому в сталі в цих межах становить 95%.

Визначимо, чи не є результат 5,95 грубою похибкою і чи не слід його виключити з розрахунків.

$$Q = \frac{5,95 - 5,92}{5,95 - 5,87} = 0,50.$$

З таблиці 6.2. $Q_{(0,95;5)} = 0,64$. Таким чином маємо $Q < Q_{(p,n)}$, що вказує на відсутність грубої похибки і на статистичну достовірність середнього результату.

Статистичну обробку отриманих результатів аналізу можна зробити за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм. Усі програми статистичної обробки даних можна поділити на професійні, популярні та спеціалізовані. Статистичні програми відносяться до наукоємного програмного забезпечення, ціна їх дуже часто недосяжна для індивідуального споживача. Професійні пакети мають велику кількість методів аналізу, популярні пакети – кількість функцій, достатню для універсального використання. Спеціалізовані пакети орієнтовані на вузьку область аналізу даних. Відсутність у більшості дослідників вільного часу для засвоєння декількох програм робить складним їх вибір.

Найбільш поширеним для статистичної обробки даних є додаток MS Excel з пакета офісних програм MS Office. Причиною широкого використання цього програмного забезпечення є наявність російськомовної версії, тісної інтеграції з MS Word і Power Point. Але MS Excel – це електронна таблиця з достатньо потужними математичними можливостями, де деякі статистичні функції є просто додатковими вбудованими формулами. Також в MS Excel неможливо побудувати якісні графіки. Безумовно, що MS Excel добре підходить для накопичення даних, проміжної обробки, попередніх статистичних розрахунків, для побудови деяких типів діаграм.

Серед російськомовних програм статистичної обробки даних можна рекомендувати програми SPSS і STATISTICA.

SPSS – це потужний, загально визнаний пакет з простим і зрозумілим інтерфейсом навіть для користувачів – початківців.

STATISTICA – це пакет для початківців і професіоналів, яким потрібна підказка і розгорнута документація, потужний додаток з професійними можливостями.

Для користувачів, які обмежуються в своїх дослідях стандартними статистичними методами, можна рекомендувати англomовну програму Prist.

7. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний (ваговий), титриметричний (об'ємний) і газооб'ємний методи.

7.1. Гравіметричний метод аналізу

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, що визначається. Це може бути маса компонента, який виділяється в елементарному вигляді або у вигляді малорозчинної сполуки, або маса залишку після виділення компонента, що визначається. За допомогою гравіметричного аналізу визначають масу або концентрацію багатьох речовин: металів, неметалів, складових часток сплавів, руд, природних і промислових об'єктів. Гравіметричний метод аналізу дозволяє визначити вміст речовини з точністю до 0,01-0,005%, але цей метод потребує багато часу і праці.

Гравіметричні методи аналізу діляться на три групи: методи виділення, відгонки і осадження.

У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

У методах відгонки елемент або компонент, який визначають, переводять за допомогою будь-якого реактиву у летку речовину, потім її відганяють і поглинають. По збільшенню маси поглинача визначають кількість компонента, що визначається. Це прямий метод відгонки.

У непрямих методах відгонки компонент, що визначають, відганяють, а його масу знаходять як різницю між масами речовини до і після відгонки.

У методах осадження наважку речовини, яку аналізують, переводять у розчин, потім елемент, що визначають, осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували.

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних ліофобних і аморфних ліофільних осадів рекомендують брати полуторний надлишок осаджувача і створювати умови, за яких буде досягнуте повне осадження компонента, що визначається. Залишкова концентрація компонента, що визначається, у розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л - межа чутливості аналітичних терезів. Найкращим осаджувачем є такий, який утворює найменш розчинну сполуку. Бажано, щоб він був легкою речовиною, тоді домішки його в осаді будуть видалятися при прожарюванні. Окрім того, осаджувач повинен реагувати тільки з йонами, які осаджують, і не реагувати з іншими, тобто бути специфічним. Специфічність реакції досягають умовами проведення цієї реакції: певною кислотністю та введенням маскуючих речовин, які зв'язують йони, що заважають визначенню.

У гравіметричному аналізі розрізняють форму осадження та гравіметричну форму осаду. Та форма, у вигляді якої переводять компонент, що визначають, в осад, називається формою осадження, а форма сполуки, яку отримують після прожарювання осаду, – гравіметричною.

Форма осадження і гравіметрична форма повинні задовольняти ряду вимог.

Сполука, що є формою осадження, повинна бути малорозчинною, що необхідно для повного осадження елемента, який визначається. Бажано, щоб структура осаду давала можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання його від домішок. Цій вимозі відповідають крупнокристалічні осадки. При прожарюванні форма осадження повинна легко і повністю перетворюватися у гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна задовольняти наступним вимогам: склад її повинен відповідати певній хімічній формулі, вона повинна бути стійкою до зовнішнього середовища, не реагувати і не адсорбувати вологи та діоксиду вуглецю з повітря. Бажано, щоб частка компонента, який визначають, у гравіметричній формі була якомога меншою. При цьому похибка визначення буде також меншою.

Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде

велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу.

Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою речовини, яку аналізують, буде така, з якої отримують приблизно 0,5 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним ліофобним осадом і 0,1-0,3 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним ліофільним осадом. Обчислити масу наважки речовини, що аналізують, можна, користуючись наступними формулами:

- форма осадження є кристалічним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,5 \cdot m M_{\text{виз.р.}}}{n M_{\text{гр.ф.}}} ; \quad (7.1)$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,1 \cdot m M_{\text{виз.р.}}}{n M_{\text{гр.ф.}}} , \quad (7.2)$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ - молярна маса гравіметричної форми, г/моль; m і n - коефіцієнти, г; 0,5 і 0,1 – раціональні наважки речовини, залежно від характеру осаду форми осадження.

Рівняння для обчислення вмісту речовини, що визначається, мають такий вигляд

$$m, \text{г} = F \cdot m_{\text{нав.}} , \quad (7.3)$$

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} , \quad (7.4)$$

де $m_{\text{гр.ф.}}$ - маса гравіметричної форми, г; $m_{\text{нав.}}$ - маса наважки, г; F - аналітичний множник (фактор перерахунку).

Аналітичний множник або фактор перерахунку – це відношення молярної (атомної) маси речовини, що визначають, до молярної маси сполуки, яка є гравіметричною формою. Молярні (атомні) маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентні одна одній, тобто, щоб вони містили однакову кількість атомів елемента, який визначають

$$F = \frac{mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (7.5)$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ - молярна маса гравіметричної форми, г/моль; m і n - відповідні коефіцієнти.

7.1.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Розрахуйте фактори перерахунку для визначення: а) Mg у вигляді $Mg_2P_2O_7$; б) Fe_3O_4 у вигляді Fe_2O_3 ; в) S у вигляді $BaSO_4$; г) $KAlSi_3O_8$ у вигляді SiO_2 .

Розв'язування. Визначимо фактор перерахунку за рівнянням (7.5)

$$\text{а) } F = \frac{2A_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2164;$$

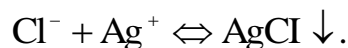
$$\text{б) } F = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

$$\text{в) } F = \frac{A_S}{M_{BaSO_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

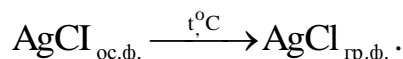
$$\text{г) } F = \frac{M_{KAlSi_3O_8}}{3 \cdot M_{SiO_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Визначте вміст хлорид-іонів у зразку, якщо з наважки масою 1,0000 г отримали 0,2040 г гравіметричної форми $AgCl$.

Розв'язування. Найбільш поширений метод визначення вмісту хлорид-іонів – це їх осадження у вигляді Аргентум хлориду.



Переведення форми осадження у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду



Для розрахунку вмісту хлорид-іонів треба розрахувати фактор перерахунку за рівнянням (7.5)

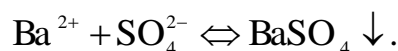
$$F = \frac{A_{\text{Cl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (7.4)

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \frac{0,2040 \cdot 0,2474 \cdot 100}{1,0000} = 5,05\%.$$

Задача 3. Розрахуйте об'єм 0,5 М розчину сульфатної кислоти, необхідної для кількісного осадження йонів Ba^{2+} з наважки масою 0,5000 г, що вміщує $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язування. При визначенні вмісту йонів Ba^{2+} використовують реакцію осадження



$$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244 \text{ г/моль}; \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

З рівняння реакції для осадження 1 моля солі барію потрібен 1 моль сульфатної кислоти. Складемо пропорцію і визначимо масу кислоти:

з 244 г солі барію вступає у взаємодію 98 г H_2SO_4 ,

з 0,5 г солі барію вступає у взаємодію X г H_2SO_4 .

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2 \text{ г}.$$

Враховуючи, що для повного осадження йонів Ba^{2+} потрібен полуторний надлишок сульфатної кислоти, маса кислоти становитиме

$$1,5 \times 0,2 = 0,3 \text{ г}.$$

Об'єм кислоти заданої концентрації, необхідний для повного осадження Ba^{2+} , визначимо з рівняння

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1 \text{ мл}.$$

7.1.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте масову частку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у технічному препараті Магній сульфату, якщо з наважки масою 0,4285 г отримали 0,1920 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Відповідь: 98,86 %.

2. З наважки бронзи масою 0,4867 г отримали 0,2706 г SnO_2 . Визначте масову частку Стануму в сплаві.

Відповідь: 43,08 %.

3. Розрахуйте масу наважки сталі, що вміщує 0,05 % Сульфуру, яку треба взяти для отримання 0,0075 г осаду BaSO_4 .

Відповідь: 0,4572 г.

4. Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві, якщо з наважки сплаву масою 0,3000 г отримали 0,1528 г AgCl .

Відповідь: 38,33 %.

5. З 0,6422 г доломіту при проведенні аналізу отримали 0,4520 г CaMoO_4 . Розрахуйте масову частку Кальцію і Кальцій карбонату у доломіті.

Відповідь: 14,08 %; 35,19 %.

6. З наважки 0,6254 г глини після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,2484 г CaO і 0,0754 г MgO . Обчисліть масову частку Кальцію і Магнію у глині.

Відповідь: 28,37 %; 6,6 %.

7. З наважки 0,3628 г Манган карбонату виділили осад MnNH_4PO_4 , після прожарювання якого отримали 0,4326 г $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Розрахуйте масову частку Мангану у технічному MnCO_3 .

Відповідь: 46,18 %.

8. З наважки 1,0000 г бабіту, що містить а) Sb , б) Sn , в) Cu , г) Pb і д) Zn , після відповідної обробки отримали 0,0915 г Sb_2S_3 , 0,2107 г SnO_2 , 0,0229 г CuCNS , 0,0093 г PbCrO_4 і 0,0046 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Розрахуйте масову частку кожного компонента у сплаві.

Відповідь: а) 6,57 %; б) 16,32 %; в) 1,19 %; г) 0,6 %; д) 0,2 %.

9. При аналізі проби граніту з наважки 1,0960 г було отримано 0,0198 г прожареного осаду $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Розрахуйте масову частку Фосфору у граніті.

Відповідь: 0,034 %.

10. Вміст Алюмінію у бокситі складає 30% (по масі). Яку наважку необхідно взяти для визначення Алюмінію, щоб маса прожареного осаду Al_2O_3 становила 0,1500 г?

Відповідь: 0,3 г.

11. З наважки 1,0000 г сталі отримали осад SiO_2 і WO_3 загальною масою 0,1021 г. Після обробки осаду HF і видалення SiO_2 маса залишку WO_3 дорівнювала 0,0712 г. Розрахуйте масову частку Силіцію і Вольфраму в сталі.

Відповідь: 1,97 %; 56,47 %.

12. При визначенні Ніколу в сталі гравіметричним методом узяли наважку сталі 0,8450 г. Після відповідної обробки маса гравіметричної форми NiO дорівнювала 0,2140 г. Розрахуйте масову долю Ніколу в сталі.

Відповідь: 19,9 %.

13. Наважка сталі 1,0000 г розчинена у кислоті. Після відповідної обробки отримано 0,1425 г WO_3 . Визначте масову частку Вольфраму в сталі.

Відповідь: 11,3 %.

14. Для визначення Алюмінію гравіметричним методом наважка сплаву 0,4620 г була розчинена в мірній колбі ємкістю 100 мл. Для аналізу узяли 25 мл розчину і після відповідної обробки отримали 0,2042 г Al_2O_3 . Визначте масову частку Алюмінію в сплаві.

Відповідь: 93,6 %.

15. З наважки цементу масою 1,5000 г отримали після відповідної обробки 0,2105 г прожареного осаду $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Розрахуйте масову частку MgO у цементі.

Відповідь: 5,03 %.

16. Розрахуйте масову частку компонентів у дюралюмінію, якщо з його наважки 0,5000 г при проведенні аналізу отримали 0,8020 г Al_2O_3 ; 0,0091 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 0,0025 г Mg_3O_4 і 0,0385 г CuS .

Відповідь: Al -83,92 %; Mg-0,3917 %; Mn-0,3060 %; Cu-5,05 %.

17. Масова частка Кальцію в доломіті складає 14,1 %. Визначте масу наважки доломіту, якщо після відповідної обробки отримали 0,4490 г CaMoO_4 .

Відповідь: 0,64 г.

18. Розрахуйте масову частку Кобальту в сплаві, якщо з наважки 0,2100 г після осадження і прожарювання отримали 0,1012 г Co_2O_3 .

Відповідь: 34,26 %.

19. З наважки сплаву 0,4267 г отримали 0,2304 г SnO_2 . Розрахуйте масову частку Стануму в цьому сплаві.

Відповідь: 41,84 %.

20. Розрахуйте масу наважки силікату, який містить 21,74 % SiO_2 . При прожарюванні було отримано 0,0724 г SiO_2 .

Відповідь: 0,3330 г.

21. З наважки чавунної стружки масою 1,5462 г після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,1436 г SiO_2 і 2,1140 г Fe_2O_3 . Визначте масову частку Силіцію і Феруму в чавуні.

Відповідь: 4,23 %; 95,71 %.

22. Наважку руди 0,4124 г розчинили і обробили відповідним способом. Після прожарювання отримали 0,2514 г Sb_2S_3 . Обчисліть масову частку Стибію в руді.

Відповідь: 43,74 %.

23. Наважку сплаву 1,0000 г розчинили і після відповідної обробки отримали 0,2500 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Розрахуйте масову частку CuO у сплаві.

Відповідь: 20,15 %.

24. Вміст Феруму в руді складає 49,52 %. Яку наважку руди необхідно взяти, щоб після відповідної обробки отримати 0,4150 г Fe_2O_3 ?

Відповідь: 0,5866 г.

25. З розчину солі Калію отримали осад KClO_4 , маса якого після прожарювання складала 0,1528 г. Визначте масу Калію, що міститься в розчині.

Відповідь: 0,0430 г.

26. Розрахуйте масову частку Fe_3O_4 у магнітному залізняку, якщо з 0,6000 г технічного залізняку отримали 0,4326 г Fe_2O_3 .

Відповідь: 74,59 %.

27. З наважки сплаву масою 0,5783 г після відповідної обробки виділили Купрум у вигляді Cu_2S , маса якого дорівнювала 0,1274 г. Визначте масову частку Купруму в сплаві.

Відповідь: 17,57 %.

28. З наважки кам'яного вугілля 2,6248 г після відповідної обробки отримали 0,3248 г BaSO_4 . Визначте масову частку Сульфуру в кам'яному вугіллі.

Відповідь: 1,7 %.

29. З наважки 0,5808 г залізної руди після розчинення, осадження і прожарювання осаду отримали 0,3582 г Fe_2O_3 . Розрахуйте масову частку Феруму в руді.

Відповідь: 43,17 %.

30. Зразок вміщує Al, Mg і Pb. Після відповідної обробки отримали 0,5620 г $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$; 0,4380 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і 0,5220 г PbSO_4 . Визначте масову частку кожного компонента в зразку.

Відповідь: Al-2,22 %; Mg-6,01 %; Pb-23,77 %.

7.2. Титриметричний метод аналізу

Порівнюючи гравіметричний і титриметричний аналізи, слід зазначити, що вони за своєю суттю і методикою роботи значно відрізняються. Якщо у гравіметричному аналізі вимірюють масу продукту реакції, то в титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином речовини, що визначається.

Гравіметричний аналіз відноситься до найбільш точних хімічних методів аналізу. Але він має і суттєвий недолік, який заключається в його тривалості. Титриметричний аналіз в цьому відношенні має великі переваги. Він більш швидкий.

Основна операція методу – титрування. Титрування – це процес поступового додавання розчину відомої концентрації з бюретки до розчину речовини, що визначається. Розчин, концентрація якого відома з високою точністю, називається титрованим, стандартним, робочим або титрантом. Титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності – це момент, коли речовини прореагують у відповідності до закону еквівалентів. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів. Індикатор – це речовина, яка за певних умов змінює свій колір. Вибір індикатора залежить від типу реакції.

Досягнувши точки еквівалентності, титрування припиняють. Момент, коли відбувається зміна забарвлення розчину і припиняється титрування, називається точкою кінця титрування.

Після припинення титрування вимірюють об'єм титранту, витраченого на реакцію з речовиною, яку визначають, і розраховують вміст речовини.

7.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Реакції в титриметричному аналізі повинні задовольняти наступним вимогам:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто, проходити згідно з рівнянням реакції.
2. Реакції повинні проходити кількісно, тобто, повнота проходження повинна складати не менше 99,9 %.
3. Стандартний (титрований) розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, що визначається, тобто, реакція повинна бути специфічною.
4. Реакція між титрованим розчином і розчином речовини, що визначається, повинна проходити з великою швидкістю.
5. Необхідно мати надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.
6. В розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають проходженню основної реакції або не дають можливості фіксувати точку еквівалентності.

7.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

У залежності від типу реакції, що лежить в основі титрування, розрізняють наступні методи аналізу.

1. Метод кислотно – основного титрування

В основі цього методу лежать кислотно – основні реакції, пов'язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна рН спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують рН-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

2. Метод окисно – відновного титрування

В основі цього методу лежать реакції окислення – відновлення. В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки

еквівалентності використовують окисно – відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

3. Метод осадження і комплексоутворення

Титриметричні методи аналізу з використанням реакцій осадження і комплексоутворення об'єднані в одну групу методів, оскільки багато реакцій осадження за певних умов є і реакціями комплексоутворення, і навпаки, реакції комплексоутворення закінчуються утворенням малорозчинних сполук.

Точку еквівалентності в цих методах визначають як індикаторними, так і безіндикаторними методами.

За способом титрування розрізняють методи прямого і непрямого титрування.

В методах прямого титрування йон чи компонент, що визначається, титрують титрованим розчином або навпаки.

До методів непрямого титрування належать метод заміщення та метод зворотного титрування (метод залишків).

Метод заміщення полягає в тому, що йони, які визначаються, заміщують з еквівалентною кількістю інших йонів, які вже можна визначити прямим титруванням. Цей метод використовують, якщо є труднощі з фіксацією точки еквівалентності.

Метод зворотного титрування (метод залишків) полягає в тому, що до розчину, що аналізується, додають точно відомий надлишок титрованого розчину реактиву і титрують цей надлишок відповідним робочим розчином. Метод застосовують в тому випадку, коли немає відповідного індикатора для визначення точки еквівалентності, або, коли реакція проходить надто повільно.

7.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі

1. Розрахунок маси наважки, необхідної для приготування заданого об'єму стандартного розчину відомої концентрації

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (7.6)$$

де $C_{H,i}$ -молярна концентрація еквівалента стандартного розчину, моль-екв/л;
 $M_{e,i}$ –молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; V_i – об'єм розчину, мл.

2. Розрахунки вмісту речовини за методом окремих наважок при прямому титруванні

$$m_A = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A}}{1000}; \quad (7.7)$$

$$m_A = V_{\text{титр.}} \cdot T_{B/A}; \quad (7.8)$$

$$w_A, \% = \frac{C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (7.9)$$

де $V_{\text{титр.}}$ –об'єм титрованого розчину, мл; $C_{H,\text{титр.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л; $M_{e,A}$ –молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $T_{B/A}$ – титр титрованого розчину B за речовиною A, г/мл; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г.

3. Розрахунок вмісту речовини при титруванні методом аліквотування

$$w_A, \% = \frac{C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}}, \quad (7.10)$$

де $V_{\text{титр.}}$ –об'єм титрованого розчину, мл; $C_{H,\text{титр.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л; $M_{e,A}$ –молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г; $V_{\text{ал.}}$ –об'єм аліквоти, що брали для титрування, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

4. Розрахунки вмісту речовини при зворотному титруванні

$$w_A, \% = \frac{(C_{H,\text{надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (7.11)$$

де $C_{H,\text{надл.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, надлишок якого додається до розчину, що аналізується, моль-екв/л; $V_{\text{надл.}}$ – об'єм надлишкового титрованого розчину, мл; $C_{H,\text{титр.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, яким титрується надлишок, моль-екв/л; $V_{\text{титр.}}$ –об'єм цього титрованого розчину, мл; $M_{e,A}$ –молярна маса

еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г.

5. Розрахунки молярної маси еквівалента:

- кислоти
$$M_{\text{е.к.}} = \frac{M_{\text{к.}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad (7.12)$$

де $M_{\text{к.}}$ – молярна маса кислоти, г/моль; n_{H^+} – число йонів H^+ , що містить кислота;

- основи
$$M_{\text{е.осн.}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{n_{\text{OH}^-}}, \quad (7.13)$$

де $M_{\text{осн.}}$ – молярна маса основи, г/моль; n_{OH^-} – число йонів OH^- , що містить основа;

- солі
$$M_{\text{е.с.}} = \frac{M_{\text{с.}}}{n_{\text{Me}} \cdot Z_{\text{Me}}}, \quad (7.14)$$

де $M_{\text{с.}}$ – молярна маса солі, г/моль; n_{Me} – кількість йонів металу; Z_{Me} – заряд йонів металу.

Для окисно-відновних реакцій молярна маса еквівалента речовини, що приймає в ній участь, розраховується за рівнянням

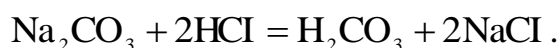
$$M_{\text{е.і}} = \frac{M_{\text{і}}}{n}, \quad (7.15)$$

де $M_{\text{і}}$ – молярна маса речовини, г/моль; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі цієї речовини.

7.2.4. Розв'язування типових задач

Задача 1. Для визначення концентрації розчину хлоридної кислоти взяли наважку 5,206 г Натрій карбонату. Наважку розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500 мл. На титрування 25 мл отриманого розчину потрібно 26,2 мл розчину кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента, титр хлоридної кислоти і титр розчину хлоридної кислоти за NaOH .

Розв'язування. При титруванні розчину, що аналізують, розчином хлоридної кислоти протікає реакція



Молярну концентрацію еквівалента хлоридної кислоти визначимо за рівнянням

$$C_{\text{H, HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000}{V_{\text{М.К.}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{е, Na}_2\text{CO}_3}}$$

Молярна маса еквівалента Натрій карбонату у відповідності до реакції дорівнює

$$M_{\text{е, Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

$$C_{\text{H, HCl}} = \frac{5,206 \cdot 25 \cdot 1000}{500 \cdot 26,2 \cdot 53} = 0,1875 \text{ моль-екв/л.}$$

Титр хлоридної кислоти розрахуємо за формулою

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H, HCl}} \cdot M_{\text{е, HCl}}}{1000}$$

Молярна маса еквівалента хлоридної кислоти дорівнює

$$M_{\text{е, HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-екв.}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{0,1875 \cdot 36,5}{1000} = 0,006844 \text{ г/мл.}$$

Титр розчину хлоридної кислоти за натрій гідроксидом розрахуємо за рівнянням

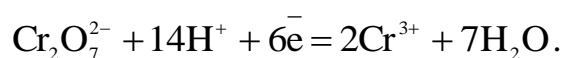
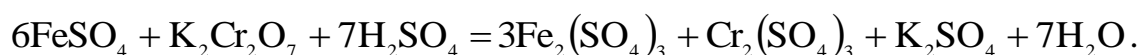
$$T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{C_{\text{H, HCl}} \cdot M_{\text{е, NaOH}}}{1000} = \frac{0,1875 \cdot 40}{1000} = 0,0075 \text{ г/мл,}$$

де

$$M_{\text{е, NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль-екв.}$$

Задача 2. Наважку руди масою 0,5124 г розчинили у відповідному розчиннику. На титрування іонів Fe^{2+} було витрачено 21,3 мл 0,1052 н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Визначте масову частку Феруму в розчині.

Розв'язування. При титруванні розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що аналізується, протікає реакція



Масову частку Феруму у руді визначимо за рівнянням (7.9)

$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{C_{\text{H, K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{е, Fe}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}$$

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

$$M_{e,Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

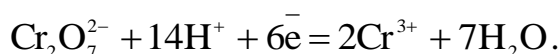
Тоді $w_{Fe}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5\% .$

Задача 3. Розрахуйте масу наважки $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно взяти для приготування 1,5 л 0,1021 н розчину $K_2Cr_2O_7$. Розчин призначений для окисно-відновного титрування.

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням (7.6)

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000} .$$

Оскільки реактив призначений для окисно-відновного титрування, то молярну масу еквівалента $K_2Cr_2O_7$ обчислимо, виходячи з рівняння



$$M_{e,K_2Cr_2O_7} = \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{n} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді $m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,1021 \cdot 1500 \cdot 49}{1000} = 7,5 \text{ г.}$

Задача 4. Наважку руди масою 1,5243 г розчинили в мірній колбі об'ємом 500мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 17,3 мл 0,01 н розчину $K_2Cr_2O_7$. Визначте масову частку Феруму в руді.

Розв'язування. Вміст Феруму в руді при титруванні розчину методом аліквотування розрахуємо за рівнянням (7.10)

$$w_{Fe}, \% = \frac{C_{H,K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{e,Fe} \cdot V_{M.K.} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.} \cdot V_{ал.}}$$

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

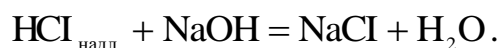
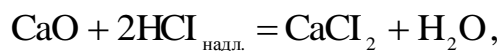
$$M_{e,Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді $w_{Fe}, \% = \frac{0,01 \cdot 17,3 \cdot 56 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot 1,5243 \cdot 10} = 31,87\% .$

Задача 5. Для визначення вмісту Кальцію наважку шлаку масою 0,5215 г розчинили в 50 мл 0,1018 н розчину HCl. Після закінчення реакції

надлишок HCl відтитрували 23,7 мл 0,1037 н розчину NaOH . Розрахуйте масову частку Кальцію в шлагі.

Розв'язування. Для визначення вмісту Кальцію був використаний метод зворотного титрування. В розчині протікають реакції



Вміст Кальцію визначимо за рівнянням (7.11)

$$w_{\text{Ca}}, \% = \frac{(C_{\text{H, надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{\text{H, титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{\text{e, Ca}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}$$

Молярна маса еквівалента Кальцію дорівнює

$$M_{\text{e, Ca}} = \frac{M_{\text{Ca}}}{n} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді
$$w_{\text{Ca}}, \% = \frac{(0,1018 \cdot 50 - 0,1037 \cdot 23,7) \cdot 20 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5215} = 10,1\% .$$

7.2.5. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте, яку наважку 95 % каустичної соди треба взяти для аналізу на вміст NaOH , щоб на титрування отриманого з неї розчину пішло 30 мл 0,1241 н розчину гідроген хлориду.

Відповідь: 0,16г.

2. Розрахуйте масу Кальцій хлориду, якщо на його титрування пішло 18,45 мл 0,2112 н розчину гідроген хлориду.

Відповідь: 0,2163 г.

3. В мірній колбі ємкістю 250 мл приготували розчин зразка, що містить KOH . На титрування 50 мл цього розчину витрачено 38,46 мл 0,0503 н розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте масу KOH в зразку.

Відповідь: 2,17 г.

4. Для визначення Сульфуру в сталі наважку 4,0000г спалили в печі у потоці Оксигену. Отриманий газ SO_2 поглинули водою і відтитрували 1,6 мл розчину J_2 , титр якого дорівнює 0,0066 г/мл. Розрахуйте масову частку Сульфуру в сталі.

Відповідь: 0,07 %.

5. Визначте масову частку Цинку в руді, якщо на титрування розчину, виготовленого з наважки руди 0,9030 г, було витрачено 19,51 мл 0,1015 н розчину Трилону Б.

Відповідь: 14,25 %.

6. Наважку сплаву 0,7420 г розчинили і на титрування Купруму було витрачено 15,21 мл 0,1024н розчину NaCNS. Розрахуйте масову частку Купруму в сплаві.

Відповідь: 13,22 %.

7. Визначте масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, необхідну для приготування 0,5 л 0,1125 н розчину $K_2Cr_2O_7$. Реактив використовується у методі окисно-відновного титрування.

Відповідь: 2,7563 г.

8. Наважку сплаву, що містить Купрум, масою 0,1200 г перевели у розчин. На титрування цього розчину було витрачено 13,80 мл KCNS з титром розчину за речовиною, що визначається, 0,0066 г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві.

Відповідь: 21,81 %.

9. Наважку руди 2,0410г розчинили у мірній колбі ємкістю 200 мл. На титрування 10 мл розчину було витрачено 12,46 мл 0,1041 н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Феруму в руді.

Відповідь: 71,15 %.

10. Визначте вміст Калій хлориду в 250 мл розчину, якщо на титрування 25 мл цього розчину витрачено 34 мл 0,1050 н розчину $AgNO_3$.

Відповідь: 2,6597 г.

11. Обчисліть масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно узяти для приготування 250 мл розчину з титром розчину $K_2Cr_2O_7$ за залізом 0,0061 г/мл.

Відповідь: 1,3344 г.

12. Визначте молярну концентрацію еквівалента і титр розчину калій гідроксиду, якщо на титрування наважки 0,1495 г $H_2C_4H_4O_4$, яка була розчинена у воді, витрачено 25,2 мл розчину лугу.

Відповідь: 0,1006 моль-екв/л; 0,0075 г/мл.

13. До наважки масою 0,1508 г $K_2Cr_2O_7$ додали надлишок KJ і HCl . На титрування йоду, що виділився в результаті реакції, пішло 22,55 мл розчину $Na_2S_2O_3$. Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину $Na_2S_2O_3$ за йодом.

Відповідь: 0,273 моль/л; 0,0431 г/мл.

14. Визначте масову частку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в препараті етандіової кислоти, якщо на титрування наважки 0,1500 г кислоти, яка була розчинена у воді, витрачено 25,6 мл 0,0900 н розчину KOH .

Відповідь: 96,77 %.

15. Обчисліть титр хлоридної кислоти за кальцій оксидом, якщо на титрування розчину, що містить 0,1114 г $CaCO_3$, витрачено 27,65 мл розчину хлоридної кислоти.

Відповідь: 0,0023 г/мл.

16. Наважку сплаву 2,2448 г розчинили у мірній колбі ємкістю 250 мл. На титрування 25 мл отриманого розчину витрачено 30 мл 0,1021 н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Стануму в сплаві.

Відповідь: 81,19 %.

17. Наважку шлаку 1,2436 г розчинили в 50 мл 0,1 н розчину хлоридної кислоти. На титрування надлишку кислоти витрачено 30 мл 0,1 н розчину натрій гідроксиду. Визначте масову частку CaO в шлаці.

Відповідь: 4,5 %.

18. Визначте масу наважки хімічно чистого Калій йодиду, необхідну для приготування 200 мл розчину такої концентрації, щоб на титрування 20 мл цього розчину пішло 15 мл 0,1 н розчину Купрум(II) сульфату.

Відповідь: 12,45 г.

19. Наважку сплаву 1,0000 г розчинили у відповідній кислоті. Розчин, що містить Купрум, відтитрували 15,76 мл 0,3250 н розчином Калій ціаніду. Розрахуйте масову частку CuO в сплаві.

Відповідь: 20,23 %.

20. Вміст Феруму в руді складає 49,52 %. Визначте масу наважки руди, яку необхідно узяти, щоб на титрування розчину пішло 20 мл 0,2594 н розчину $KMnO_4$.

Відповідь: 0,5859 г.

21. Наважку мarmуру масою 0,5668 г розчинили у 30 мл хлоридної кислоти з $T_{\text{HCl}} = 0,002871 \text{ г/мл}$. Надлишок кислоти відтитрували 14,1 мл 0,8718 М розчину натрій гідроксиду. Обчисліть масову частку не карбонатних домішок у мarmуру.

Відповідь: 3,9 %.

22. До розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ додали 25 мл розчину NaOH з $T = 0,008922 \text{ г/мл}$. Розчин кип'ятили до повного виділення аміаку. На титрування надлишку NaOH витратили 8,65 мл розчину HCl з $T = 0,007236 \text{ г/мл}$. Обчисліть масу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у розчині.

Відповідь: 0,3515 г.

23. Наважку бури масою 2,0712 г розчинили у воді і отримали 100 мл розчину. На титрування 20мл розчину витратили 21,8 мл розчину HCl. $T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,003974 \text{ г/мл}$. Визначте масову частку Натрій тетраборату $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ у бурі, яку аналізували.

Відповідь: 99,86 %.

24. Визначте наважку етандіової кислоти для приготування 200 мл розчину, якщо на титрування 20 мл цього розчину витратили 40 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду.

Відповідь: 1,8 г.

25. Наважку сплаву, що містить Аргентум, масою 0,2832 г розчинили в розчині нітратної кислоти. На титрування йонів Ag^+ витратили 22,4 мл 0,1 М розчину NH_4SCN . Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.

Відповідь: 85,42 %.

26. Наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,7500 г розчинили у воді, додали 25 мл розчину КОН. Надлишок КОН відтитрували 4,02 мл 0,125 н розчину HCl. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину калій гідроксиду.

Відповідь: 0,4559 г.

27. Для визначення маси Алюмінію у розчині до нього додали 15 мл 0,11 М розчину комплексону III. Надлишок реактиву відтитрували 12 мл 0,1021 М розчином CaCl_2 з мурексидом. Обчисліть масу Алюмінію у розчині.

Відповідь: 0,025 г.

28. Наважку вапняку 0,1836 г розчинили у хлороводневій кислоті. Кальцій осадили у вигляді CaC_2O_4 . Потім промитий осад розчинили у сірчаній

кислоті. Розчин відтитрували 22,3 мл KMnO_4 з $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$ г/мл.

Обчисліть масову частку CaCO_3 у вапняку.

Відповідь: 70,69 %.

29. Визначте наважку руди, що вміщує 70% Fe_2O_3 , яку треба взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування солі Феруму(II) було витрачено 30 мл 0,1 н розчину KMnO_4 .

Відповідь: 0,168 г.

30. Розрахуйте масову частку Феруму в залізному дроті, якщо після відповідної обробки наважки дроту масою 0,1400г отриманий розчин FeSO_4 відтитрували 24,85 мл 0,1 н розчину KMnO_4 .

Відповідь: 99,4 %.

8. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10^{-8} моль/л.
2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.
3. Відсутність суб'єктивної похибки експериментатора.
4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.
5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2 - 0,3В.
6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.
7. Можливість автоматизації аналізу.

У залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.
2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ($I \neq 0$) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.
3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

У побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

8.1. Потенціометричний метод аналізу

В основі потенціометричного методу аналізу лежить залежність окисно-відновного потенціалу від активності (концентрації) реагуючих речовин. Ця залежність виражається рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}} \quad (8.1)$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу з послідовним розрахунком концентрації речовини, що визначається, за допомогою рівняння Нернста.

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у координатах φ -V. Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу компонента, що визначається.

При потенціометричному титруванні можна обійтись і без побудови кривих титрування, зафіксувавши точку кінця титрування по різкому відхиленню стрілки гальванометра. Вимірюють об'єм реактиву, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст компонента в розчині.

В потенціометрії використовують два типи електродів: індикаторний та електрод порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який швидко і точно реагує на зміну концентрації речовини у процесі титрування.

Електрод порівняння – це електрод, потенціал якого залишається сталим у процесі титрування.

8.2. Електрогравіметричний метод аналізу

В електрогравіметрії розчин, що аналізується, підлягає електролізу і по збільшенню маси електродів визначають кількість речовини, що визначається. В основі електрогравіметричного методу аналізу лежить закон Фарадея

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (8.2)$$

де m - маса речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, г; M - молекулярна маса речовини, що виділяється на електроді, г/моль; $Q = I \cdot \tau$ - кількість електрики, Кл; I - сила струму, А; τ - час електролізу, с; n - число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції; F - число Фарадея.

Електрохімічний еквівалент визначається за рівнянням

$$M_{i.e} = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (8.3)$$

Він показує кількість речовини, яка виділяється на електроді за умови проходження через розчин 1 кулона електрики.

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_{з.} = \varphi_a - \varphi_{к+I \cdot R} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_к - \eta_к) + I \cdot R, \quad (8.4)$$

де $E_{з.}$ - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В; φ_a і $\varphi_к$ - відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В; η_a і $\eta_к$ - відповідно анодна і катодна поляризація електродів, В; I - сила струму електролізу, А; R - опір електролізу, Ом.

В електрогравіметричному методі аналізу найчастіше використовують платинові електроди, які повністю задовольняють вимогам, що пред'являються до матеріалу електрода:

1. Електрод не повинен розчинятися ні в процесі електролізу, ні в результаті хімічної взаємодії з речовинами, що присутні в розчині.
2. Електрод не повинен змінювати свій склад при збереженні його на повітрі.
3. Електрод, на якому відбувається осадження металу, що визначається, повинен мати як можна більшу поверхню і як можна меншу масу. Він не повинен заважати перемішуванню розчину. Цим вимогам найбільш повно задовольняють сітчасті електроди.

Розрізняють два основних способи електролізу: з накладенням зовнішньої електрорушійної сили від джерела постійного струму і без накладення зовнішньої електрорушійної сили (внутрішній електроліз).

8.3. Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічне перетворення йонів або елементів, що визначають. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея (8.2). При розрахунках вмісту речовини, яку визначають, дуже часто враховують вихід речовини за струмом (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F}, \quad (8.5)$$

де η – вихід речовини за струмом, що розраховується за рівнянням

$$\eta = \frac{q_i}{\sum q_i}, \quad (8.6)$$

де q_i – кількість електрики, що витрачена на дану реакцію; $\sum q_i$ - загальна кількість електрики, що пройшла через розчин.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну нам електрохімічну реакцію і щоб були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім цього, треба точно встановити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

Розрізняють пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.

У прямій кулонометрії речовина, яку аналізують, підлягає електрохімічному перетворенню безпосередньо в кулонометричній комірці. Вимірюють за допомогою кулонометрів кількість електрики, витраченої на

перебіг електрохімічної реакції, і за законом Фарадея розраховують масу або масову частку речовини.

Кулонометричне титрування ґрунтується на реакції речовини, що визначається, з титрованим розчином, який отримується при електролізі спеціально підібраного розчину безпосередньо в кулонометричній комірці. Через те, що титрований розчин генерується в кількості, яка точно відповідає еквівалентному вмісту речовини, що визначається, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранту, можна розраховувати вміст речовини, що аналізується.

Кулонометричне титрування характеризується великою точністю (0,1-0,5%) і чутливістю ($10^{-7}\%$) при концентрації розчинів до 10^{-6} моль/л. Метод не потребує попереднього приготування стандартних (титрованих) розчинів, градуйованих графіків, дозволяє використовувати нестійкі розчини, може бути легко автоматизованим.

8.4. Полярографічний метод аналізу

В основі цього методу лежить отримання і вивчення вольт-амперних кривих (полярограм). Вольт-амперні криві отримують при електровідновленні або електроокисненні речовини, що аналізують, на поверхні електрода. Між концентрацією речовини, що аналізується, в розчині і граничним дифузійним струмом на ртутному електроді є пропорційна залежність, яка виражається рівнянням Ільковича

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, \quad (8.7)$$

де I - граничний дифузійний струм, мкА; n - кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі; m - маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг; τ - час витікання краплі ртуті, с; C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = k \cdot C, \quad (8.8)$$

де $k = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$.

Для кількісних розрахунків вмісту речовини в розчині, що аналізується, використовують декілька методів: розрахунок за рівнянням Ільковича, метод стандартних розчинів, метод градуйованих графіків, метод додатків.

У методі стандартних розчинів користуються формулою

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot h_x}{h_{ст.}}, \quad (8.9)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л; h_x і $h_{ст.}$ - відповідно висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і стандартного розчину, мм.

У методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{(h_{x+ст.} - h_x) \cdot V_x} \quad \text{або} \quad m_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{h_{x+ст.} - h_x}, \quad (8.10)$$

де $V_{ст.}$ і V_x - відповідно об'єми стандартного розчину і розчину, що аналізується, мл; h_x і $h_{x+ст.}$ - висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і цього ж розчину з додаванням стандартного розчину, мм.

Метод градуйованого графіка ґрунтується на визначенні вмісту речовини за допомогою градуйованого графіка, що представляє залежність висоти полярографічної хвилі від концентрації стандартного розчину.

Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

Якщо при полярографічному аналізі необхідно, щоб електродну реакцію давав йон, що визначається, то при амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окислювався або відновлювався один з учасників реакції, що протікає при титруванні. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин при постійній напрузі. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини в розчині, що аналізується.

Широке використання амперометричного титрування обумовлене суттєвими перевагами цього методу. Він дуже простий в апаратурному відношенні і для його виконання не потрібна спеціальна техніка. Ряд

обмежень, що існують в полярографічному аналізі, наприклад, погана відтворюваність при роботі з твердими мікроелектродами, в амперометрії не важливі, оскільки метод є відносним – треба тільки слідкувати за зміною струму в ході одного титрування. Абсолютні значення струму при титруванні другої аналогічної проби можуть бути іншими. По цим же причинам не потрібне і точне калібрування гальванометра, так як значення струму можна просто визначити за поділками шкали. На відміну від потенціометричних методів в амперометрії не потрібні багаторазові відліки в ході титрування, особливо поблизу точки еквівалентності, для побудови кривої титрування. Навпаки, оскільки відхилення від лінійних залежностей особливо великі саме в цій області, при титруванні в амперометрії достатньо отримати декілька точок на початку і при значному надлишку титранта. Це дозволяє побудувати дві похилі лінії на графіку, точка перетину яких відповідає точці еквівалентності. Метод характеризується дуже високою чутливістю, яка дозволяє титрувати розчини з концентраціями $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ M}$, а в окремих випадках до 10^{-8} M .

Криві амперометричного титрування мають вигляд

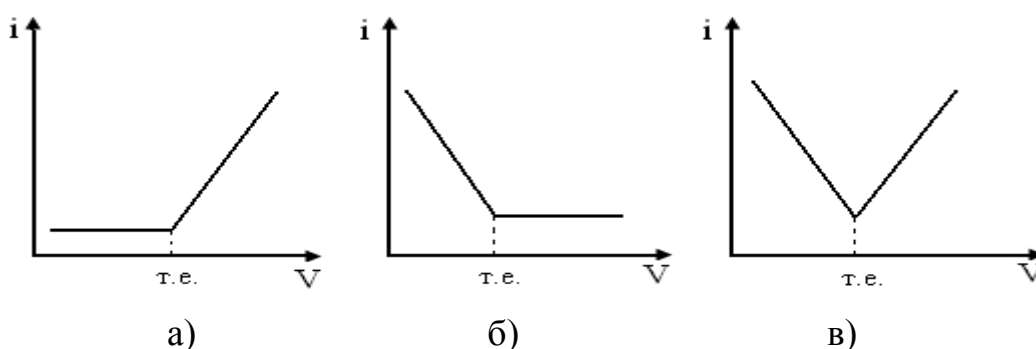


Рис. 8.1. Криві амперометричного титрування, коли електродну реакцію дає: а) титрант; б) речовина, що титрується; в) речовина, що титрується, і титрант

8.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин CH_3COOH , виміряний відносно насиченого каломельного електрода при 298К, дорівнює 0,528В. Визначте концентрацію йонів H^+ в розчині і рН цього розчину. $\varphi_{\text{нас., кал.}} = 0,2438 \text{ В}$.

Розв'язування. Схема гальванічного елемента має вигляд



Електрорушійну силу цього елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

де $\varphi_{\text{к}}$ - потенціал катода (каломельний електрод), В; $\varphi_{\text{а}}$ - потенціал анода (водневий електрод), В.

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{к}} - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842 \text{ В.}$$

Концентрацію йонів H^+ у розчині можна визначити, виходячи з рівняння Нернста

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю. Тоді

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82,$$

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

Оскільки $-\lg[\text{H}^+] = 4,82$, то $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,82$.

Задача 2. Побудувати три види кривих потенціометричного титрування і визначити концентрацію CH_3COOH (г/л), якщо при титруванні 10мл цієї кислоти 0,1М розчином КОН отримані наступні результати

$V_{\text{КОН, мл}}$	10,00	13,00	14,00	14,5	14,9	15,00	15,10	15,5	16,00
pH	5,05	5,36	5,67	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

Для побудови графіка у координатах $\Delta\text{pH} - V$ и $\Delta^2\text{pH} - V$ необхідно розрахувати різницю $\text{pH}_2 - \text{pH}_1$

ΔpH	0,31	0,31	0,52	0,73	1,9	1,77	0,7	0,29
$\Delta^2\text{pH}$		0,21	0,21	0,42	1,17	-0,13	-1,07	-0,41

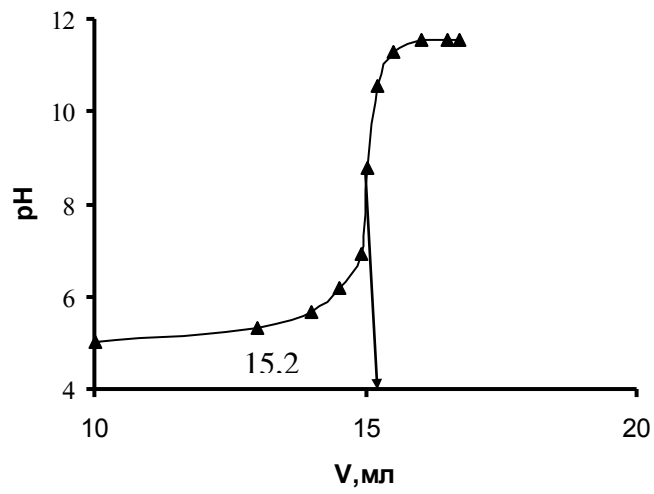


Рис. 8.2. Залежність рН розчину від об'єму титранту

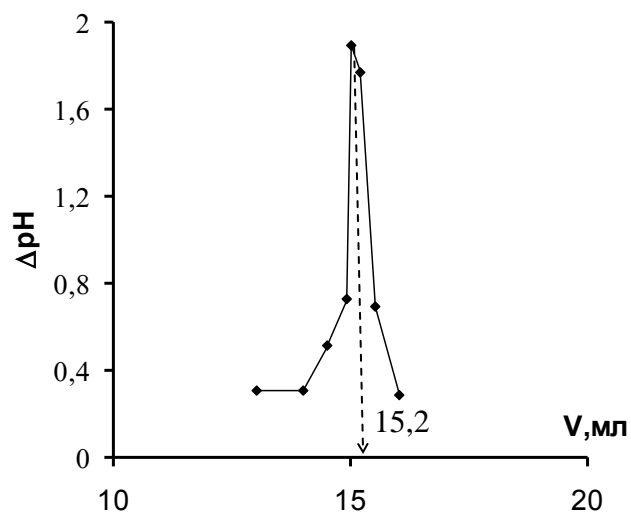


Рис. 8.3. Залежність $\Delta pH - V$ для визначення об'єму титранту у кінцевій точці титрування

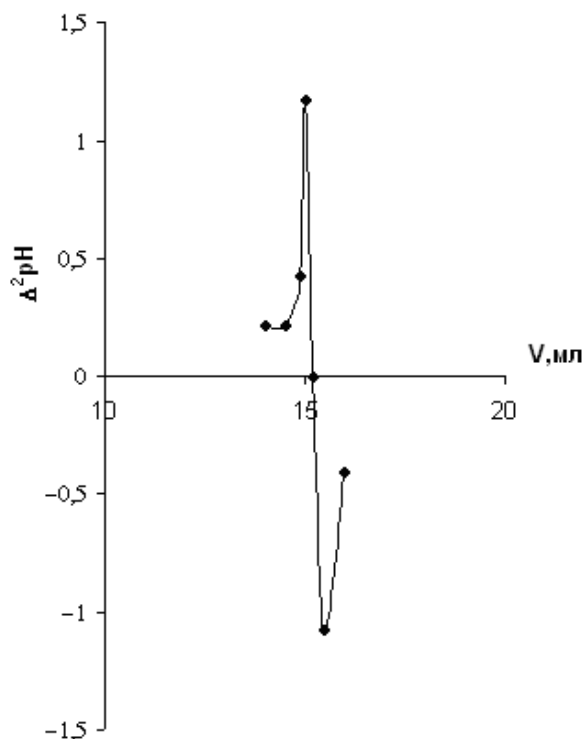


Рис. 8.4. Залежність $\Delta^2\text{pH} - V$ для визначення об'єму титранту в кінцевій точці титрування

Із побудованих графіків видно, що найбільш точні результати визначення об'єму титранту, що пішов на титрування, дають залежності $\Delta\text{pH} - V$ и $\Delta^2\text{pH} - V$. Визначивши $V_T = 15,2\text{мл}$, розрахуємо концентрацію кислоти, виходячи із закону еквівалентів

$$C_K \cdot V_K = C_L \cdot V_L;$$

$$C_K = \frac{C_L \cdot V_L}{V_K} = \frac{0,1 \cdot 15,2}{10} = 0,152\text{М}.$$

Масу кислоти визначаємо за формулою

$$m_K = C_K \cdot M_K,$$

де M_K - молярна маса оцтової кислоти, $60 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

$$m_K = 60 \cdot 0,152 = 9,120 \frac{\text{г}}{\text{л}}.$$

Задача 3. Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5 А протягом 40 хвилин. Вкажіть, які речовини будуть виділяться на катоді та

аноді в процесі електролізу. Скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на катоді та аноді за нормальних умов?

Розв'язування. Оскільки електролізу піддається електроліт, що дисоціює за схемою



то на катоді відновлюються йони Co^{2+} : $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$, а на аноді окислюються йони Cl^- : $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$.

Отже, на катоді виділяється металевий Кобальт, а на аноді – газоподібний Хлор.

Розрахунки кількості речовин, що виділились на електродах, виконаємо за допомогою закону Фарадея

$$m_{\text{Co}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Co}}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 1,834 \text{ г},$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 71}{2 \cdot 96500} = 2,21 \text{ г}.$$

Оскільки 71 г Cl_2 займає об'єм 22,4л за нормальних умов, то 2,21 г Cl_2 займе об'єм X л.

$$X = \frac{2,21 \cdot 22,4}{71} = 0,697 \text{ л} = 697 \text{ мл}.$$

Задача 4. Наважку сплаву масою 0,5000 г розчинили в 100 мл кислоти. 20 мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50 мл і зняли полярограму, висота хвилі якої складала 30 мм. Потім у цей же розчин додали 1мл стандартного розчину, що має концентрацію йонів Cd^{2+} 10мг/мл. Висота полярографічної хвилі при цьому склала 55 мм. Визначте масову частку Кадмію в сплаві.

Розв'язування. Масу Кадмію розрахуємо за рівнянням

$$m_{\text{Cd}} = \frac{C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}} \cdot h_x}{h_{x+\text{ст.}} - h_x} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 15 \text{ мг} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Масова частка Кадмію становитиме

$$w_{\text{Cd}, \%} = \frac{m_{\text{Cd}} \cdot V_{\text{к.}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot 20} = 15 \text{ \%}.$$

Задача 5. За результатами полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Галію, побудуйте полярограму та визначте потенціал півхвилі за допомогою полярограми та розрахунково – графічним методом по залежності

$$\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi).$$

$-\varphi, \text{В}$	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$I, \text{мкА}$	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Розв'язування. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю.

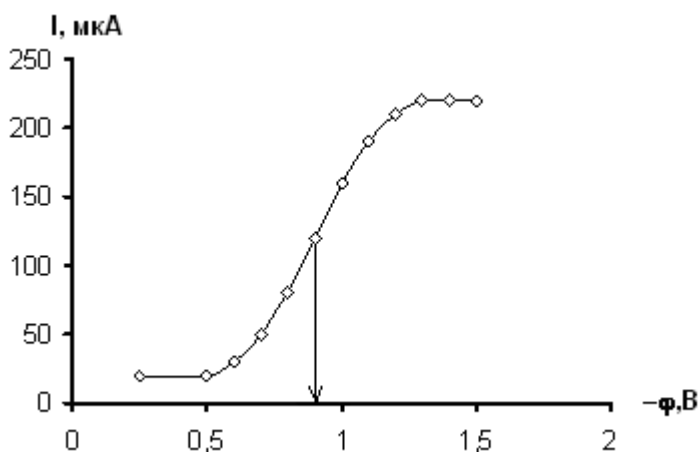


Рис. 8.5. Залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину

Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він дорівнює $\varphi_{1/2} = -0,9 \text{В}$.

Розрахуємо величину $\lg \frac{I}{I_{np} - I}$

$\lg \frac{I}{I_{np} - I}$	-1	-1	-0,53	-0,24	0,08	0,53	0,8
----------------------------	----	----	-------	-------	------	------	-----

Для визначення потенціалу на півхвилі розрахунково – графічним методом будемо графік залежності $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$.

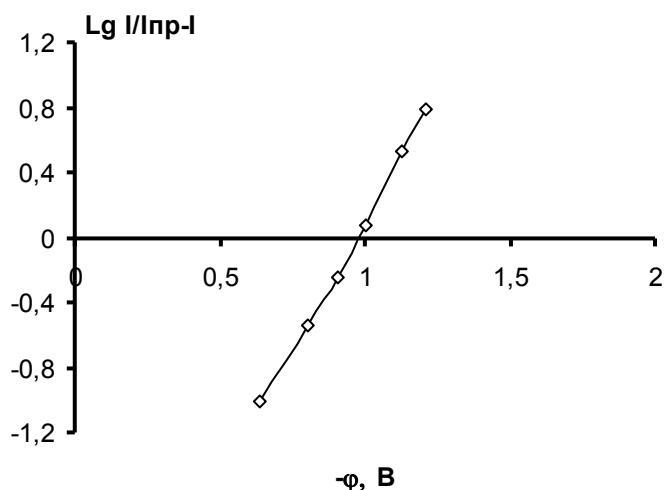


Рис. 8.6. Залежність $\lg \frac{I}{I_{np} - I}$ від потенціалу

Як видно з побудованих графіків, по залежності $I = f(\varphi)$ точне визначення $\varphi_{1/2}$ ускладнено, проте на залежності $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$ - перетин графіка з віссю абсцис дає точне значення $\varphi_{1/2} = -0,9В$.

Задача 6. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000г розчинили і після відповідної обробки розбавили до 100мл. Потім 5мл цього розчину відтитрували при $\varphi = 1В$ 0,01н розчином тіооксину. Отримали наступні дані

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I, мкА	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

Визначте масову частку Іридію та Паладію в сплаві, враховуючи, що спочатку з реактивом взаємодіє Іридій, а потім Паладій.

Розв'язування. За отриманими даними побудуємо графік залежності $I = f(V)$, рис. 8.6.

За допомогою графіка визначимо об'єм розчину (V_1), який було витрачено на титрування Іридію, і об'єм розчину (V_2), який було витрачено на титрування загальної кількості Іридію та Паладію. Різниця $V_2 - V_1$ - це об'єм тіооксину, витрачений на титрування Паладію.

$$V_2 - V_1 = 0,7 - 0,23 = 0,47 \text{ мл.}$$

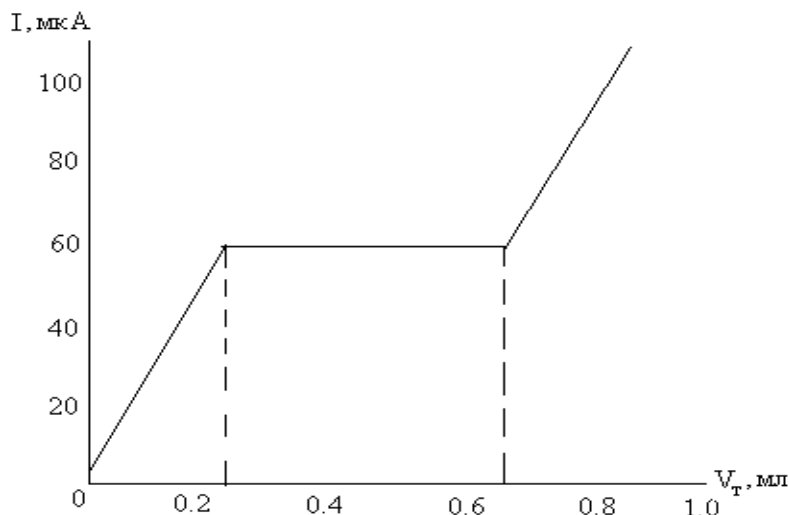


Рис. 8.7. Залежність сили струму від об'єму титранту

Масові частки Іридію та Паладію розрахуємо за рівняннями:

$$w_{\text{Ir}}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{\text{e, Ir}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 8,8 \%,$$

$$w_{\text{Pd}}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{\text{e, Pd}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,47 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 9,96 \%.$$

8.6. Задачі для самостійної роботи

1. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,001 М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336 \text{ В}$.

Відповідь: 0,247 В.

2. Обчисліть потенціал точки еквівалентності в реакції потенціометричного титрування $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\circ} = 0,9994 \text{ В}$,

$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ В}$.

Відповідь: 0,885 В.

3. Наважку сплаву кольорового металу масою 2,5000 г розчинили і об'єм розчину довели до 50 мл. Розрахуйте масову частку Плюмбуму в сплаві, якщо висота хвилі на його полярограмі дорівнює 6 мм, а на полярограмі стандартного розчину, який вміщує 10^{-6} г/мл Плюмбуму, складає 8 мм.

Відповідь: 0,0015 %.

4. Обчисліть час, необхідний для повного виділення Кадмію при електролізі 20 мл 0,2 н розчину CdSO_4 при силі струму 0,1 А, якщо вихід Кадмію за струмом складає 93 %. $M_{\text{Cd}} = 112,4 \text{ г/моль}$.

Відповідь: 41398 сек.

5. При титруванні 5 мл розчину NaCl 0,15 н розчином AgNO_3 були отримані наступні результати

V, мл	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	22
φ , В	0,328	0,342	0,370	0,388	0,428	0,517	0,606	0,646	0,655

Визначте концентрацію NaCl в розчині.

Відповідь: 0,6 моль-екв/л.

6. Електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Co}/\text{Co}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}$ при 25°C дорівнює 0,524 В. $\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,22\text{В}$, $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\circ = -0,28\text{В}$. Розрахуйте концентрацію йонів Co^{2+} у розчині.

Відповідь: $2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

7. Електрорушійна сила гальванічної системи, що складається з насиченого каломельного (електрод порівняння) і срібного (індикаторний) електродів при 25°C дорівнює 0,491 В. Визначте концентрацію йонів Ag^+ у розчині.

$\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438\text{В}$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799\text{В}$.

Відповідь: $4,58 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

8. Визначте потенціал срібного електрода в розчині, насиченому відносно AgBr з концентрацією йонів Br^- , що дорівнює 1 моль/л. $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799\text{В}$.

Відповідь: 0,243 В.

9. Розрахуйте потенціал платинового електрода в розчині 1 М кислоти, що вміщує 0,2 М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і 0,1 М Cr^{3+} відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. $\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438\text{В}$; $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ = 1,33\text{В}$.

Відповідь: 1,0992 В.

10. В розчин занурені два електроди: індикаторний – срібний і електрод порівняння – нормальний водневий. Обчисліть електрорушійну силу

гальванічного елемента, якщо концентрація йонів Ag^+ в розчині дорівнює 0,1 моль/л. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799\text{В}$.

Відповідь: 0,74 В.

11. Через розчин Нікол хлориду проходить струм силою 3,5 А протягом 40 хвилин. Обчисліть, скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на електродах за нормальних умов? Вкажіть, які речовини виділятимуться на катоді та аноді? Напишіть електродні реакції.

Відповідь: Ni – 2,57 г; Cl_2 – 975 мл.

12. При електролізі розчину AgNO_3 струмом силою 1,5 А маса катода збільшилась на 4 г. Визначте час перебігу електродної реакції при електролізі.

Відповідь: 2383 сек.

13. При проходженні через розчин струму силою 1,5 А протягом 30 хвилин на катоді виділилось 1,071 г металу. Обчисліть атомну масу металу та визначте сам елемент.

Відповідь: 115 г/атом, Індій.

14. Наважку цинкової руди масою 1,4000 г перевели в розчин і повністю виділили з нього Цинк на катоді за 15 хвилин. Сила струму 1,0 А. Розрахуйте масу Цинку та його масову частку у вигляді ZnO в руді.

Відповідь: Zn - 0,303 г; ZnO - 17,37 %.

15. Наважку срібного сплаву масою 2,1550 г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100 мл. При потенціометричному титруванні 25 мл цього розчину 0,105 М розчином NaCl отримали наступні результати

V_{NaCl} , мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
φ , мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудуйте криву титрування, знайдіть об'єм Натрій хлориду, витрачений на титрування, обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.

Відповідь: 20 мл; 49,1 %.

16. Наважку бронзи масою 0,7500 г розчинили, об'єм розчину довели до 200 мл. Потім провели потенціометричне титрування 20 мл розчину, який аналізується, розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з титром за Купрумом, що дорівнює

0,01664 г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві, якщо при потенціометричному титруванні отримали наступні дані

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	1,5	1,9	2,0	2,05	2,08	2,1	2,12	2,20
ϕ , мВ	475	445	424	405	382	305	186	162

Відповідь: 46,13 %.

17. Наважку сталі масою 1,0150 г розчинили, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100 мл. Потім 20 мл розчину, який аналізується, відтитрували 0,0985 н розчином солі Мора і отримали наступні дані

V_{FeSO_4} , мл	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5
ϕ , мВ	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300

Побудуйте криву потенціометричного титрування та розрахуйте масову частку Мангану і Ванадію в сталі, знаючи, що перший стрибок потенціалу на кривій титрування відповідає точці кінця титрування Мангану, а другий – сумі Мангану і Ванадію.

Відповідь: 4,9 %; 26,23 %.

18. Наважку манганової руди масою 1,0000 г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 25 мл розчину, який аналізували, відтитрували розчином солі Мора з титром за Манганом, що дорівнює 0,0002564 г/мл, і отримали наступні дані

V_{FeSO_4} , мл	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0
ϕ , мВ	950	940	930	920	700	520	500	480	470

Розрахуйте масову частку Мангану в руді.

Відповідь: 1,08 %.

19. При проведенні полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Cd^{2+} , на фоні амонійно-аміачного розчину з використанням ртутного капаючого електрода отримані наступні дані

$-\phi$, В	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
h, мм	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Визначте потенціал півхвилі Кадмію графічним методом.

Відповідь: -0,6 В.

20. При зніманні полярограми розчину Галію на фоні Трилону Б отримані результати

$\phi, \text{В}$	0,5	0,65	0,675	0,70	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
$I, \text{мкА}$	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Визначте потенціал півхвилі графічним методом, враховуючи, що граничний дифузійний струм дорівнює 45 мкА.

Відповідь: -0,9 В.

21. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} в розчині полярографічним методом, якщо $m=2 \text{ мг/с}$; $D=0,42 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $\tau=4,4 \text{ с}$; $I=10 \text{ мкА}$.

Відповідь: 4,61 моль/л.

22. При визначенні домішки Плюмбуму в металевому Алюмінії наважку сплаву масою 2,5000 г розчинили, перенесли в мірну колбу на 50мл і довели об'єм водою до позначки. Висота полярографічної хвилі цього розчину дорівнює 10,0 мм. При полярографуванні стандартних розчинів Плюмбуму отримані наступні результати

$C_{\text{Pb}} \cdot 10^3, \text{Г/мл}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$h, \text{мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Визначте масову частку Плюмбуму в металі.

Відповідь: 2,2 %.

23. Наважку сталі масою 0,1000 г, що вміщує Купрум, розчинили і довели об'єм розчину до 25 мл. Аліквоту цього розчину в 5 мл розбавили фоном до 25 мл, зняли полярограму і отримали висоту хвилі 37,5 мм. Розрахуйте масову частку Купруму в сталі, якщо при полярографуванні 5 мл стандартного розчину Купруму з титром 0,000064 г/мл, після розведення фоном до 25 мл отримали полярограму з висотою хвилі, що дорівнює 30,0 мм.

Відповідь: 17 %.

24. Для визначення вмісту Плюмбуму в цинковій руді наважку руди масою 1,000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 200мл. Зняли полярограму 20мл цього розчину, отримавши висоту полярографічної хвилі 25мм. Потім у розчин додали 5мл 0,008М розчину Плюмбуму і отримали хвилю висотою у 35мм. Визначте масову частку Плюмбуму в руді.

Відповідь: 20,7%.

25. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} (г/мл) в розчині, що аналізується, якщо при амперометричному титруванні 1 мл цього розчину розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з титром за Цинком 0,00244 г/мл отримані наступні дані

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I , мкА	30	29	31	32	32	60	137	220	300

Відповідь: 0,00342 г/мл.

26. Визначте концентрацію йонів Fe^{3+} і Cu^{2+} (г/мл) в розчині, який аналізується, якщо при амперометричному титруванні 2 мл цього розчину 0,015 М розчином меркаптохіноліту отримані наступні дані

V , мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
I , мкА	15	20	25	30	35	40	50	50	50	55	65	85	100

При виконанні аналізу спочатку електрохімічну реакцію з реактивом дають йони Fe^{3+} (1:1), а потім меркаптохіноліт взаємодіє з йонами Cu^{2+} (1:2).

Відповідь: 0,00225 г/мл; 0,00014 г/мл.

27. Наважку залізної руди 0,1 г розчинили і після відповідної обробки відтитрували 0,1 н розчином $K_2Cr_2O_7$. Обчисліть масову частку Феруму в руді за результатами амперометричного титрування

$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I , мкА	100	80	60	40	20	10	10	10

Відповідь: 50,4 %.

28. Визначте масову частку Плюмбуму в руді, якщо після розчинення наважки руди масою 1,0000 г об'єм розчину довели до 100мл. Після цього 10 мл розчину відтитрували 0,05 н розчином Натрій сульфату і отримали наступні дані

$V_{Na_2SO_4}$, мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I , мкА	215	163	113	60	40	39	38

Відповідь: 17,6 %.

29. При електролізі розчину, який отримали при розчиненні наважки сплаву масою 1,5000 г, струмом силою 0,2 А протягом 60 хвилин на катоді виділився Купрум, а на аноді – плюмбум (IV) оксиду. Визначте масову частку Купруму і Плюмбуму в сплаві.

Відповідь: Cu - 15,67 %; Pb - 51,48 %.

30. При електролізі розчину Кадмій хлориду на аноді виділилось 600 мл газу за нормальних умов. Визначте масу Кадмію, що виділилась на катоді.

Відповідь: 3 г.

9. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В аналітичному контролі продукції чорної металургії найбільш широко використовують оптичні методи, які базуються на вивченні взаємодії електромагнітних випромінювань з речовиною, що аналізується.

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.
2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань речовини, що аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомно-емісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз. Для цих методів характерні універсальність, висока чутливість, точність і швидкість. Усі методи дозволяють автоматизувати аналіз і являються експресними.

9.1. Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні молекулами речовини, що аналізується, електромагнітних випромінювань різних областей спектра.

Метод складається з двох етапів:

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить компонент, що аналізують, у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибілковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера – Ламберта – Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (9.1)$$

де A - оптична густина забарвленого розчину; l - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см; I_0 і I - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього; C - молярна концентрація розчину, моль/л; ε - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см. Як видно з рівняння (9.1), молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині поглинаючого шару 1 см. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і інтенсивності освітлення. Чим більше значення має молярний коефіцієнт поглинання, тим чутливішою є реакція.

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

Використовуючи метод стандартів, концентрацію розчину, що аналізується, розраховують за формулою

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{ст.}}, \quad (9.2)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л; A_x і $A_{ст.}$ - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і стандартного розчину.

Метод простий, швидкий, але менш точний.

За методом додатка готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Концентрацію розчину, що аналізується, знаходять за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x}, \quad (9.3)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л; A_x і $A_{x+ст.}$ - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину.

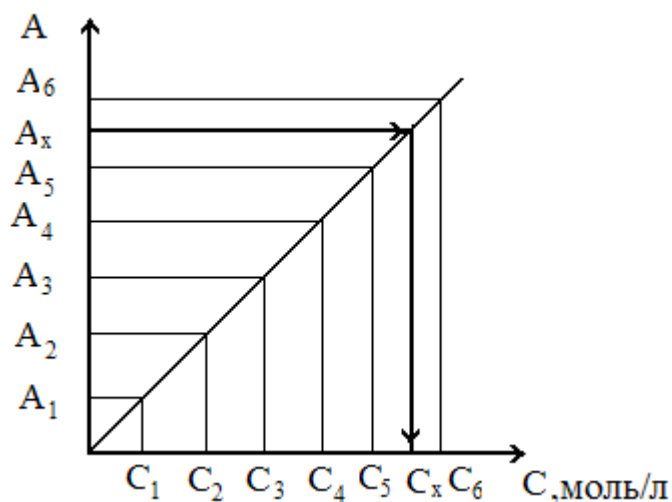


Рис. 9.1. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

У відповідності до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина – концентрація має бути лінійним і проходити через початок координат. Градуирований графік зазвичай будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені розчини, потім їх фотометрують і будують графік $A = f(C)$. Далі вимірюють оптичну густину розчину, що аналізується, і за допомогою градуированого графіка визначають концентрацію цього розчину. Метод універсальний і точний, але потребує більшого часу на виконання.

9.2. Атомно-абсорбційний метод аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз заснований на здатності вільних атомів елемента, що визначається, селективно поглинати резонансні випромінювання визначеної для кожного елемента довжини хвилі. Речовину, що аналізують, переводять у розчин звичайним способом. Потім розчин вдувають у вигляді аерозолу в полум'я пальника, в якому відбувається термічна дисоціація молекул. Більшість атомів при цьому знаходиться у нормальному стані. Вони здатні поглинати власне випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела випромінювання, наприклад, від лампи з порожнистим катодом, який виробляють з металу, що визначається.

Закономірності поглинання світла атомами речовини в полум'ї аналогічні закономірностям світопоглинання в фотометрії.

Концентрацію речовин визначають за допомогою градуйованого графіка або стандартних зразків. Атомно-абсорбційний метод характеризується великою чутливістю, яка досягає 10^{-5} - 10^{-7} % для більшості елементів у водних розчинах. Відносна похибка складає 1-4 %. Метод характеризується швидкістю і простотою виконання, малою витратою розчину, що аналізується.

9.3. Атомно-емісійний спектральний аналіз

Атомно-емісійний спектральний метод аналізу базується на вивченні атомних спектрів випромінювання.

Атоми і іони всіх елементів можуть знаходитись у нормальному і збудженому стані. У нормальному стані атоми володіють мінімальною енергією і не випромінюють її. Під впливом зовнішніх чинників (температури) відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень. Джерелом збудження може бути полум'я, дуга або іскра. У збудженому стані електрони знаходяться близько 10^{-8} с і повертаються на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (9.4)$$

де E_2 і E_1 - відповідно енергія верхнього і нижнього рівнів, еВ; ν - частота випромінювання, Гц; h - стала Планка ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Дж·с або $4,1354 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); λ - довжина хвилі випромінювання, нм; c - швидкість світла ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Енергія, що випромінюється, має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (9.5)$$

Частота світлових коливань у герцах виражається дуже великим числом. Через це використовують величину, яку називають хвильовим числом (w)

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}). \quad (9.6)$$

Довжина хвилі випромінювання є важливою характеристикою спектра. При визначенні довжини хвилі невідомої спектральної лінії (λ_x) у спектрі порівняння вибирають дві різкі лінії з довжиною хвилі λ_1 та λ_2 так, щоб лінія, що аналізується, знаходилась між ними. Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d}, \quad (9.7)$$

де d - відстань між λ_1 і λ_2 , мм; d_x - відстань між λ_1 і λ_x , мм.

За допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності спектрів випромінювання елементів. Наявність у спектрі речовини, що аналізується, характерних “останніх” ліній того чи іншого елемента є ознакою присутності цього елемента в зразку.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в зразку.

$$I = a \cdot c^b, \quad (9.8)$$

де I - інтенсивність спектральної лінії; c - концентрація елемента в зразку; a - стала, що об'єднує властивості лінії, залежить від швидкості випаровування і дифузії елемента; b - стала, яка характеризує чутливість визначення елемента.

При фотографічній реєстрації спектра речовини, яка аналізується, почорніння на фотопластинці, що визивається спектральною лінією, виражається рівнянням

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (9.9)$$

де S - щільність почорніння пластинки; I_0 - інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки; I - інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію.

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для побудови градуйованого графіка. Цей метод заснований на тому, що на одній і тій же фотопластинці фотографують спектри трьох еталонів з відомим вмістом елементів, що визначаються, і спектри зразків, що аналізуються. Потім вимірюють

порівняння вибраних ліній, будують градуирований графік в координатах $\Delta S - \lg C$, де ΔS - різниця в почорнінні спектральних ліній елемента, що визначається, та лінії порівняння.

9.4. Рентгеноспектральний метод аналізу

Метод заснований на вивченні спектрів поглинання і спектрів випромінювання, що лежать в рентгенівській області електромагнітних випромінювань. Енергія рентгенівського випромінювання коливається від 1000 до 100000eV. Кожне випромінювання рентгенівського кванта певної довжини хвилі відповідає переходу електрона у внутрішніх енергетичних рівнях. Атоми елементів випромінюють рентгенівські кванти певної довжини хвилі, набір яких складає характеристичний рентгенівський спектр. Рентгенівський спектр – одноманітний і значно простіший за оптичний, по ньому можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Основне рівняння якісного рентгеноспектрального аналізу – це рівняння Вульфа-Брегга

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta, \quad (9.10)$$

де θ – кут між падаючим променем і площиною кристала; n - порядок спектра; d - міжатомна відстань у кристалі.

Кількісний вміст елемента визначають по інтенсивності ліній рентгенівського спектра

$$I = a \cdot C, \quad (9.11)$$

де a - константа; C - концентрація елемента, що визначається.

Чутливість рентгеноспектрального аналізу значно нижча за атомно-емісійний спектральний аналіз. Вона залежить від атомного номера елемента і складає $10^{-2} - 10^{-3}\%$. Відносна похибка 0,5 – 2%. Область концентрацій, що визначаються, коливається від 0,01 до 100%.

Існують три методи рентгеноспектрального аналізу: 1) за первинними спектрами випромінювання; 2) за вторинними спектрами випромінювання (флуоресцентний аналіз); 3) за спектрами поглинання, які використовують відносно рідко.

Поява квантометрів, включаючи вакуумні і рентгенівські, привела до повної зміни організації аналітичного контролю на підприємствах чорної

металургії. Дуже сильно зросла частка спектральних методів контролю у порівнянні з традиційними хімічними. Зараз загальна частка спектрального аналізу в лабораторіях металургійних заводів складає більше 50%.

Емісійний спектральний аналіз має дуже суттєві переваги, які зараз визначають його положення серед методів, що найчастіше використовують в аналітичній практиці.

Одна з головних переваг – це велика кількість елементів, визначення яких в даному випадку не залежить від агрегатного стану проби, що аналізується. Цей метод дозволяє одночасно визначати багато елементів в одній і тій самій пробі без попереднього їх розділення. Широкий є діапазон концентрацій, при якому працює цей метод. Особливе значення має його висока чутливість, яка робить метод придатним для визначення концентрацій $10^{-1} \div 10^{-4}\%$ без попередньої обробки проби і до $10^{-7} \div 10^{-8}\%$ при хіміко – спектральних методах. Завдяки великій швидкості виконання аналізу в останні роки спектральний метод все частіше використовують для визначення елементів, вміст яких в зразках, що аналізуються, складає від декількох до десятків відсотків, якщо вимоги до точності визначення не дуже великі.

Точність емісійних спектральних методів коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох чинників. Вона суттєво залежить від агрегатного стану проби, її фізико – хімічних властивостей, ступеня однорідності, умов випаровування та збудження, способу реєстрації спектрів тощо. При визначенні дуже малих і дуже високих концентрацій похибка визначення може складати $10 \div 30\%$. Порівняльно висока точність аналізу досягається при визначенні концентрацій в інтервалі $10^{-1} \div 10^{-3}\%$. При акуратній і уважній роботі та дотримуванні всіх умов виконання аналізу точність спектрального методу може складати $2 - 5\%$.

Важливою особливістю спектральних методів є швидкість їх виконання, особливо при серійних аналізах. Спектральні методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль. В цьому відношенні особливо перспективними є квантометри, в яких спектри не фотографують, а прямо вимірюють інтенсивність певних ліній за допомогою фотоелектричних приладів. Автоматичний електронний пристрій дані про інтенсивність ліній переводить у концентрацію, причому прилад прямо друкує результати

аналізу в масових відсотках. Квантометри кількісно аналізують відразу до двадцяти елементів протягом 5 – 8 хвилин з точністю, яка коливається в межах 2–5%. Через це, не дивлячись на високу вартість, квантометри знаходять все більш широке використання на різних металургійних і металообробних підприємствах. Особливе розповсюдження вони отримали на великих металургійних заводах, де їх використовують для аналізу напівпродуктів і готової продукції, головним чином, для контролю і регулювання процесів отримання певних типів сплавів з точно заданим вмістом різних легуючих складових.

Суттєвою перевагою спектральних приладів з фотореєстрацією спектра є документальність емісійного аналізу. Отримані спектрограми можуть зберігатися практично необмежений час, при необхідності їх можна використовувати знову.

Крім цього, деякі варіанти спектральних методів (наприклад, іскрові методи збудження) дозволяють не руйнувати пробу, тобто можна аналізувати готові вироби без суттєвих пошкоджень.

До недоліків спектральних методів аналізу слід віднести той факт, що вони не абсолютні, а відносні, тобто для їх використання необхідні стандартні зразки з відомою концентрацією елементів, що визначаються, котрі повинні бути як можна більш близькими за складом і структурою до проби, що аналізується.

9.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Характерна лінія Феруму в спектрі заліза має довжину хвилі 288,08нм. Розрахуйте частоту випромінювання, хвильове число і енергію фотона.

Розв'язування. Енергію фотона розрахуємо за рівнянням (9.4)

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 4,1354 \cdot 10^{-15}}{288,08} = 4,3 \text{eV}.$$

Частоту випромінювання визначимо за рівнянням (9.5)

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{288,08} = 1,04 \cdot 10^{15} \text{Гц}.$$

Хвильове число розрахуємо за рівнянням (9.6)

$$w = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{288,08 \cdot 10^{-7}} = 34712,58 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 2. Визначте масову частку Мангану в сталі за наступними даними спектрального аналізу

$C_{\text{Mn}}, \%$	0,59	0,74	1,43	X
S_{Mn}	0,896	1,02	1,349	1,105
S_{Fe}	0,764	0,748	0,763	0,76

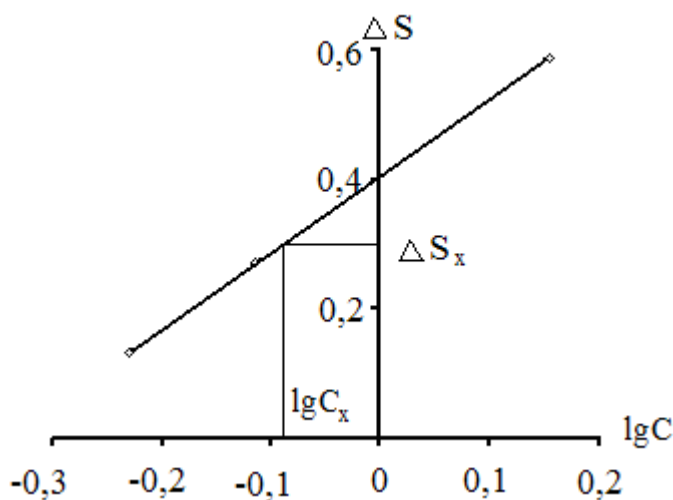


Рис.9.2. Залежність $\Delta S = f(\lg C_{\text{Mn}})$

Розв'язування. Для побудови калібрувального графіка розрахуємо різницю почорнінь $\Delta S = S_{\text{Mn}} - S_{\text{Fe}}$ та прологарифмуємо значення концентрації Мангану в стандартних зразках.

ΔS	0,132	0,272	0,586	0,345
$\lg C_{\text{Mn}}$	-0,229	-0,131	0,155	$\lg C_x$

За отриманими даними будуюмо графік у координатах $\Delta S - \lg C_{\text{Mn}}$.

За допомогою графіка визначимо значення $\lg C_x$. $C_{\text{Mn}} = 0,87\%$.

Задача 3. Для якісного визначення елемента, що міститься в сплаві на основі Феруму, були вибрані лінії Феруму з довжиною хвилі $\lambda_1 = 349,53 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 350,65 \text{ нм}$. Фотометрично визначили відстань між лініями Феруму

$d = 0,53$ мм та між першою лінією Феруму (λ_1) і лінією елемента, що визначається, $d_x = 0,27$ мм. Визначте довжину хвилі елемента, що визначається.

Розв'язування. Довжину хвилі елемента, що визначається, розрахуємо за рівнянням (9.7)

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,04 \text{ нм.}$$

Задача 4. Оптична густина розчину, що аналізується, в кюветі товщиною 5 см дорівнює 0,9, а оптична густина стандартного розчину, який вміщує 6 мкг/мл елемента, в кюветі 3 см дорівнює 0,6. Визначте концентрацію розчину, що аналізується.

Розв'язування. Оптична густина розчину, що аналізується, та стандартного розчину визначається за рівнянням (9.1)

$$A_x = \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x,$$

$$A_{ст.} = \varepsilon \cdot l_{ст.} \cdot C_{ст.}.$$

Вирішивши систему рівнянь відносно C_x , отримаємо

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст.} \cdot l_{ст.}}{A_{ст.} \cdot l_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4 \text{ мкг/мл.}$$

Задача 5. Наважку сталі масою 1,0000 г розчинили і довели об'єм розчину до 200 мл. Потім 25 мл цього розчину помістили в колбу на 50 мл, створили необхідні умови і визначили оптичну густину розчину, що аналізується, яка дорівнювала 0,6. Паралельно за аналогічних умов вимірювали оптичну густину стандартних розчинів з відомою концентрацією йонів церію і отримали наступні результати

$C_{ce}, \text{мг}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,170	0,325	0,460	0,650	0,820	0,980

Розрахуйте масову частку Церію в сталі.

Розв'язування. За отриманими даними будемо градуїований графік $A = f(C)$.

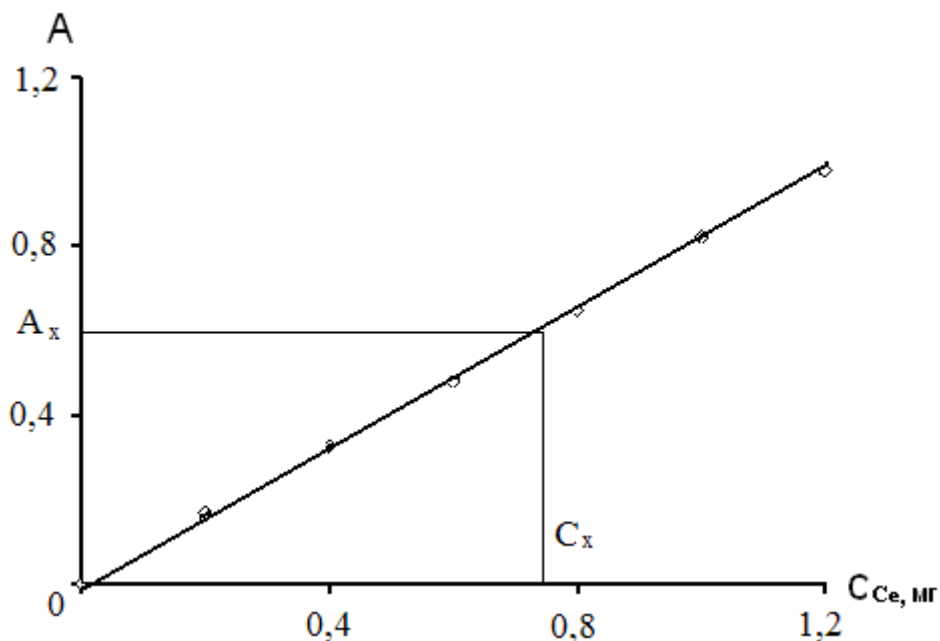


Рис. 9.3. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

За допомогою графіка, знаючи оптичну густину розчину, що аналізується, знаходимо вміст Церію в аліквоті $m_{Ce} = 0,76$ мг.

Вміст Церію в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Ce}, \% = \frac{m_{Ce} \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 100}{15 \cdot 1,0} = 0,608\%$$

Задача 6. Наважку сталі масою 0,9848 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 50 мл відібрали по 10 мл отриманого розчину. В одну з колб додали розчин, який вміщує 0,006 г Хрому. Після відповідної однакової обробки обидва розчини фотометрували і отримали наступні величини оптичної густини $A_x = 0,3$ і $A_{x+ст.} = 0,42$. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язування. Кількість Хрому в аліквоті розчину, що аналізується, визначимо за методом додатка (9.3)

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x} = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г.}$$

Масову частку Хрому в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Cr}, \% = \frac{m_x \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23\%$$

9.6. Задачі для самостійної роботи

1. Характерна лінія Силіцію в спектрі випромінювання дорівнює 250,69 нм. Визначте частоту випромінювань, хвильове число і енергію фотона.

Відповідь: $w=39889,9 \text{ см}^{-1}$. $\nu=1,2 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. $\Delta E=4,95 \text{ еВ}$.

2. Відстань між двома спектральними лініями Феруму з довжиною хвиль $\lambda_1 = 307,57 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 308,37 \text{ нм}$ дорівнює 10,5 мм. Відстань від другої лінії Феруму до лінії елемента, що визначається, становить 2,1 мм. Розрахуйте довжину хвилі цього елемента і частоту випромінювання.

Відповідь: 308,21 нм.

3. Енергія фотона, що випромінюється, дорівнює 10,2 еВ. Визначте частоту випромінювань, довжину хвилі і хвильове число.

Відповідь: $\nu=2,5 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. $\lambda=121,63 \text{ нм}$. $w=82216,55 \text{ см}^{-1}$.

4. Частота випромінювань збудженого елемента становить $3,1 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. Розрахуйте довжину хвилі, хвильове число і енергію фотона.

Відповідь: $\lambda=96,77 \text{ нм}$. $w=103337,81 \text{ см}^{-1}$. $\Delta E=12,82 \text{ еВ}$.

5. Хвильове число випромінювання дорівнює 84340 см^{-1} . Визначте довжину хвилі, частоту випромінювання і енергію фотона.

Відповідь: $\lambda=118,56 \text{ нм}$. $\nu=2,53 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. $\Delta E=10,46 \text{ еВ}$.

6. Потенціал збудження елемента становить 8,5 еВ. Обчисліть довжину хвилі, частоту випромінювань і хвильове число.

Відповідь: $\lambda=145,95 \text{ нм}$. $\nu=2,055 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. $w=68516,61 \text{ см}^{-1}$.

7. Визначте відстань до спектральної лінії Ніколу з довжиною хвилі 278,07 нм від лінії Феруму з $\lambda_1 = 277,93 \text{ нм}$, якщо відстань від неї до другої лінії Феруму з $\lambda_2 = 278,1 \text{ нм}$ дорівнює 3,8 мм.

Відповідь: 3,1 мм.

8. Відстань між спектральними лініями Купруму з довжиною хвиль $\lambda_1 = 515,32 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 518,35 \text{ нм}$ дорівнює 10 мм. Відстань від першої лінії Купруму до лінії елемента, що визначається, становить 7,5 мм. Визначте довжину хвилі елемента і енергію фотона.

Відповідь: 517,59 нм.

9. Відстань між спектральними лініями основного елемента з довжиною хвиль $\lambda_1 = 250,41 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 254,45 \text{ нм}$ становить 8,5 мм. Відстань від другої лінії основного елемента до лінії елемента, що визначається, дорівнює

3,5 мм. Розрахуйте довжину хвилі елемента, що визначається, та частоту випромінювань.

Відповідь: $\lambda=145,95$ нм. $\nu=1,19 \cdot 10^{15}$ Гц.

10. Визначте відстань спектральної лінії Купруму з довжиною хвилі 515,32 нм від лінії Феруму з довжиною хвилі $\lambda_1 = 512,27$ нм, якщо відстань від спектральної лінії Купруму до другої лінії Феруму з $\lambda_2 = 518,08$ нм складає 4,5 мм.

Відповідь: 2,36 мм.

11. Визначте масову частку Магнію в мідному сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Mg}, \%$	0,22	0,45	0,98	X
S_{Mg}	0,732	0,833	0,958	0,755
S_{Cu}	0,531	0,545	0,560	0,550

Відповідь: 0,232 %.

12. Розрахуйте масову частку Купруму в алюмінієвому сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Cu}, \%$	0,25	0,80	1,20	X
S_{Cu}	0,25	0,54	0,61	0,48
S_{Al}	0,50	0,51	0,55	0,52

Відповідь: 0,609 %.

13. Оптична густина розчину Германій фенілфлуоронату, який вміщує 5 мкг Ge в 50 мл розчину, дорівнює 0,450. При цьому була використана кювета товщиною 1 см. Обчисліть величину молярного коефіцієнта поглинання.

Відповідь: $3,21 \cdot 10^5$.

14. Наважку сталі масою 0,5000 г розчинили і довели об'єм розчину до 50 мл. Потім 5 мл цього розчину перенесли в колбу на 50 мл і, створивши необхідні умови для утворення Нікол диметилглюксимату, фотометрували забарвлений розчин в кюветі на 1 см. Оптична густина розчину становила 0,350. Визначте

масову частку Ніколу в сталі, якщо молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,5 \cdot 10^4$ л/моль·см.

Відповідь: 0,016 %.

15. Визначте масову частку Молібдену в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Mo}, \%$	0,80	1,23	4,17	X
S_{Mo}	0,562	0,574	0,590	0,570
S_{Fe}	0,402	0,449	0,582	0,500

Відповідь: 2,02 %.

16. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо при спектральному аналізі отримані наступні дані

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Ni}, \%$	1,86	3,8	10,23	X
S_{Ni}	0,082	0,108	0,122	0,105
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047	0,067

Відповідь: 3,55 %.

17. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	X
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,25	0,23	0,30

Відповідь: 2,92 %.

18. Визначте найменшу концентрацію розчину Ауруму, якщо мінімальна оптична густина цього розчину, яка вимірювалась в кюветі товщиною 2 см, повинна бути не менше 0,05, а молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,1 \cdot 10^4$ л/моль·см.

Відповідь: $0,61 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

19. Визначте об'єм розчину, який вміщує 1мкг/мл Ніколу, необхідного для отримання забарвленого розчину з оптичною густиною 0,6, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки дорівнює $3,7 \cdot 10^4$ л/моль·см, а товщина кювети 2 см.

Відповідь: 0,5 мл.

20. Молярний коефіцієнт поглинання потрійного комплексу Германій – фенілфлуорон – ПАР дорівнює $2,4 \cdot 10^5$ л/моль·см. Розрахуйте об'єм розчину, що вміщує 1мкг/мл Германію, який необхідно взяти для отримання розчину з оптичною густиною 0,65. Товщина кювети 1 см, колба для розведення 50 мл.

Відповідь: 0,2 мл.

21. При визначенні Ауруму в сплаві за методом додатка наважку сплаву масою 0,2000 г перевели у розчин, об'єм якого довели до 50 мл. У дві мірні колби на 50 мл відібрали аліквоти отриманого розчину в 1 мл. В одну колбу додали стандартний розчин, що вміщує 0,0005 г Ауруму, та усі необхідні реактиви. Потім об'єм цього розчину довели до 50 мл. Результати вимірів: $A_x=0,3$, $A_{x+ст.}=0,45$. Обчисліть масову частку Ауруму в сплаві.

Відповідь: 25 %.

22. Визначте масову частку Мангану в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5000 г розчинили в колбі на 100 мл. На фотометрування відібрали 20 мл розчину, що аналізується, і виконали його за таких же умов, що і стандартні розчини. Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнювала 0,520. Оптична густина стандартних розчинів становила

$C_{Mn}, \text{мг/мл}$	1	2	5	8	12
A	0,080	0,180	0,420	0,660	0,980

Відповідь: 0,64 %.

23. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі, якщо наважку сталі масою 0,2500 г розчинили в колбі на 100 мл. На фотометрування відібрали 25 мл цього розчину і проводили його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні дані

$C_{Cr}, \text{мг/мл}$	1	2	4	8	12
A	0,100	0,210	0,430	0,810	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,620.

Відповідь: 1,01 %.

24. Визначте масову частку Ванадію в сталі, якщо наважку сталі масою 0,3000 г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25 мл цього розчину і провели його за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні дані

C_v , мг/мл	4	8	16	26
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,748.

Відповідь: 20 %.

25. Визначте масову частку Молибдену в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5100 г розчинили в колбі на 100 мл. На фотометрування відібрали 20 мл цього розчину. Фотометрували розчин, що аналізується, за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні результати

C_{Mo} , мг/мл	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,680.

Відповідь: 1,2 %.

26. При визначенні Титану в сплаві за методом додатка наважку сплаву масою 0,5020 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. Аліквоту розчину в 20 мл відібрали в дві мірні колби. Потім в одну з них додали стандартний розчин, що містить 0,0010 г Титану, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50 мл. Розчин фотометрували і отримали результати: $A_x=0,320$, $A_{x+ст.}=0,435$. Розрахуйте масову частку Титану в сплаві.

Відповідь: 2,99 %.

27. Визначте масову частку Титану в сталі, якщо наважку сталі масою 1,0000 г розчинили в 200 мл. На фотометрування відібрали 25 мл цього розчину і виконали його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні результати

C_{Ti} , мг/мл	1	2	4	8
A	0,080	0,175	0,350	0,720

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,545.

Відповідь: 4,8 %.

28. Наважку сталі масою 1,1000 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 100 мл відібрали аліквоти по 15 мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0015 г Молибдену, та

необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 100 мл. Після фотометрування обох розчинів отримали результати: $A_x=0,220$ і $A_{x+ст.}=0,315$. Розрахуйте масову частку Молібдену в сталі.

Відповідь: 2,12%.

29. При визначенні вмісту Ауруму в сплаві за методом додатку наважку цього сплаву масою 0,1500 г перевели в розчин та довели його об'єм до 100мл. В дві мірні колби на 50 мл відібрали аліквоти по 2 мл отриманого розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0003 г Ауруму, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50 мл. При фотометруванні розчинів отримали наступні результати: $A_x=0,246$, $A_{x+ст.}=0,352$. Визначте масову частку Ауруму в сплаві.

Відповідь: 23,3 %.

30. Наважку зразка масою 0,1500 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 50 мл відібрали аліквоти по 10 мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, який вміщує 0,0010 г Осмію. Після додавання необхідних розчинів довели об'єм розчину до 50 мл і отримали наступні результати фотометрування: $A_x=0,240$, $A_{x+ст.}=0,365$. Визначте масову частку Осмію в зразку.

Відповідь: 12,7 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 578 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
3. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Metallurgy, 1964. – 335 с.
4. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1980. – 266 с.
5. Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1974. – 115 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 479 с.
7. Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. – М.: Высш. школа, 1970. – 216 с.
8. Поляк Н.А., Булацкая Г.Н., Бабаевская Т.Т. Сборник задач по количественному анализу. – Минск: Изд-во БГУ, 1973. – 168 с.
9. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
10. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 657 с.
11. Толстоусов В.Н. Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
12. Алемасова А.С. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів /А.С.Алемасова, В.М.Зайцева, Л.Я.Єнальєва, Н.Д.Щепіна, С.М.Гождзінський/ За ред. В.М.Зайцева. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – 417 с.
13. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1971. – 192 с.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Издательство ЛГУ, 1977. – 120 с.
15. Чміленко А.Ф., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна аналітична хімія. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2004. – 358 с.
16. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

17. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978. – Т.1. – 477 с.;
18. Основы аналитической химии /Под ред.. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. – Т.1. – 351с.; Т.2. – 494 с.
19. Величко В.В., Масленко С.М., Великонська Н.М. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ.: НМетАУ, 2008. – 91 с.
20. Скуг Д., Уест Д. Основы аналитической химии: В 2т. – М.: Мир, 1979. – Т.1, 480с.; Т.2 – 438 с.
21. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2001. – 297 с.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1968. – 382 с.
23. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
24. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы адсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1973. – 327 с.
25. Орешенкова.Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
26. Кустанович И.М. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.

Навчальний посібник

**Величко Валерій Васильович
Великонська Наталія Михайлівна
Перескока Вікторія Вікторівна**

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ

Навчальний посібник

Тем. план 2013, поз.10

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна,4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ