

МІНІСТЕРСТВО НАУКИ І ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Київ КНУТД 2013

УДК 543 (075.8)

ББК

А64

Рекомендовано Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну як навчальний посібник для студентів усіх форм навчання з галузей знань: 1202 «Фармація» та 0513 «Хімічна технологія та інженерія»

Протокол № 2 від 24.10.2012 р.

Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як навчальний посібник для студентів технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів (Лист від 01.04.13 № 1/11 – 6331)

Авторський колектив:

Т.А.Пальчевська, А.П.Строкань – розділ I (якісний аналіз) – теоретичні основи, завдання, задачі, вправи, тестові завдання для контролю знань;
Т.А.Пальчевська, О.І.Майборода – розділ II (кількісний аналіз) теоретичні основи, завдання, задачі, вправи, тестові завдання для контролю знань;
Г.В.Тарасенко, Г.Г.Куришко – розділ III (фізико-хімічні методи аналізу) теоретичні основи, завдання, задачі, вправи, тестові завдання для контролю знань

Рецензенти:

Пішинко Г.М. – д-р хім. наук, зав. відділом аналітичної хімії та радіохімії Інституту колоїдної хімії і хімії води ім. А.В.Думанського НАН України

Гаркава К.Г. – д-р біол. наук, проф., зав. кафедрою біотехнології Інституту екологічної безпеки Національного Авіаційного університету

П.П. Попель – канд. хім. наук, доц. хімічного факультету Київського національного університету ім. Т.Г.Шевченка

А64 Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: Навчальний посібник /Т.А. Пальчевська, А.П. Строкань, Г.В. Тарасенко, О.І. Майборода, Г.Г. Куришко. - К.: КНУТД, 2013. - 237 с.

Навчальний посібник «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» складається з трьох розділів: перший присвячений лабораторно-практичним заняттям з якісного аналізу, другий – з кількісного, третій – з фізико-хімічних методів аналізу.

В навчальному посібнику стисло викладений теоретичний матеріал з основних розділів аналітичної хімії, наведені більше 100 прикладів розв'язання типових задач. Для самостійної роботи до кожної з тем аудиторної та позааудиторної роботи студентів складені запитання, задачі, вправи, а також для контролю знань запропоновані тестові завдання.

УДК 543(075.8)

ББК

ЗМІСТ

Зміст.....	3
Передмова.....	6
Розділ I ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	
Класифікація катіонів та аніонів	8
Хімічна рівновага в гомогенних та гетерогенних системах.....	11
Рівновага в гомогенних системах.....	11
Рівновага у водних розчинах кислот, основ та солей, що гідролізуються	12
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	17
Рівновага в гетерогенних системах.....	18
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	25
Рівновага у розчинах координаційних (комплексних) сполук.....	26
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	33
Рівновага в окисно-відновних системах.....	35
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	42
<i>Тестові завдання для контролю знань з розділу «Якісний аналіз»</i>	43
Розділ II КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	
Гравіметричний (ваговий) аналіз.....	55
Розрахунки в гравіметричному аналізі.....	56
Визначення мінімальної наважки.....	59
Визначення кількості розчинника та осаджувача.....	60
Визначення втрат осаду при його промиванні.....	63
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	65
<i>Тестові завдання для контролю знань з теми «Гравіметричний (ваговий) аналіз»</i>	67
Титриметричний (об'ємний) аналіз.....	70
Основні положення.....	70
Способи вираження концентрації розчинів.....	71
Кислотно-основне титрування (Метод нейтралізації).....	77
Визначення молярних мас еквівалентів у методі кислотно-основного титрування.....	77
Криві титрування. Визначення рН при титруванні.....	78
Характерні риси кривої титрування сильної кислоти сильним лугом (і навпаки).....	80
Характерні риси кривої титрування слабкої кислоти сильним лугом.....	81
Характерні риси кривої титрування слабого лугу сильною кислотою.....	83
Розрахунки індикаторних похибок титрування. Титрування сильних кислот сильними основами (і навпаки).....	85

Титрування слабких кислот сильними основами та слабких основ сильними кислотами.....	86
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	87
Окисно-відновне титрування (Редоксиметрія).....	89
Визначення в окисно-відновних реакціях.	
Розрахунок еквівалентної маси речовини.....	91
Пряме титрування.....	91
Зворотне титрування (титрування за залишком).....	95
Титрування замісникове.....	97
Розрахунок окисно-відновних потенціалів.....	98
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	100
Титриметричний метод осадження (Осаджувальне титрування).....	103
Криві титрування в титриметричному методі осадження.....	103
Методи комплексоутворення (Комплексиметрія).....	105
Комплексонометрія (Трилонометрія).....	106
Вплив кислотності.....	107
Способи встановлення кінцевої точки титрування.	
Металоіндикатори.....	108
Методи комплексонометричного титрування.....	109
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	112
<i>Тестові завдання для контролю знань з теми «Титриметричні методи аналізу»</i>	114

Розділ III ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Оптичні методи аналізу.....	121
Емісійні методи аналізу – емісійний спектральний аналіз, полуменева фотометрія. Люмінесцентний аналіз.....	121
<i>Тестові завдання для контролю знань</i>	128
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	129
Абсорбційні методи аналізу: колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційні методи.....	132
<i>Тестові завдання для контролю знань</i>	138
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	140
Рефрактометричний аналіз. Поляриметричний аналіз.....	146
<i>Тестові завдання для контролю знань</i>	154
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	155
Нефелометричний та турбідиметричний аналіз.....	159
<i>Тестові завдання для контролю знань</i>	163
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	165
Електрохімічні методи аналізу.....	167
Кондуктометричний метод аналізу.....	167
<i>Тестові завдання для контролю знань</i>	172
<i>Запитання, задачі, вправи</i>	174

Потенціометричний метод аналізу.....	177
<i>Тестові завдання для контролю знань.....</i>	<i>183</i>
<i>Запитання, задачі, вправи.....</i>	<i>184</i>
Кулонометричний метод аналізу	187
<i>Тестові завдання для контролю знань.....</i>	<i>193</i>
<i>Запитання, задачі, вправи.....</i>	<i>194</i>
Вольтамперометричний метод аналізу.....	196
<i>Тестові завдання для контролю знань.....</i>	<i>202</i>
<i>Запитання, задачі, вправи.....</i>	<i>203</i>
Хроматографічний аналіз.....	206
<i>Тестові завдання для контролю знань.....</i>	<i>211</i>
<i>Запитання, задачі, вправи.....</i>	<i>212</i>
ЛІТЕРАТУРА.....	214
ДОДАТОК І.....	216
ДОДАТОК ІІ.....	225

ПЕРЕДМОВА

Аналітична хімія – це наука про методи визначення хімічного складу речовин, одна з фундаментальних хімічних дисциплін, яка закладає основи для подальшого вивчення майбутніми фахівцями профільних дисциплін в галузі хімічних технологій та фармації. Встановити хімічний склад речовин - це значить відповісти на питання які елементи і/або їх сполуки та в яких кількісних співвідношеннях містяться в досліджуваному матеріалі.

Предметом навчальної дисципліни “Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу” є формування у студентів знань з теоретичних основ хімічного аналізу і практичних умінь та навичок його виконання в умовах фармацевтичного виробництва або хімічної лабораторії.

Метою вивчення дисципліни “Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу” є навчити студентів, використовуючи теоретичні положення аналітичної хімії та довідникові дані фізико-хімічних властивостей, в умовах виробничих хімічних лабораторій розраховувати необхідні параметри (маси, об’єми, концентрації та ін.) для приготування робочих розчинів (титрантів, буферів, індикаторів, фонових електролітів) з метою їх стандартизації для складання технологічного регламенту або технічного завдання (ТЗ). Сформувані практичні навички визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, іонів та елементів, які входять до складу досліджуваних речовин.

Завданням дисципліни “Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу” є формування у студентів наступних знань, умінь та навичок:

– використовуючи теоретичні положення неорганічної, органічної, аналітичної хімії, в умовах лабораторії або фармацевтичного виробництва визначати елементи, іони, хімічні сполуки, що входять до складу лікарських препаратів, а також реакції, за допомогою яких контролюють чистоту та допустимі межі домішок цих препаратів;

– використовуючи типові прописи, хімічні реактиви, в умовах лабораторії або фармацевтичного виробництва, готувати робочі розчини, проводити їх стандартизацію для складання технологічного регламенту або ТЗ;

– на підставі отриманих практичних навичок з аналітичної хімії, визначати оптимальні умови проведення різних хіміко-технологічних процесів, здійснювати аналіз сировини та стічних вод хімічними та фізико-хімічними методами, ступінь чистоти продукції, що випускається, в тому числі і лікарських препаратів в умовах лабораторії або фармацевтичного виробництва;

– використовуючи типові лабораторне обладнання та вимірювальну апаратуру, типові методи та устаткування, інструкції та довідникові дані, в умовах лабораторії або фармацевтичного виробництва виконувати фізико-хімічні експерименти з хімічними системами в твердій, газовій фазах та розчинах з метою визначення необхідних фізико-хімічних даних для встановлення ступеня чистоти та тотожності лікарських препаратів.

Вивчення дисципліни “Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу” закладає основи для подальшого вивчення майбутніми фахівцями

хімічної та фармацевтичної галузі профільних дисциплін таких як: *процеси і апарати*, фармацевтична хімія, фармакогностичні методи аналізу, основи токсикології, біохімія, технологія ліків, парфюмерно-косметичних засобів, тощо.

Навчальний посібник «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» складається з трьох розділів:

I. Якісний аналіз.

II. Кількісний аналіз.

III. Фізико-хімічні методи аналізу.

Розділи «Якісний аналіз» та «Кількісний аналіз» присвячені теоретичним основам якісного та кількісного аналізу. Вміння проводити розрахунки іонних рівноваг, що виникають в розчинах під час проведення хіміко-аналітичних реакцій в гомогенних та гетерогенних умовах дозволяє створювати оптимальні умови аналізу. Розділ «Кількісний аналіз» містить задачі класичних методів кількісного аналізу – гравіметричного та титриметричного. Наведені приклади типових задач та методичні вказівки до їх розв'язання. Розглянуті питання побудови кривих титрування.

В кінці кожної теми наведені завдання для самостійної роботи студентів. Для контролю знань пропонуються тестові завдання.

В розділі «Фізико-хімічні методи аналізу» розглянуті теоретичні основи оптичних, електрохімічних та хроматографічних методів аналізу, а також задачі та приклади їх розв'язання на титриметричні методи, в яких точка еквівалентності визначається за допомогою фізико-хімічних вимірювань (потенціометричне титрування, амперометричне тощо), а також задачі по кулонометрії та інші.

Навчальний посібник рекомендовано для бакалаврів денної та заочної форми навчання хімічних та фармацевтичних напрямів навчання і підготовлений у відповідності до освітнянських стандартів.

Автори вдячні рецензентам: доктору хім. наук Г.М. Пшинко, доктору біол. наук К.Г. Гаркавій, канд. хім. наук П.П.Попелю, а також канд. хім. наук Л.А.Пилипенко за їх критичні зауваження та побажання, які були враховані в роботі над навчальним посібником.

Розділ I ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Класифікація катіонів та аніонів

Аналітичні реакції, їх характеристики. Способи виконання аналітичних реакцій. Чутливість, специфічність та селективність аналітичних реакцій. Вибір методу аналізу. Правила та техніка виконання окремих аналітичних операцій.

Якісний аналіз неорганічних речовин: визначення катіонів та аніонів Класифікація катіонів. Аналітичні реакції катіонів I - VI груп.

Класифікація аніонів та їх аналітичне визначення.

Систематичний хід аналізу.

Якісний аналіз сполук дозволяє встановити склад як індивідуальних сполук, так і їх сумішей. Водні розчини солей, кислот та основ є електролітами і дисоціюють (розпадаються) на іони. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів та аніонів. Аналіз суміші іонів може бути проведений дробним та систематичним методами. Якщо в пробі, що аналізують, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив нескладно, застосовують дробний аналіз – визначення іона ведеться в окремих порціях розчину за допомогою специфічних або вибіркового аналітичних реакцій. Аналіз аніонів найчастіше виконують дробним методом.

У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших, тому що специфічних реакцій на окремі іони мало. Виявлення іонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу.

Існує декілька методів систематичного аналізу катіонів у залежності від застосування групових реагентів:

а) сірководневий метод, групові реагенти – сірководень та сульфід амонію (таблиця 1.1);

б) аміачно-фосфатний метод, груповий реагент – суміш $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$ (таблиця 1.2);

в) кислотно-основний метод, групові реагенти – кислоти (HCl , H_2SO_4), основи (NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (таблиця 1.3).

У лабораторному практикумі з курсу: «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» для виявлення катіонів найчастіше користуються кислотно-основним методом. За цією класифікацією іони металів по відношенню їх до сульфатної та хлоридної кислот, до розчину лугів та аміаку поділяють на шість аналітичних груп (табл.1.3). Кисотно-основна система аналізу катіонів базується на взаємодії елементів з кислотами та лугами, на амфотерності гідроксидів та здатності елементів до комплексоутворення. Аналітичні групи катіонів кислотно-основної системи в більшості випадків відповідають групам періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

Таблиця 1.1 Класифікація катіонів за сірководневим методом

№ групи	Груповий реагент	Катіони
I	Немає	Li⁺; Na⁺; K⁺; NH₄⁺
II	(NH₄)₂CO₃ + NH₃ + NH₄Cl Карбонати не розчиняються у воді	Mg²⁺; Ca²⁺; Sr²⁺; Ba²⁺
III	(NH₄)₂S + NH₃ + NH₄Cl Сульфіди не розчиняються у воді, аміаку. Розчиняються в HCl	Ni²⁺; Co²⁺; Fe²⁺; Fe³⁺; Al³⁺; Cr³⁺; Mn²⁺; Zn²⁺
IV	H₂S + HCl Сульфіди не розчиняються в HCl	Cu²⁺; Cd²⁺; Bi³⁺; Hg²⁺; Ag⁺; Pb²⁺; Hg₂²⁺
V	H₂S + HCl Сульфіди розчиняються в полісульфіді амонію з утворенням тіосолей	As³⁺; As⁵⁺; Sb³⁺; Sb⁵⁺; Sn²⁺; Sn⁴⁺

Таблиця 1.2 Амонійно-фосфатна класифікація катіонів

№ групи	Груповий реагент	Катіони
I	Немає	Na⁺; K⁺; NH₄⁺
II	(NH₄)₂HPO₄ + NH₃ Фосфати не розчиняються у воді та аміаку	Li⁺; Mg²⁺; Ca²⁺; Sr²⁺; Ba²⁺; Mn²⁺; Fe²⁺; Fe³⁺; Al³⁺; Cr³⁺; Bi³⁺
III	Na₂HPO₄ Фосфати розчиняються у аміаку з утворенням аміакатів	Cu²⁺; Cd²⁺; Hg²⁺; Ni²⁺; Co²⁺; Zn²⁺
IV	HNO₃ Окиснюються до вищих ступенів окислення	As³⁺; As⁵⁺; Sb³⁺; Sb⁵⁺; Sn²⁺; Sn⁴⁺;
V	HCl Хлориди не розчиняються у воді та кислотах	Ag⁺; Pb²⁺; Hg₂²⁺

Таблиця 1.3 Кислотно-основна класифікація катіонів

№ групи	Груповий реагент	Катіони	Сполуки, що утворюються при дії групового реагента
I	<i>Немає</i>	$\text{Li}^+; \text{Na}^+; \text{K}^+; \text{NH}_4^+$	Розчин, який містить іони: $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді
II	HCl	$\text{Ag}^+; \text{Pb}^{2+}; \text{Hg}_2^{2+}$	Осади: $\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ Хлориди не розчиняються у воді та кислотах
III	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Ca}^{2+}; \text{Sr}^{2+}; \text{Ba}^{2+}$	Осади: $\text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{CaSO}_4$ Сульфати не розчиняються у воді, кислотах і лугах
IV	Надл. конц. $\text{NaOH} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Zn}^{2+}; \text{Al}^{3+}; \text{Cr}^{3+};$ $\text{As}^{3+}; \text{As}^{5+}; \text{Sn}^{2+}; \text{Sn}^{4+};$	Розчин з іонами: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{1-}$ або $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{1-}$ або $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{AsO}_3^{3-}; \text{AsO}_4^{3-}$ Гідроксиди не розчиняються у воді, розчиняються в кислотах і лугах
V	NaOH або Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}; \text{Mn}^{2+}; \text{Fe}^{2+};$ $\text{Fe}^{3+};$ $\text{Bi}^{3+}; \text{Sb}^{3+}; \text{Sb}^{5+}$	Осади: $\text{Fe}(\text{OH})_2; \text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Mg}(\text{OH})_2; \text{Mn}(\text{OH})_2; \text{Bi}(\text{OH})_3;$ $\text{Sb}(\text{OH})_3;$ HSbO_3 Гідроксиди не розчиняються у воді, аміаку і лугах
VI	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+}; \text{Cd}^{2+}; \text{Ni}^{2+}; \text{Co}^{2+};$ Hg^{2+}	Розчин з іонами: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+};$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+};$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+};$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+};$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Загальноприйнятої класифікації аніонів не існує. Різними авторами запропановані різні системи їх класифікації. У більшості випадків аніони поділяють на три аналітичні групи в залежності від розчинності солей Барію та Аргентуму відповідних аніонів.

За цією класифікацією:

I група аніонів: $\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}, (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}), \text{PO}_4^{3-}$
 $\text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}, \text{F}^-, \text{SiO}_3^{2-}, \text{BO}_2^{2-}, (\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ тощо.

Груповим реагентом на I групу аніонів є розчин барію хлориду або нітрату в нейтральному або слабколужному середовищі. При цих умовах аніони I групи утворюють з іонами Ba^{2+} солі, які важко розчиняються у воді, але розчиняються в розведеній хлороводневій кислоті, за винятком $BaSO_4$.

II група аніонів: Cl^- , I^- , Br^- , S^{2-} тощо.

Груповим реагентом на II групу аніонів є розчин $AgNO_3$, який підкисляють 2М розчином азотної кислоти. Аніони другої групи утворюють з катіонами Ag^+ осади, які не розчинні в розведеній азотній кислоті. Аніони I групи також осаджуються катіонами Ag^+ , але їх осади розчиняються в азотній кислоті.

III група аніонів: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- тощо.

Аніони III групи з більшістю катіонів утворюють солі, які добре розчиняються у воді, тому вони не мають групового реагенту.

Аніони, на відміну від катіонів, в багатьох випадках можна визначити дробними реакціями в будь-якій послідовності.

Схеми систематичного ходу аналізу катіонів, що ґрунтуються на їх розподілі за кислотно-основним методом, а також схеми аналізу аніонів наведені в додатку I

Питання для контролю знань

1. Способи та умови виконання та чутливість аналітичних реакцій.
2. Посуд та обладнання хімічної лабораторії.
3. Правила та техніка виконання окремих аналітичних операцій (нагрівання та випарювання; осадження та фільтрування осадів; центрифугування, декантація, промивання та розчинення осаду)
4. Якісний аналіз неорганічних сполук. Класифікації катіонів та аніонів.
5. Загальні характеристики катіонів різних аналітичних груп за кислотно-основною класифікацією.
6. Групові реагенти та їх використання в аналізі катіонів
7. Характерні реакції аніонів.

ХІМІЧНА РІВНОВАГА В ГОМОГЕННИХ ТА ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Рівновага в гомогенних системах

Основні закономірності хімічних реакцій. Швидкість хімічних реакцій. Закон діючих мас. Зворотні та незворотні хімічні реакції. Гомогенні та гетерогенні системи. Хімічна рівновага та умови її зміщення. Рівновага в гомогенній системі.

Ступінь дисоціації або іонізації. Сильні та слабкі електроліти. Константи дисоціації слабких електролітів. Зміщення іонних рівноваг. Дія одноіменного іона. Дисоціація води. Водневий показник (рН)

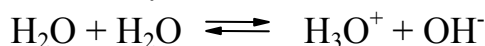
Стан сильних електролітів в розчинах. Активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину. Сучасний погляд на природу кислот та основ.

Амфотерність. Рівновага в розчинах амфотерних сполук. Використання амфотерних властивостей сполук в аналітичній хімії. Буферні розчини, їх властивості. Буферна ємність. Застосування буферних розчинів в аналізі.

Рівновага у водних розчинах кислот, основ та солей, що гідролізуються

Більшість реакцій, що застосовуються в аналітичній хімії, відбуваються у водних розчинах.

Вода – це типова амфотерна сполука, тому що при її дисоціації утворюються іони гідроксонію (або Гідрогену) – носії кислотних властивостей, та гідроксид-іони - носії лужних властивостей. Процес автопротолізу води може бути зображений рівнянням:



Для спрощення, рівняння автопротолізу можна зобразити схематично, як дисоціацію води: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, тоді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, а константа дисоціації води, згідно закону діючих мас, буде мати вигляд:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ступінь дисоціації води дуже малий: при 25°C в 1 л розпадається на іони 10^{-7} молекул. Як наслідок, число молекул, які не розпалися на іони, в багато разів буде перевищувати число тих, які розпалися, тому добуток $K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ можна вважати величиною сталою $K_{\text{H}_2\text{O}}$, яка дорівнює 10^{-14} :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Ця величина називається *іонним добутком води*. Із зростанням температури іонний добуток води зростає.

Замість значень $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ можна користуватись від'ємним десятковим логарифмом цих величин. $-\lg [\text{H}^+]$ називається *водневим показником* і позначається pH , $-\lg [\text{OH}^-]$ позначається pOH , $-\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Якщо $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, тоді $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, середовище нейтральне;

Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, тоді $\text{pH} > \text{pOH} > 7$, середовище лужне;

Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, тоді $\text{pH} < \text{pOH} < 7$, середовище кисле.

Розбавлені розчини сильних кислот та основ дисоціюють повністю, тому що ступінь їх дисоціації наближається до одиниці. Тоді для розчинів кислот можна вважати, що $[\text{H}^+] \approx C_{\text{к}}$; $\text{pH} = -\lg C_{\text{к}} = \text{p}C_{\text{к}}$; а для розчинів основ: $[\text{OH}^-] = C_{\text{осн.}}$; $\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн.}}$.

Наведені формули для розрахунку pH в розчинах сильних кислот та основ можна застосовувати за умови $C_{\text{к}}(C_{\text{осн.}}) \geq 10^{-6}$ моль/л, в більш розбавлених розчинах слід враховувати автопротолиз води.

Слабкі кислоти та основи дисоціюють дуже мало. Згідно закону діючих мас константа дисоціації слабкої кислоти дорівнює:

$$K_{HAn} = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$$

Константа дисоціації слабкого електроліту характеризує здатність його розпадатися у водному розчині на іони. Значення констант дисоціації слабких електролітів зведені в таблиці 3 додатку II.

Ще однією величиною, яка характеризує розпад електролітів на іони, є ступінь дисоціації. *Ступінь дисоціації* (α)- величина безрозмірна, її виражають в долях одиниці або у відсотках. Вважають, що у розчинах концентрації 0,1 М сильних електролітів ступінь дисоціації більше 30%, у середніх – від 30 до 5%, у слабких – менше 5%.

Зв'язок між константою K_{disc} та ступенем дисоціації α можна представити формулою: $K_{disc} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$

Для слабких електролітів α – величина мала, тому вираз $(1-\alpha)$ наближається до одиниці, тоді $K_{disc} \approx C \cdot \alpha^2$;

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{disc}}{C}}$$

Якщо відома константа дисоціації, можна розрахувати концентрацію іонів, ступінь дисоціації електролітів.

Визначення рН буферних розчинів. Буферні розчини – це суміші слабких кислот з солями цих кислот ($HCOOH + HCOONa$, $CH_3COOH + CH_3COONa$), суміші слабких основ з солями цих основ ($NH_4OH + NH_4Cl$), суміші кислих солей ($KH_2PO_4 + K_2HPO_4$) або середніх та кислих ($K_3PO_4 + K_2HPO_4$) тощо. Буферні розчини використовують для підтримання сталого рН системи. Для розрахунку рН буферної суміші використовують наступні формули:

1) для буферної системи, яка складається з слабкої кислоти та її солі:

$$pH = pK_{кисл.} - \lg \frac{C_{кисл.}}{C_{солі}}$$

2) для буферної системи, яка складається з слабкої основи та її солі:

$$pOH = pK_{осн.} - \lg \frac{C_{осн.}}{C_{солі}}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{осн.} + \lg \frac{C_{осн.}}{C_{солі}}$$

Гідролізом називають реакцію обмінного розкладу солі, яка відбувається під дією води. Гідроліз – це зворотній процес реакції нейтралізації. Кількісно гідроліз визначається двома параметрами: константою гідролізу та ступінню гідролізу.

Константа гідролізу – це відношення добутку концентрації продуктів гідролізу до концентрації негідролізованих компонентів солі. Наприклад: $HCOO^- + Na^+ + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + Na^+ + OH^-$

$$K_{гидр} = \frac{[HCCOO] \cdot [OH^-]}{[HCOO^-]}.$$

Ступінь гідролізу – це відношення концентрації молекул солі, які прогідролізували до загальної концентрації речовини і може бути представлено рівнянням: $h_{гидр} = \frac{C_{гидр}}{C_{заг}}$.

Формули для розрахунку константи гідролізу $K_{гидр}$, ступеня гідролізу $h_{гидр}$ та pH розчинів солей.

Солі, які утворені катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти

(наприклад, NH_4Cl):
$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.}}, \quad h_{гидр} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{осн.} \cdot C_{соли}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{соли}}{K_{осн.}}} = \sqrt{K_{гидр} \cdot C_{соли}}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

Солі, які утворені катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти

(наприклад, CH_3COONa):
$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.}}, \quad h_{гидр} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot C_{соли}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{кисл.}}{C_{соли}}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

Солі, які утворені катіоном слабкої основи та аніоном слабкої кислоти

(наприклад, CH_3COONH_4):
$$K_{гидр} = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot K_{осн.}}$$

$$h_{гидр} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot K_{осн.}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{кисл.}}{K_{осн.}}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл.} - \frac{1}{2} pK_{осн.}$$

Розрахунок ступеня гідролізу для солей, які сильно гідролізують ($(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$) для отримання більш точних результатів проводять за формулою: $\frac{h_{гидр}}{1 - h_{гидр}}$.

Приклад 1. Визначити концентрацію гідроксид-іону $[OH^-]$, якщо $[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розв'язання: $K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

звідси, $[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$

розраховуємо: $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 0,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

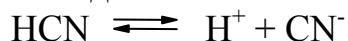
Приклад 2. Розрахувати концентрацію іонів гідрогену $[H^+]$, якщо рН розчину дорівнює 5,28.

Розв'язання: $pH = -\lg[H^+]$, $-\lg[H^+] = 5,28$;

звідси значення концентрації катіонів Гідрогену дорівнює $5,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Приклад 3. Розрахувати рН та ступінь дисоціації 0,1 М розчину HCN. ($K_{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$)

Розв'язання: Цианістоводнева кислота – слабка кислота, яка дисоціює за рівнянням:



Константа дисоціації слабкої кислоти дорівнює:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Концентрація іонів $[H^+]$ дорівнює концентрації іонів $[CN^-]$, тому формулу можна переписати в такому вигляді:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+]^2}{[HCN]}$$

Звідси, $[H^+] = \sqrt{K_{HCN} \cdot [HCN]} = \sqrt{K_{HCN} \cdot C_{HCN}}$

$$[H^+] = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,85 \cdot 10^{-5} = -\lg 8,5 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,9 = 5,1.$$

Якщо прологарифмувати формулу: $[H^+] = \sqrt{K_{HCN} \cdot C_{HCN}}$, тоді вона матиме вигляд: $pH = \frac{1}{2}(pK_{HCN} - \lg C_{HCN})$.

Підставляємо числові значення:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{HCN} - \lg C_{HCN}) = \frac{1}{2}(-\lg 7,2 \cdot 10^{-10} - \lg 0,1) = 5,1$$

Зв'язок між константою $K_{дис}$ та ступенем дисоціації для слабких електролітів можна виразити формулами:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{іон}}{C}}, \text{ тобто } \alpha = \sqrt{\frac{7,2 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 8,5 \cdot 10^{-5},$$

або у відсотках $8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0,0085\%$

Знайти α можна іншим способом, якщо відома концентрація іонів:

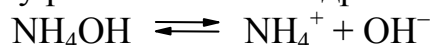
$$C\alpha = [H^+] = [CN^-]$$

$$[H^+] = [CN^-] = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\text{тоді } \alpha = \frac{8,5 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ або у відсотках } 8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100\% = 0,0085\%$$

Приклад 4. Ступінь дисоціації 0,1М розчину амоній гідроксиду дорівнює 1,33%. Розрахувати концентрацію іонів OH^- та константу дисоціації (K_{NH_4OH}).

Розв'язання: У водному розчині амоній гідроксиду дисоціює на іони:



Використовуючи формулу ступеню дисоціації α :

$$\alpha = \frac{C_{іон.}}{C_{заг.}}$$

Знаходимо концентрацію молекул, які розпалися на іони:

$$C_{іон} = C_{заг} \cdot \alpha$$

Підставляємо числові значення:

$$[OH^-] = C_{іон} = 1,33 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{1,33 \cdot 10^{-3} \cdot 1,33 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Приклад 5. Буферна система, яка складається з дигідрофосфату калію (KH_2PO_4) та моногідрофосфату (K_2HPO_4) приготувана при мольному співвідношенні солей 16:1. Визначити рН даного розчину.

Розв'язання: Знаходимо за таблицею з додатку константу дисоціації ортофосфатної кислоти за другою ступінню ($K'' = 6,2 \cdot 10^{-8}$). Використовуючи формулу для визначення рН буферного розчину, запишемо:

$$pH = pK_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pK_{\text{кисл.}} = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,2$$

Підставляємо числові значення в формулу для розрахунку рН і отримуємо:

$$pH = 7,2 - \lg 16 = 7,2 - 1,204 = 5,996 \approx 6,0.$$

Запитання, задачі, вправи

1. Закон діючих мас, межі його застосування. Константа рівноваги. Рівноважні концентрації.
2. Рівновага в водних розчинах кислот та основ. Автопротоліз води
3. Протолітичні рівноваги в розчинах кислот та основ. Які протоліти називаються спряженими?
4. Як визначити рН в розчинах сильних і слабких кислот та основ; в розчинах солей, які підлягають гідролізу?
5. Що таке буферні розчини? Буферна ємність. Від чого залежить рН буферних розчинів?
6. Чому дорівнює рН 0,002н розчину НСІ та 0,0003н розчину NaOH?
7. Чому дорівнює концентрація іонів Гідрогену в 0,012М розчині бензойної кислоти ($K_{\text{дис}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 6,3 \cdot 10^{-5}$)?
8. Розрахувати ступінь дисоціації мурашиної кислоти в 0,48М розчині її, якщо $[\text{H}^+] = 0,01$ моль/л.
9. Визначити ступінь дисоціації ($\alpha_{\text{дис.}}$) гідроксиду амонію, якщо концентрація розчину дорівнює 0,1М.
10. Концентрація іонів Гідрогену $[\text{H}^+]$ та ацетат-іонів $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ дорівнює 0,00132 моль/л. Розрахувати константу дисоціації, якщо розчин 0,1М.
11. Визначити концентрація іонів Гідрогену $[\text{H}^+]$ в 0,2М розчині мурашиної кислоти, якщо $\alpha_{\text{дис.}} = 3\%$.
12. Розрахувати рН розчину, в 1л якого знаходиться 0,1 г КОН.
13. Визначити рН 0,01н розчину цианістоводневої (синильної) кислоти, якщо ступінь дисоціації ($\alpha_{\text{дис.}}$) дорівнює 0,04.
14. Розрахувати рН розчину аміаку, в 1л якого знаходиться 17 г NH_4OH . $K_{\text{дис.}} = 4,75 \cdot 10^{-5}$.
15. Скільки грамів NaOH міститься в 10 л розчину, рН якого 12.
16. Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,74 \cdot 10^{-5}$, ступінь дисоціації 1,36%. Розрахувати молярну концентрацію.
17. Розрахувати концентрацію іонів Гідрогену в розчині, якщо рН дорівнює 4,5.
18. Визначити рН та рОН розчину при концентрації іонів Гідрогену $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
19. Розрахувати рН та рОН 0,003н розчину оцтової кислоти. Константу дисоціації кислоти взяти з таблиці 3 додаток II.

20. Визначити молярну концентрацію розчину хлоридної кислоти, якщо водневий показник $pH = 2,62$.
21. Розрахувати pH $0,05M$ розчину сірководневої кислоти, враховуючи, що K'' мала, а $K' = 1 \cdot 10^{-7}$.
22. Розрахувати константу, ступінь гідролізу та pH в розчині солі Na_2CO_3 під час гідролізу за першим ступенем.
23. В $0,5$ л розчину міститься $4,8$ г амоній ацетату. Визначити ступінь гідролізу $h_{гидр}$ цієї солі та pH її розчину.
24. Розрахувати константу гідролізу амоній броміду NH_4Br та pH , якщо концентрація його розчину дорівнює $0,01$ моль/л
25. Буферна суміш містить $0,1M$ розчин мурашиної кислоти та $0,1M$ натрій формиату. Визначити pH .
26. Як зміниться pH буферного розчину, який містить $0,2$ моль/л амонію нітрату та $0,02$ моль/л амонію гідроксиду, якщо його розбавити в 4 рази.
27. Визначити ступінь дисоціації $0,2n$ розчину нітритної кислоти, якщо $K_{дис} = 6,90 \cdot 10^{-4}$.
28. Визначити концентрацію гідроксид-іону $[OH^-]$ в $0,05M$ розчині амоній гідроксиду, якщо в ньому міститься ще $0,1 M$ амоній хлориду.

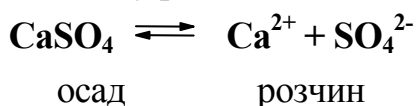
Рівновага в гетерогенних системах

Добуток розчинності та добуток активності. Умови утворення та розчинення осадів. Розчинність осадів у воді та водних розчинах електролітів. Іонна сила розчину. Коефіцієнт активності.

Дробне осадження. Розчинність малорозчинних сполук у кислотах. Умови перетворення одних малорозчинних сполук в інші.

Насичений розчин малорозчинного електроліту, що містить деяку кількість останнього у вигляді осаду, є урівноваженою гетерогенною системою. Два протилежних процеси – перехід іонів осаду у розчин і “повернення” їх із розчину в осад – урівноважують один одного. Константа такої рівноваги, у відповідності із законом діючих мас, дорівнює добутку концентрацій іонів у насиченому розчині.

Добуток концентрацій (активностей) іонів малорозчинних солей в їх насиченому розчині є сталою величиною при сталій температурі, називається добутком розчинності та позначається символом ДР. Так, для насиченого розчину кальцій сульфату, який знаходиться у рівновазі з осадом



добуток розчинності має такий вигляд:

$$ДР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

ДР – це стала величина, тому зростання концентрації у насиченому розчині одного з іонів, на які дисоціює малорозчинний електроліт (наприклад, у результаті введення натрій сульфату у розчин кальцій сульфату), веде до зменшення концентрації другого іону (в данному випадку іону Ca^{2+}). При цьому розчинність електроліту зменшується, і частина його випадає в осад.

Якщо іонний добуток концентрацій (ІД) або добуток реальних концентрацій іонів, з яких складається малорозчинний електроліт, менше, ніж його ДР, то такий розчин є ненасиченим (осад не випадає):

$$ДР_{CaSO_4} > [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad \Bigg| \quad \text{Ненасичений розчин - осад не випадає}$$

Якщо добуток концентрацій іонів дорівнює ДР, то такий розчин є насиченим (як правило, насичений розчин малорозчинної сполуки утворюється над поверхнею осаду), знак рівності (ДР = ІД) характеризує стан рівноваги: «насичений розчин – осад», додатково осад не випадає:

$$ДР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad \Bigg| \quad \text{Насичений розчин - осад не випадає}$$

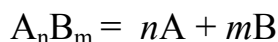
Якщо добуток концентрацій іонів більше за ДР, то такий розчин є перенасиченим і в ньому утворюється деяка кількість осаду (випадає осад):

$$ДР_{CaSO_4} < [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad \Bigg| \quad \text{Перенасичений розчин – випадає осад}$$

ДР – це добуток молярних концентрацій іонів в насиченому розчині піднесених у степінь їх стехіометричних коефіцієнтів. В загальному вигляді добуток розчинності для сполуки A_nB_m можна представити так:

$$ДР_{AnBm} = [A]^n [B]^m$$

Концентрацію іонів визначають з рівняння дисоціації солі A_nB_m



$$[A] = nS \quad \text{і} \quad [B] = mS, \quad \text{де } S \text{ – молярна розчинність (моль/л)}$$

Підставляючи у вираз для добутку розчинності отримаємо:

$$ДР_{AnBm} = (nS)^n (mS)^m$$

Загальна формула для визначення розчинності S_{AnBm} :

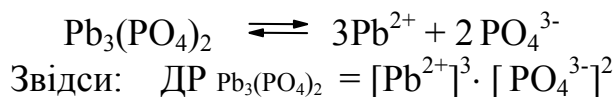
$$S_{AnBm} = \frac{\sqrt[n+m]{ДР_{AnBm}}}{n^n m^m}.$$

Приклад 1. Визначити добуток розчинності $Pb_3(PO_4)_2$, якщо у 850 мл насиченого розчину міститься $1,0 \cdot 10^{-6}$ г розчиненої солі?

Розв'язання: Необхідно визначити молярну концентрацію $Pb_3(PO_4)_2$, якщо $M(Pb_3(PO_4)_2) = 811$ (г/моль):

$$C_m(Pb_3(PO_4)_2) = \frac{m}{M \cdot V(l)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{811 \cdot 0,85} = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ (моль / л)}$$

Сіль дисоціює згідно рівняння реакції:



Молярна концентрація насиченого розчину $Pb_3(PO_4)_2$ дорівнює $1,45 \cdot 10^{-9}$ моль/л, тоді концентрація іонів Плюмбуму у три рази більша за $Pb_3(PO_4)_2$, тому $[Pb^{2+}] = 3 \cdot 1,45 \cdot 10^{-9} = 4,35 \cdot 10^{-9}$ моль/л;

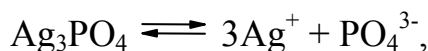
концентрація фосфат іонів у два рази більша за $Pb_3(PO_4)_2$, тому

$$[PO_4^{3-}] = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$\begin{aligned} DP_{Pb_3(PO_4)_2} &= [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (4,35 \cdot 10^{-9})^3 \cdot (2,9 \cdot 10^{-9})^2 = \\ &= (9,1 \cdot 10^{-26}) \cdot (9,0 \cdot 10^{-18}) = 8,2 \cdot 10^{-43} \end{aligned}$$

Приклад 2. Добуток розчинності Ag_3PO_4 дорівнює $1,3 \cdot 10^{-20}$. Визначити:
а) молярні концентрації іонів Ag^+ і PO_4^{3-} ; б) розчинність S (моль/л; г/л).

Розв'язання: Між насиченим розчином і осадом важко розчиненого електроліту встановлюється рівновага, що характеризується як добуток розчинності:



$$DP_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]$$

За добутком розчинності можна встановити розчинність (S) речовини у молях на літр. Але спочатку необхідно визначити молярну концентрацію іонів. При дисоціації з кожної молекули утворюється три іони Аргентуму та один фосфат-іон, тому концентрація фосфат-іонів дорівнює концентрації солі

$$[PO_4^{3-}] = [Ag_3PO_4],$$

а концентрація іонів Аргентуму втричі більша:

$$[Ag^+] = 3[Ag_3PO_4]$$

Тому, позначивши молярні концентрації солі та іонів через x і підставивши молярні концентрації іонів у рівняння DP , ми зможемо знайти розчинність солі.

Позначимо розчинність солі Ag_3PO_4 через S моль/л (молярна розчинність), концентрація іонів дорівнює:

$$[PO_4^{3-}] = [Ag_3PO_4] = S$$

$$[Ag^+] = 3S$$

Вираз значення $DP_{Ag_3PO_4}$:

$$DP_{Ag_3PO_4} = (3S)^3 (S)^1$$

Звідси формула для визначення розчинності солі Ag_3PO_4 матиме вигляд:

$$S = \sqrt[3+1]{\frac{DP_{Ag_3PO_4}}{3^3 \cdot 1^1}} = \sqrt[4]{\frac{1,3 \cdot 10^{-20}}{27}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

Визначимо концентрацію іонів $[Ag^+]$ та $[PO_4^{3-}]$ в моль/л

Якщо молярна розчинність S (PO_4^{3-}) = S , то $[PO_4^{3-}] = 4,7 \cdot 10^{-6}$ (моль/л); а молярна розчинність іону Аргентуму $3S$, то

$$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 4,7 \cdot 10^{-6} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Визначимо розчинність в г/л

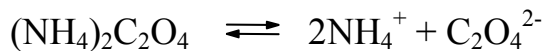
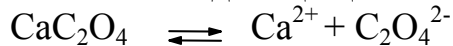
$$M_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 419 \text{ (г/моль)}$$

$$m_s = S \cdot M = 4,7 \cdot 10^{-6} \cdot 419 = 1,97 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (г/л)}$$

Приклад 3. Визначити розчинність кальцій оксалату CaC_2O_4 у 0,1 М розчині амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, якщо уявна ступінь дисоціації $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при цих умовах 70%, а $\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 3,8 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язання:

Рівняння дисоціації солей:



З рівнянь реакцій видно, що молярні концентрації: $[\text{CaC}_2\text{O}_4] = [\text{Ca}^{2+}]$. Концентрацію іонів Кальцію прийемо за x : $[\text{Ca}^{2+}] = x$. Загальна концентрація іонів оксалату внаслідок дисоціації $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ більша на 0,1 моль/л. Але згідно умови задачі амоній оксалат дисоціює на 70%, тобто $0,1 \cdot 0,7 = 0,07$ моль/л, тому загальна концентрація оксалат іонів буде дорівнювати: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (x + 0,07)$, де x – концентрація іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ з кальцій оксалату, а 0,07 – з амоній оксалату. Так як концентрація іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ з кальцій оксалату мала, а у присутності $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ спостерігається зменшення ступіні дисоціації CaC_2O_4 . Тому концентрацією іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що утворюються за рахунок дисоціації CaC_2O_4 , можна знехтувати й вважати загальну концентрацію іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що дорівнює концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, тобто 0,07 моль/л. Звідси

$$\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$3,8 \cdot 10^{-9} = x \cdot 0,07$$

$$x = 3,8 \cdot 10^{-9} / 0,07$$

$$x = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Таким чином, у літрі 0,1 М розчину амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, насиченого по відношенню до CaC_2O_4 , буде міститися $5,4 \cdot 10^{-7}$ моль CaC_2O_4 .

Приклад 4. Порівняйте розчинність солі аргентум карбонату у чистій воді об'ємом 200 мл та в такому ж об'ємі 0,1 М розчину натрій карбонату, якщо $\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 6,2 \cdot 10^{-12}$

Розв'язання:

Визначимо розчинність Ag_2CO_3 у воді.



Тому добуток розчинності для цієї солі буде мати такий вигляд:

$$\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Позначимо молярну концентрацію солі та іонів через x :

$$[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] = x;$$

$[\text{Ag}_2\text{CO}_3]$ менше вдвічі, ніж $[\text{Ag}^+]$, тому $[\text{Ag}^+] = 2x$.

Підставимо у вираз ДР для Ag_2CO_3 : $\text{ДР } \text{Ag}_2\text{CO}_3 = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$

$$6,2 \cdot 10^{-12} = (2x)^2 \cdot x$$

$$6,2 \cdot 10^{-12} = 4x^2 \cdot x$$

$$6,2 \cdot 10^{-12} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\text{ДР} / 4}$$

$$x = \sqrt[3]{1,55 \cdot 10^{-12}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Визначимо розчинність Ag_2CO_3 у 200 мл воді.

Розчинність солі $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ (моль/л), а нам потрібно визначити скільки грам Ag_2CO_3 розчиниться у 200 мл (0,2 л). $M(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 276$ г/моль

$$m_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 276 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}$$

Визначимо розчинність Ag_2CO_3 у 0,1 М розчині натрій карбонату.

Солі дисоціюють згідно рівнянь:

$$\begin{array}{l} \text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \end{array}$$

Молярна концентрація $[\text{Ag}^+] = 2x$, а загальна концентрація іону карбонату $[\text{CO}_3^{2-}] = x + 0,1$, де x – концентрація іону CO_3^{2-} із аргентум карбонату, а 0,1 – із натрій карбонату. Так як розчинність Ag_2CO_3 незначна ($6,2 \cdot 10^{-12}$), а у присутності Na_2CO_3 вона ще менша, то концентрацією іонів CO_3^{2-} , утворених за рахунок дисоціації Ag_2CO_3 , можна знехтувати і вважати загальну концентрацію іонів CO_3^{2-} , що дорівнює концентрації Na_2CO_3 , тобто 0,1 моль/л. Звідси:

$$6,2 \cdot 10^{-12} = (2x)^2 \cdot 0,1$$

$$6,2 \cdot 10^{-12} = 4x^2 \cdot 0,1$$

$$6,2 \cdot 10^{-12} / 0,1 = 4x^2$$

$$6,2 \cdot 10^{-11} = 4x^2$$

$$x = \frac{\sqrt{6,2 \cdot 10^{-11}}}{4} = 3,9 \cdot 10^{-6}$$

Визначимо розчинність Ag_2CO_3 у 200 мл 0,1 М розчині Na_2CO_3 .

Розчинність солі Ag_2CO_3 у 0,1 М розчині Na_2CO_3 зменшилась до $3,9 \cdot 10^{-6}$ (моль/л). Визначаємо масу Ag_2CO_3 , що розчиниться у 200 мл (0,2 л) 0,1 М розчині Na_2CO_3 . $M(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 276$ г/моль.

$$m_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot 276 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ (г)}$$

Порівняємо розчинність Ag_2CO_3 у воді та 0,1 М розчині Na_2CO_3 .

Порівнюючи дві величини видно, що розчинність солі Ag_2CO_3 у воді значно більша за розчинність у 0,1 М розчині натрій карбонату у 30,77 разів.

$$n = \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{3,9 \cdot 10^{-6}} = 30,77$$

Приклад 5. Чи випаде осад, якщо змішати 30 мл 0,003 М розчину K_2CrO_4 і 20 мл 0,0002 М розчину $AgNO_3$, якщо добуток розчинності Ag_2CrO_4 дорівнює $8,8 \cdot 10^{-12}$?

Розв'язання:

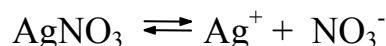
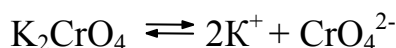
Визначимо концентрації розчинів після їх змішування.

При змішуванні двох розчинів концентрація іонів зміниться. Так як концентрація розчинів зворотно пропорційна їх об'єму, тобто $C_1/C_2 = V_2/V_1$, то $C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1$, звідси:

$$C_1 = [K_2CrO_4] = 0,003 \cdot 30 / 50 = 0,0018 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

$$C_2 = [AgNO_3] = 0,0002 \cdot 20 / 50 = 0,00008 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л).}$$

Сполуки дисоціюють згідно рівнянь:



В утворенні осаду беруть участь іони Ag^+ та CrO_4^{2-} , їх концентрація відповідно дорівнює: $[Ag^+] = 8 \cdot 10^{-5}$ (моль/л); $[CrO_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ (моль/л). Утворена сіль дисоціює згідно рівняння: $Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$

$$\text{Звідси: } ДР (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$8,8 \cdot 10^{-12} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

Добуток реальних концентрацій іонів (ІД) у розчині визначаємо:

$$ІД (Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (8 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 115,2 \cdot 10^{-13} = 1,15 \cdot 10^{-11}$$

Із розрахунків видно, що добуток реальних концентрацій іонів ($1,15 \cdot 10^{-11}$) більше добутку розчинності (ДР = $8,8 \cdot 10^{-12}$), тобто

$$ДР (Ag_2CrO_4) < [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}],$$

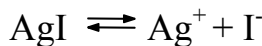
а значить осад буде випадати. Це пояснюється тим, що іонний добуток концентрацій (ІД) малорозчинного електроліту перевищує величину ДР, тобто утворюється перенасичений розчин (див. стор. 19).

Приклад 6. Який осад випаде в першу чергу, якщо до 0,1 М розчину $NaCl$ і NaI по краплинам додати розчин аргентум нітрату? $ДР_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $ДР_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$.

Розв'язання:

Концентрація іонів $[Cl^-]$ і $[I^-]$ дорівнює: $[NaCl] = [Cl^-] = 0,1$ моль/л;
 $[NaI] = [I^-] = 0,1$ моль/л.

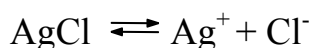
Концентрація Ag^+ , яка необхідна для утворення осаду AgI :



$$D_{P_{AgI}} = [Ag^+][I^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{D_{P_{AgI}}}{[I^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-16}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ (моль/л)}$$

Концентрація Ag^+ , яка необхідна для утворення осаду $AgCl$:



$$D_{P_{AgCl}} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{D_{P_{AgCl}}}{[Cl^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}$$

Згідно одержаним результатам видно, що першим випадіє осад AgI , тому що для його осадження необхідна концентрація Аргентуму, що дорівнює $1 \cdot 10^{-15}$ моль/л, і добуток розчинності буде досягтися раніше, ніж у $AgCl$.

Осад $AgCl$ почне випадати при наступному поступовому додаванні $AgNO_3$ у розчин, що містить Cl^- і I^- , концентрація іонів I^- буде зменшуватися, а концентрація іонів Ag^+ постійно буде зростати. Настане момент коли для утворення осаду AgI необхідно буде така ж концентрація іонів Ag^+ , як для утворення осаду $AgCl$. З цього моменту почнеться одночасне осадження осадів.

У даному випадку осад $AgCl$ почне випадати, коли концентрація іонів Ag^+ , необхідна для осадження AgI , буде дорівнювати тій концентрації, яка необхідна для осадження $AgCl$:

$$[Ag^+] = \frac{D_{P_{AgCl}}}{[Cl^-]}; \quad \text{тобто} \quad \frac{D_{P_{AgCl}}}{[Cl^-]} = \frac{D_{P_{AgI}}}{[I^-]},$$

$$\text{або} \quad \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{D_{P_{AgCl}}}{D_{P_{AgI}}} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-16}} = 1,1 \cdot 10^6.$$

Якщо концентрація іонів йодиду у розчині зменшиться на стільки, що концентрація Cl^- стане у 10^6 разів більше її, почне випадати осад $AgCl$.

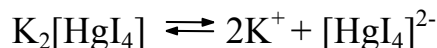
Запитання, задачі, вправи

1. Добуток розчинності. Як розрахувати розчинність? В яких одиницях вимірюється розчинність, при визначенні добутку розчинності?
2. Що таке іонний добуток концентрацій (ІД)? Як його можна розрахувати? Які співвідношення між ІД та Др можливі?
3. Вплив присутності різних електролітів на розчинність осаду. Дія одноіменних іонів.
4. Визначити добуток розчинності аргентуму бромату, якщо у 200 мл води розчинили 0,35 г AgBrO_3 .
5. Визначити добуток розчинності аргентуму хромату, якщо у 500 мл води розчинили 0,011 г Ag_2CrO_4 .
6. Яка сіль порівнянно із іншою більш розчинна у воді і у скільки разів:
а) SrCO_3 чи BaCO_3 ; б) BaSO_4 чи CaSO_4 .
7. Визначити розчинність (моль/л, г/л), використовуючи значення їх ДР (табл.4, додаток II):
а) AgCl у воді; б) AgCl у 0,01 М KCl ;
б) CaC_2O_4 у воді; б) CaC_2O_4 у 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
8. Добуток розчинності PbCrO_4 , дорівнює $1,8 \cdot 10^{-14}$. Чи утворюється осад при змішуванні рівних об'ємів 0,01 М розчину PbCl_2 та 0,05 М розчину Na_2CrO_4 ?
9. Добуток розчинності CaSO_4 , дорівнює $6,3 \cdot 10^{-5}$. Чи утворюється осад при змішуванні рівних об'ємів 0,0001 М розчинів CaCl_2 та K_2SO_4 ?
10. До 150 мл насиченого розчину AgCl додали 10 мл 3% -ного розчину NaCl . Скільки грамів Аргентуму залишиться у розчині?
11. До 125 мл насиченого розчину PbSO_4 додали 5 мл 0,5% розчину H_2SO_4 . Скільки грамів Плюмбуму залишиться у розчині?
12. Визначити розчинність PbC_2O_4 у розчині при рН: а) 2,1; б) 3,2.
13. Яка концентрація іонів Магнію у розчині $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо рН 11,0?
14. При якій концентрації іонів хромату почне випадати осад PbCrO_4 із 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?
15. При якій концентрації іонів Магнію почне випадати осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із розчину, який має рН 8,7?
16. При якому рН почне випадати осад $\text{Co}(\text{OH})_2$ із 0,1 М CoCl_2 ?
17. Яка речовина почне випадати першою при поступовому додаванню AgNO_3 до розчину, в 1 л якого міститься 0,01 моль KCl і 0,1 моль K_2CrO_4 ?
18. У 20 мл розчину міститься 20 мг K_2CrO_4 і 15 мг K_2SO_4 . До розчину додавали $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ невеликими порціями. Яка сіль буде випадати першою?
19. Чи можна осадити H_2S іони Fe^{2+} із розчину, в якому концентрація іону H^+ 0,2 н?
20. Чи можна практично повністю осадити H_2S іони Cd^{2+} із розчину, у якому концентрація іонів H^+ 0,5 н?
21. Розчин із концентрацією іонів H^+ 0,3 н містить іони Fe^{2+} та Cu^{2+} . Який із них буде осаджуватися після насичення розчину H_2S ?
22. Скільки грамів іонів Pb^{2+} та I^- міститься в 1 мл насиченого розчину PbI_2 , якщо при 25°C ДР цієї солі дорівнює $8,7 \cdot 10^{-9}$?

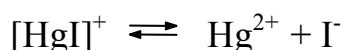
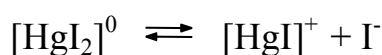
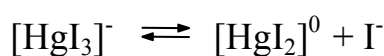
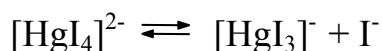
Рівновага у розчинах координаційних (комплексних) сполук

Теоретичні основи утворення та будова комплексних сполук. Класифікація комплексів. Органічні реагенти в якісному аналізі, внутрішньокмплесні сполуки. Константи нестійкості та стійкості комплексів. Застосування методу комплексоутворення в хімічному аналізі.

Розчинна комплексна сполука дисоціює як сильний електроліт. Має всі особливості, що притаманні будь-якому сильному електроліту, у розчині якого встановлюється рівновага між іонами і іонними парами. Наприклад,

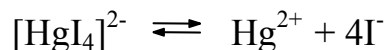
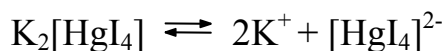


Але використовуючи точні методи дослідження, можна виявити у розчині дуже малу концентрацію частинок, що утворюються у результаті ступінчастої дисоціації комплексного іону:



Внутрішня сфера комплексної сполуки достатньо стійка і тому комплексні іони дисоціюють частково і ведуть себе як слабкі електроліти.

Таким чином можна зробити висновок: стійкість комплексу характеризується здатністю його до дисоціації, яка відбувається у дві стадії:

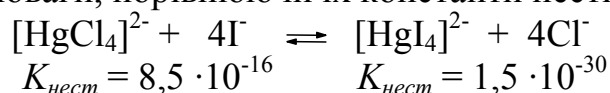


Перша стадія – дисоціація сильного електроліту. Друга стадія йде шляхом дисоціації слабого електроліту – процес зворотній. Але існують сполуки з не стійкою внутрішньою сферою. Розчини таких сполук практично не містять комплексних іонів, так як вони повністю дисоціюють на складові частини. Подібно до того, як до групи слабких електролітів відносяться електроліти різної сили, які відрізняються один від одного значенням констант дисоціації, ступінчаста дисоціація стійких комплексних іонів також може бути кількісно охарактеризована відповідними константами дисоціації. Чим стійкіший комплекс, тим менша константа дисоціації.

Так як друга стадія дисоціації слабого електроліту процес зворотній, то вона характеризується константою рівноваги, яка називається константою

нестійкості комплексного іону: $K_{нест} = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]}$ або $K_{ст} = \frac{1}{K_{нест}}$

Чим менша константа нестійкості, тим стійкіший комплекс. При однотипних комплексних сполуках можна в ряді випадків визначити напрямок зміщення рівноваги, порівнюючи їх константи нестійкості, наприклад,



Рівновага практично повністю зміщена у бік утворення значно стійкішого комплексного іону $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

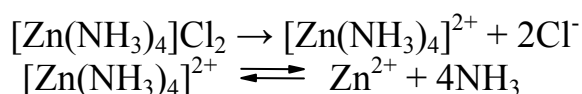
Знаючи числові значення констант нестійкості, можна визначити концентрацію іонів, що входять до складу комплексного іону, і з'ясувати напрямок реакції при відкритті певного іону.

Приклади задач до цього розділу пропонуються розв'язувати без урахування ступінчастого характеру дисоціації комплексів, але слід пам'ятати, що в деяких випадках, це може призвести до розбіжностей між розрахованим і реальним значенням певних величин.

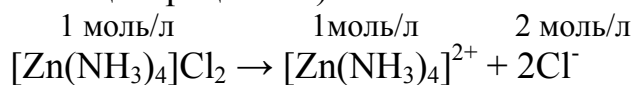
Приклад 1. Визначити концентрацію іонів Zn^{2+} і NH_3 , та ступінь іонізації комплексного іону у 1М розчині солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо $K_{\text{н}}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання:

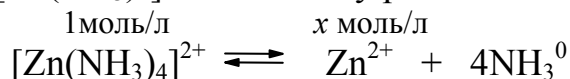
Сіль дисоціює у дві стадії:



Для того, щоб визначити концентрацію іонів Zn^{2+} , які утворюються при дисоціації іону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, необхідно визначити спочатку концентрацію іонів $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ згідно першої стадії дисоціації. З рівняння видно, що при дисоціації солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ утворюється один іон $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і два іони Cl^- , тому концентрація $[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2] = [[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 1$ моль/л, а $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 1 = 2$ моль/л (у два рази більше концентрації солі)



Комплексний іон $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ дисоціює у розчині:



Константа нестійкості для комплексу:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Знаходимо концентрацію іонів Zn^{2+} , зазначивши $[\text{Zn}^{2+}] = x$, тоді концентрація аміаку дорівнює $4x$, а концентрація неіонізованих іонів $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 - x$. Підставляємо вираз у формулу константи нестійкості:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Так як x значно менше за 1, тому значенням x у знаменнику можна знехтувати: $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x} = 256 \cdot x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}$

$$x = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{\sqrt[5]{2,6 \cdot 10^{-10}}}{256} = 3,99 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3}$$

Концентрація аміаку буде у чотири рази більша:

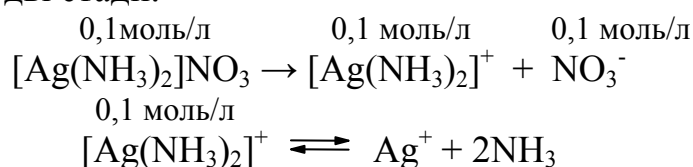
$$[\text{NH}_3] = 4 \times 4 \cdot 10^{-3} = 16 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Визначаємо ступінь дисоціації: $\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 100\%}{1} = 4 \cdot 10^{-1} = 0,4 \%$.

Приклад 2. Визначити концентрацію іонів Ag^+ у 0,1М розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, що містить додатково 1 моль/л аміаку. Константа нестійкості іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,7 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язання:

Сіль дисоціює у дві стадії:



За рахунок надлишку аміаку (1 моль/л за умовою задачі) рівновага дисоціації, згідно закону Ле-Шательє, зміщена ліворуч. Тому можна знехтувати тією малою концентрацією аміаку (NH_3), який утворюється за рахунок дисоціації комплексу, і прийняти $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л. Якщо знехтувати тією частиною комплексу, що продисоціював, можна прирівняти концентрацію тієї частини непродисоційованих іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ до загальної концентрації солі – 0,1 моль/л. Тоді:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot 1^2}{0,1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \cdot 5,7 \cdot 10^{-8} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

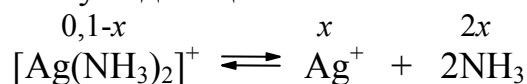
Приклад 3. Чи можна зруйнувати комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, концентрація якого 0,1 моль/л, додаванням до розчину:

а) рівного об'єму $[\text{KCl}] = 0,1$ моль/л?

б) рівного об'єму $[\text{KCl}] = 0,1$ моль/л, та надлишку $[\text{NH}_3] = 10$ моль/л?

Розв'язання:

а) Комплексна сполука дисоціює:



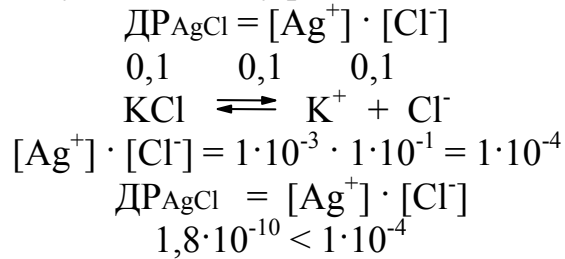
Якщо концентрацію іонів Ag^+ прийняти за x , то $[\text{NH}_3] = 2x$, тому що у результаті дисоціації молекул аміаку утворюється у двічі більше, ніж іонів Аргентуму. Концентрація ж іонів $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,1 - x$. Так як дисоціація комплексу невелика, а $x < 0,1$, то різницю $0,1-x$ можна прийняти рівною 0,1, тоді:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,1} = \frac{4x^3}{0,1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$x^3 = 1,4 \cdot 10^{-9}$$

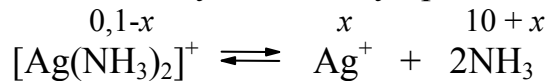
$$x = [\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$$

Визначивши концентрацію іонів Ag^+ у розчині, можна порівняти її з концентрацією тих же іонів у насиченому розчині, якщо $\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.



Так як значення добутку концентрацій $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-4}$ більше за $\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, то осад буде випадати і комплекс буде руйнуватися.

б) При $[\text{NH}_3] = 10$ моль/л, аміак у надлишку і рівновага зміщена ліворуч

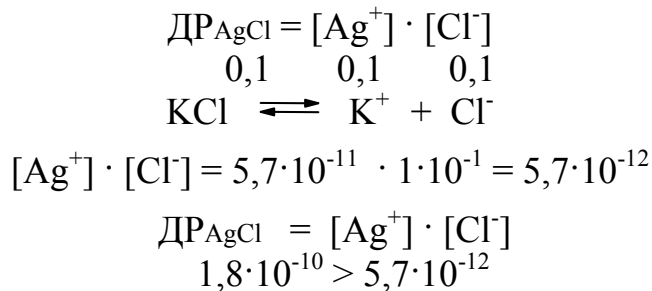


Але значення $x < 0,1$, тому різницю $(0,1 - x)$ можна прийняти рівною $0,1$, а суму $(10 + x)$ за 10 , тоді:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (10x)^2}{0,1} = \frac{100x^3}{0,1} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$x = 5,7 \cdot 10^{-11}$$

Визначивши концентрацію іонів Ag^+ у розчині при надлишку аміаку 10 моль/л, її необхідно порівняти з концентрацією тих же іонів у насиченому розчині, якщо $\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, визначивши спочатку добуток концентрацій іонів $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.



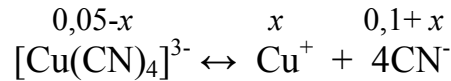
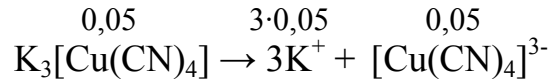
Так як значення добутку концентрацій $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 5,7 \cdot 10^{-12}$ менше ніж $\text{DPAgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$, то осад не буде випадати і амміачний комплекс у присутності надлишку аміаку не руйнується при додаванні KCl .

Приклад 4. Яка речовина, Cu_2S чи CdS , випаде у осад, якщо до розчинів $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, що містять по $0,05$ моль і $0,1$ моль KCN , додати сульфід у такій кількості, що концентрація іонів S^{2-} буде дорівнювати $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

Розв'язання:

а) Визначаємо спочатку, чи буде випадати осад Cu_2S .

Сполука $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ дисоціює:

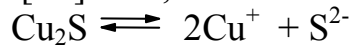


Зазначивши: $[\text{Cu}^+] = x$ моль/л, $[\text{CN}^-] = 0,1 + x$, а $[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}] = 0,05-x$. Так як числове значення x невелике, менше за 0,05, то можна знехтувати цим значенням, тому можна замінити вирази: $(0,1 + x)$ та $(0,05-x)$ на 0,1 та 0,05, відповідно. Підставляємо у формулу, якщо $K_{\text{н}} [[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}] = 5 \cdot 10^{-28}$:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}]} = \frac{x \cdot (0,1)^4}{0,05} = 5 \cdot 10^{-28}$$

$$x = [\text{Cu}^+] = 2,5 \cdot 10^{-25}$$

Знаходимо іонний добуток концентрацій $\text{IД}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$, з розрахунку, що $[\text{Cu}^+] = 2,5 \cdot 10^{-25}$, $[\text{S}^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а $\text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}} = 2,5 \cdot 10^{-48}$ Cu_2S дисоціює:

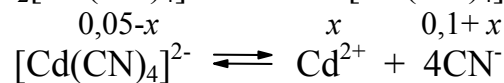
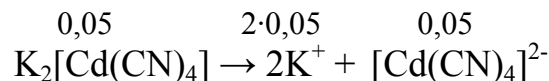


$$\text{IД}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = (2,5 \cdot 10^{-25})^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} = 9,3 \cdot 10^{-55}$$

$$\begin{array}{l} \text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}} > \text{IД}_{\text{Cu}_2\text{S}} \\ 2,5 \cdot 10^{-48} > 9,3 \cdot 10^{-55} \end{array}$$

Значення $\text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}}$ більше за іонний добуток концентрацій $[\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$, тому осад Cu_2S не утворюється.

Аналогічно визначають концентрацію іонів $[\text{Cd}^{2+}]$, якщо $K_{\text{н}} [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,4 \cdot 10^{-7}$, а дисоціює сполука:



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]} = \frac{x \cdot (0,1)^4}{0,05} = 1,4 \cdot 10^{-7}$$

$$x = [\text{Cd}^{2+}] = 7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

CdS дисоціює: $\text{CdS} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$

У даному розчині іонний добуток концентрацій іонів:

$$\text{IД}_{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 7 \cdot 10^{-12} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{ДР}_{\text{CdS}} < \text{IД}_{\text{CdS}}$$

$$2,9 \cdot 10^{-27} < 1,1 \cdot 10^{-19}$$

Так як значення DP_{CdS} менше за іонний добуток концентрацій $ID_{CdS} = [Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$, то осад CdS випадає.

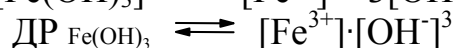
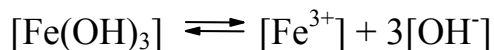
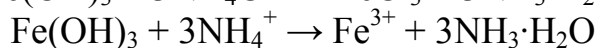
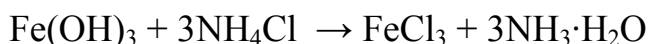
Напрямок реакції та імовірність розчинення осаду у певному розчиннику можна визначити також за значенням константи рівноваги (K_p). Але в цьому випадку потрібно пам'ятати, що будь-яка хімічна реакція може бути представлена у вигляді простих проміжних (ступінчастих) реакцій, а константа рівноваги її дорівнює добутку констант проміжних (ступінчастих) реакцій:

$$K_{рівн.} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n.$$

Проміжні реакції, як правило, описують табличними значеннями констант розпаду (дисоціації) або утворення хімічних сполук, що дозволяє визначити загальну константу хімічної реакції. Визначення $K_{рівн.}$ проводять згідно алгоритму:

- записують рівняння реакції у молекулярному вигляді, ставлять коефіцієнти та у молекулярно-іонному вигляді;
- записують рівняння ступінчастих реакцій, що описують розпад чи утворення слабого та важкорозчинного електроліту із зазначенням відповідної константи;
- складають вираз K_p , перемножуючи ступінчасті константи;
- визначають K_p , використовуючи значення констант слабких і важкорозчинних електролітів.

Якщо використовувати константи розпаду, то константа рівноваги (K_p) реакції є відношенням добутку констант розпаду слабких і важкорозчинних електролітів, записаних у лівій частині рівняння з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів до добутку констант розпаду слабких і важкорозчинних електролітів, записаних у правій частині рівняння у відповідних ступінях. Константа рівноваги сильних і добре розчинних електролітів у воді дорівнює одиниці. Важкорозчинні електроліти характеризуються добутком розчинності. Наприклад,



$$K_{рівн.} = \frac{DP_{Fe(OH)_3} \cdot K_{NH_4Cl}}{(K_{NH_3 \cdot H_2O})^3 \cdot K_{FeCl_3}}$$

$$DP_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-39}; K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1,76 \cdot 10^{-5};$$

$K_{(NH_4Cl)} = K_{(FeCl_3)} = 1$, тому що NH_4Cl і $FeCl_3$ – добре розчинні електроліти.

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{DP_{\text{Fe(OH)}_3} \cdot K_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{(K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}})^3 \cdot K_{\text{FeCl}_3}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-39} \cdot 1}{(1,76 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1} = 1,15 \cdot 10^{-24}.$$

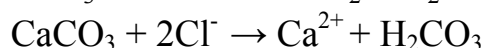
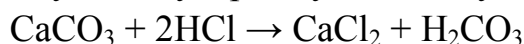
Згідно даного розрахунку визначили, що константа рівноваги менше одиниці ($K_{\text{рівн.}} < 1$), тобто осад Fe(OH)_3 не буде розчинятися у NH_4Cl , а також при надлишку NH_4Cl .

Але пам'ятайте, що слабкі добре розчинні електроліти та комплексні іони характеризуються константою нестійкості, а багатоосновні кислоти загальною константою дисоціації.

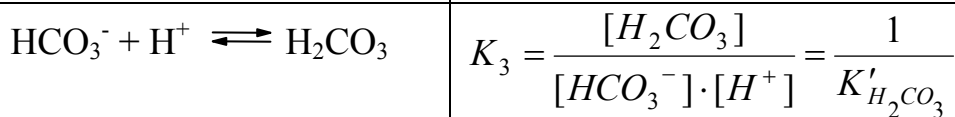
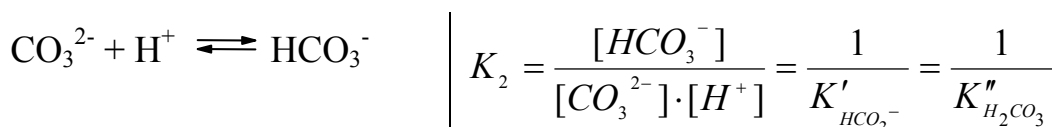
Приклад 5. Визначити $K_{\text{рівн.}}$ взаємодії CaCO_3 з HCl та зробити висновок про можливість розчинення CaCO_3 у HCl .

Розв'язання:

Складаємо рівняння у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



Записуємо рівняння ступінчастих реакцій та визначаємо їх константи:



Складаємо рівняння загальної константи рівноваги і підставляємо в неї табличні значення (DP_{CaCO_3} ; $K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}$; $K''_{\text{H}_2\text{CO}_3}$):

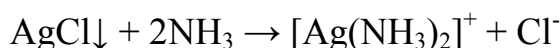
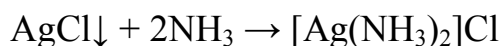
$$K_{\text{рівн.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{DP_{\text{CaCO}_3}}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K''_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,76 \cdot 10^8$$

Константа рівноваги реакції набагато більша за одиницю, тому CaCO_3 може розчинятися у розчині HCl без залишку (у стандартних умовах).

Приклад 6. Визначити $K_{\text{рівн.}}$ взаємодії AgCl з розчином $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та зробити висновок про можливість розчинення осаду у NH_3 .

Розв'язання:

Складаємо рівняння у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



Константа рівноваги реакції дорівнює:

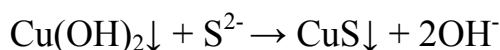
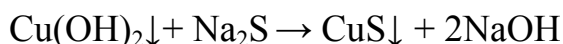
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{DP_{\text{AgCl}}}{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-8}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

Осад AgCl може розчинитися лише при надлишку NH₃.

Приклад 7. Визначити $K_{\text{рівн.}}$ взаємодії Cu(OH)₂ з Na₂S та зробити висновок про можливість перетворення осаду Cu(OH)₂ у CuS.

Розв'язання:

Складаємо рівняння у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



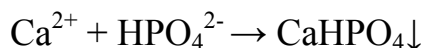
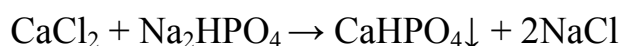
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{DP_{\text{Cu}(\text{OH})_2}}{DP_{\text{CuS}}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{6,3 \cdot 10^{-36}} = 3,5 \cdot 10^{15}$$

Осад Cu(OH)₂ може бути перетворений у CuS при дії Na₂S у стандартних умовах.

Приклад 8. Визначити $K_{\text{рівн.}}$ утворення CaHPO₄ при дії Na₂HPO₄ на CaCl₂.

Розв'язання:

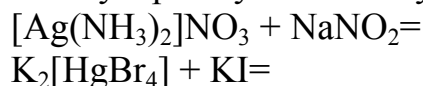
Складаємо рівняння у молекулярному та молекулярно-іонному вигляді:



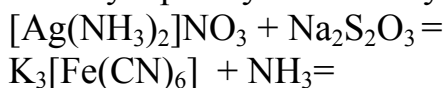
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{1}{DP_{\text{CaHPO}_4}} = \frac{1}{2,7 \cdot 10^{-7}} = 3,7 \cdot 10^6$$

Запитання, задачі, вправи

1. Основні положення теорії будови комплексних сполук. Константи стійкості та нестійкості комплексних сполук. Ступінчасті константи.
2. Принципи розрахунку рівноважних концентрацій різних частинок в розчинах комплексних сполук.
3. Користуючись константами нестійкості, визначте, у яких випадках відбудеться взаємодія між розчинами електrolітів. Написати рівняння у молекулярному та іонному вигляді.



4. Користуючись константами нестійкості, визначте, у яких випадках відбудеться взаємодія між розчинами електrolітів. Написати рівняння у молекулярному та іонному вигляді.



5. Визначити концентрацію іонів Ag^+ у $0,05M$ розчині $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, якщо $K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,0 \cdot 10^{-21}$.
6. Визначити концентрацію іонів Fe^{2+} і процент розпаду комплексного іону у $0,05M$ розчині солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, якщо $K_{\text{нест}} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1,0 \cdot 10^{-37}$.
7. Визначити концентрацію іонів Co^{2+} і відсоток розпаду комплексного іону у $0,1M$ розчині солі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, якщо $K_{\text{нест}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 1,0 \cdot 10^{-37}$.
8. В якому розчині більша концентрація іонів Hg^{2+} у $0,002M$ $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ чи $0,02M$ $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, якщо $K_{\text{нест}} [\text{HgI}_4]^{2-} = 5,0 \cdot 10^{-51}$, а $K_{\text{нест}} [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = 4,0 \cdot 10^{-42}$?
9. В якому розчині більша концентрація іонів Cd^{2+} у $0,4M$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ чи $0,04M$ $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, якщо $K_{\text{нест}} [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, а $K_{\text{нест}} [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,4 \cdot 10^{-17}$?
10. Чи випаде осад аргентуму броміду ($DP = 5,3 \cdot 10^{-13}$), якщо до 10 мл $0,01M$ розчину солі $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ додати 20 мл $0,1 M$ розчину калій броміду, якщо $K_{\text{нест}} [\text{AgS}_2\text{O}_3]^- = 1,0 \cdot 10^{-13}$?
11. Визначте, чи утвориться осад FeS , якщо до $0,2M$ розчину комплексного іону складу $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ додати рівний об'єм $0,02M$ розчину Na_2S ?
12. До розчину, що містить $0,015$ моль комплексного іону $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $0,1$ моль $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ і $0,25$ моль KCN , додати сульфід-іон до концентрації $0,001$ моль/л. Чи випадуть в осад сульфідні купруму та кадмію?
13. Чи випаде осад аргентум сульфідну, якщо розчин, що містить $0,001M$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, наситити H_2S до концентрації сульфід-іонів $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л?
14. Який об'єм $5M$ розчину аміаку необхідно додати, щоб розчинити $0,1$ г аргентум йодиду?
15. AgCl масою $1,33$ г обробили 1 мл $2M$ розчином аміаку. Осад повністю розчинився. Визначте концентрацію іонів у розчині.
16. Визначити розчинність (моль/л) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 1 л $0,05M$ розчині аміаку, якщо утворюються тільки комплексні іони $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.
17. Яка початкова концентрація (моль/л) розчину KCN , в 2 мл якого розчинили $18,8$ мг аргентум броміду і при цьому утворився комплексний іон $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$?
18. Визначити початкову концентрацію (моль/л) аміаку, яку необхідно взяти для розчинення $2,86$ мг AgCl , у 2 мл води.
19. Скільки грамів NaOH необхідно для утворення $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ із 50 мл $0,8M$ ZnCl_2 , якщо концентрація іонів цинку у кінцевому розчині не повинна перевищувати 10^{-13} моль екв./л?
20. Для утворення комплексної солі K_3AgI_4 змішали рівні об'єми $0,2M$ розчинів AgNO_3 і KI . Яку кількість моль KI необхідно додати до 1 л цієї суміші, щоб осад розчинився?
21. Змішали 5 мл $0,1M$ AgNO_3 і 5 мл 25% -вого розчину NH_3 . Скільки мілілітрів $0,1M$ розчину KBr необхідно додати до одержаного розчину, щоб випав осад AgBr ?
22. До 1 л розчину, що містить $0,1$ моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ і $0,1$ моль KI , додали 1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Чи випаде осад PbI_2 ?
23. Визначити $K_{\text{рівн}}$ взаємодії CaC_2O_4 з HCl та CH_3COOH .
24. Визначте $K_{\text{рівн}}$ взаємодії BaCO_3 з HCl .

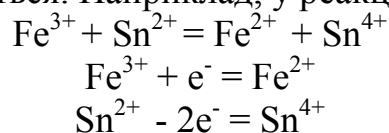
25. Виходячи із значення K_p , з'ясуйте чи може розчинитися $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в оцтовій кислоті з утворенням фосфатної кислоти.
26. Визначити, виходячи із значення $K_{\text{рівн.}}$, чи може концентрована нітратна кислота зруйнувати комплекс Аргентуму $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ з утворенням AgCl .
27. Визначте $K_{\text{рівн.}}$ взаємодії BaSO_4 з Na_2CO_3 . Зробіть висновок про можливість перетворення BaSO_4 у BaCO_3 .
28. Чи може розчинитися SrCO_3 у CH_3COOH .
29. Чи може розчинитися BaCrO_4 в оцтовій і хлороводневій кислотах, виходячи із значення $K_{\text{рівн.}}$.

Рівновага в окисно-відновних системах

Характеристика окисно-відновних реакцій, умови їх протікання. Окисно-відновний потенціал. Вплив концентрацій компонентів редокс пари на значення окисно-відновного потенціалу. Рівняння Нернста.

Рівновага окисно-відновних процесів, швидкість її встановлення. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій. Застосування окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії.

В основі окисно-відновних реакцій лежать процеси окиснення та відновлення, де окисник (*ок*) відновлюється, приєднуючи електрони, які віддає відновник (*відн*). Відновник окиснюється під дією окисника. Ступінь окиснення (*с.ок.*) атомів відновника, що окиснюються, підвищується, а атомів окисника, що відновлюються, знижується. Наприклад, у реакції :



окисник Fe^{3+} окиснює Sn^{2+} , відновлюючись до Fe^{2+} , а відновник Sn^{2+} відновлює Fe^{3+} , окисляючись до Sn^{4+} .

В окисно-відновній реакції (ОВР) беруть участь дві окисно-відновні пари, кожна пара *ок/відн* складається з окисника (*ок*) і його відновленої форми (*відн*). Кількісною мірою окиснювально-відновної здатності системи (пари речовин), що складається з окисненої та відновленої форм відповідних сполук, є величини стандартних окисно-відновних потенціалів $E^0(\text{ок/відн})$, вимірюваних відносно до стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнятий рівним нулю. Чим більше значення $E^0(\text{ок/відн})$ пари, тим легше окисник приєднує електрони (тим більш сильним окисником є його окиснена форма (*ок*)) і тим сутужніше відновник віддає електрони (тим більш слабким відновником є його відновлена форма (*відн*)). Так, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В} > E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}$, тому Fe^{3+} більш сильний окисник, ніж Sn^{4+} , а Sn^{2+} більш сильний відновник, ніж Fe^{2+} .

Залежність реальних потенціалів $E(\text{ок/відн})$ від природи реагуючих речовин, що характеризується значенням стандартного окисно-відновного потенціалу $E^0(\text{ок/відн})$, від концентрацій окисника [*ок*] та його відновленої

форми $[відн]$, від температури (T), від кислотності середовища для ОВР за участю H^+ або OH^- визначають за рівнянням Нернста:

$$E_{ок/відн} = E^0_{ок/відн} + \frac{RT}{zF} \lg \frac{[ок]}{[відн]}$$

де, $E_{ок/відн}$ – окисно-відновний потенціал даної пари, В;

$[ок]$ – концентрація (активність) окисненої форми;

$[відн]$ – концентрація (активність) відновленої форми;

R – газова стала, що дорівнює 8,314 Дж;

T – абсолютна температура ($273^\circ C + t^0$) К;

F – стала Фарадея, що дорівнює 96484,56 Кл/моль;

z – число електронів, що були віддані чи приєднанні при перетворенні відновленої форми у окисну (або навпаки);

$E^0_{ок/відн}$ – нормальний або стандартний потенціал, вимірюваний при $[ок] = [відн]$

$$\text{Якщо } [ок] = [відн], \text{ то } \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ок]}{[відн]} = 0 \quad \text{і} \quad E = E^0.$$

Значення $E^0_{ок/відн}$ для напівреакцій окислення та відновлення приводяться в довідковій літературі.

Якщо врахувати температуру і у формулу Нернста підставити числове значення відомих констант (R , F), від натуральних логарифмів перейти до десяткових, то при $T = 298 \text{ К}$ ($t = 25^\circ C$):

$$E_{ок/відн} = E^0_{ок/відн} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ок]}{[відн]}$$

Для напівреакції $a_{ок} + z e^- = d_{відн}$

$$E_{ок/відн} = E^0_{ок/відн} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ок]^a}{[відн]^d}$$

де a , d - коефіцієнти в напівреакції.

Для напівреакції:

$a_{ок} + b H^+ + z e^- = d_{відн}$ рівняння Нернста має вигляд:

$$E_{ок/відн} = E^0_{ок/відн} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ок]^a [H^+]^b}{[відн]^d}$$

За величиною $E(ок/відн)$ оцінюють можливість, напрямок та інтенсивність протікання ОВР. Окисник пари з більшим значенням $E(ок/відн)$ реагує з відновником пари з меншим потенціалом і для самоплинного перебігу ОВР різниця потенціалів окисника й відновника (ΔE) або електрорушійна сила (EPC) більше нуля. Чим більша різниця потенціалів $\Delta E = E(ок) - E(відн)$, тим інтенсивніше й повніше протікає ОВР.

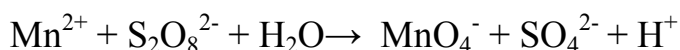
Реакція можлива між речовинами А і В з утворенням речовин С і D, якщо EPC позитивна; і не відбувається між А і В, а можлива між речовинами С і D,

якщо E_{PC} негативна. Із всіх можливих окисно-відновних реакцій у даних умовах протікає ОВР з найбільшою різницею $E(ок)$ і $E(відн)$.

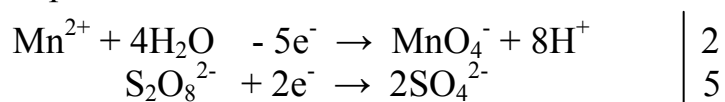
Приклад 1. Чи можлива реакція між Mn^{2+} і персульфатом $S_2O_8^{2-}$ з утворенням MnO_4^- в стандартних умовах?

Розв'язання: Знаючи окисно-відновні потенціали, можна передбачити, в яку сторону піде окисно-відновний процес. Бо відомо, що гальванічний елемент працює, коли різниця потенціалів має позитивне значення. Тому окисно-відновна реакція може відбуватися у вибраному напрямку при умові, що різниця потенціалів має позитивне значення, а відповідно і позитивне значення електрорушійної сили.

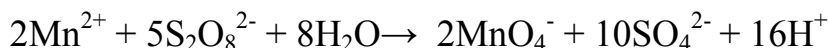
Складаємо рівняння окисно-відновної реакції:



За допомогою напівреакцій визначаємо перехід електронів та встановлюємо електронний баланс:



Розставляємо коефіцієнти:



З таблиці стандартних редокс-потенціалів знаходимо значення стандартних потенціалів пар $E^0 S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-} = 2,01$ В і $E^0 MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51$ В та на основі цих значень робимо висновок:

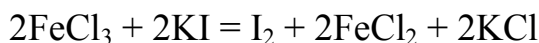
- значення $E^0 S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-} > E^0 MnO_4^-/Mn^{2+}$;
- E_{PC} має позитивне значення 0,5 В ($E_{PC} = E^0_{ок} - E^0_{відн} = 2,01 - 1,51 = 0,5$) і тому реакція можлива.

Реакція можлива, тому, що E_{PC} - величина позитивна ($E_{PC} > 0$). Реакція відбувається між Mn^{2+} і $S_2O_8^{2-}$ з утворенням MnO_4^- і SO_4^{2-} .

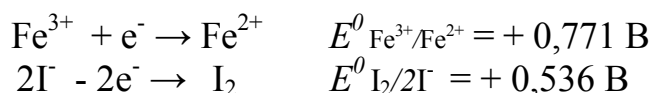
Приклад 2. Чи може окисник $FeCl_3$ окиснити KI і KBr ? Чи може один і той же окисник реагувати з одним відновником і не реагувати з іншим?

Розв'язання: Ферум (III) хлорид окиснює калій йодид (KI) і не окиснює калій бромід (KBr). Для того щоб визначити чи буде відбуватися реакція між $FeCl_3$ і KI , треба визначити E_{PC} даної реакції. Якщо значення E_{PC} позитивне – реакція відбувається.

Складаємо рівняння окисно-відновної реакції:



Знаходимо значення стандартних потенціалів пар Fe^{3+}/Fe^{2+} і $I_2/2I^-$:



Визначаємо ΔE або E_{PC} реакції:

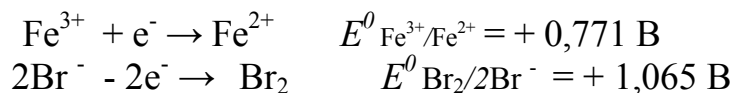
$$EPC = E^0_{ок} - E^0_{відн} = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$$

Позитивне значення EPC вказує на те, що реакція буде відбуватися з утворенням вільного йоду та іонів феруму (II).

Визначаємо EPC реакції, яка виражається схемою:



Знаходимо значення стандартних потенціалів пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$:



Визначаємо EPC реакції:

$$EPC = E^0_{ок} - E^0_{відн} = 0,771 - 1,065 = - 0,294 \text{ В}$$

Негативне значення EPC вказує на те, що FeCl_3 не буде окиснювати KBr .

Наприклад, стандартний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ В}$. Якщо концентрація Fe^{2+} у 10 разів більша за концентрацію Fe^{3+} , то окисно-відновний потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює:

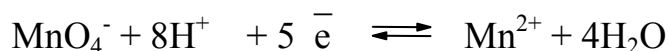
$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ок]}{[відн]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{10} = 0,712 \text{ В},$$

Якщо концентрація іонів Fe^{2+} у 100 разів більша концентрації Fe^{3+} , то потенціал дорівнює 0,655 В.

В результаті реакції концентрація окисника і відновника зменшується, а відповідно зменшується редокс-потенціал системи. Зі зростанням концентрації окисника і відновника редокс-потенціал системи зростає. Таким чином, якщо концентрація окисненої форми більше концентрації відновної форми, тобто $[ок] > [відн]$, то потенціал E буде більший стандартного потенціалу E^0 , або $E > E^0$.

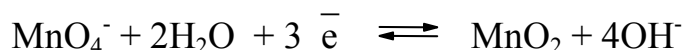
Із збільшенням відношення $[ок] / [відн]$, потенціал E зростає, і навпаки, якщо у розчині $[ок] < [відн]$, то $E < E^0$.

Значний вплив на величину редокс-потенціалу системи має значення $[\text{H}^+]$, що беруть участь у реакції. Наприклад для реакції:



$$E = E^0_{ок/від} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Якщо у редокс-процесі утворюється вода, або одна з реагуючих сполук випадає в осад, чи виділяється газ, тобто утворюється сполука, яка не бере участь у редокс-реакції, то для таких систем можна використати рівняння, не вказуючи концентрації цих сполук. Так, для реакції:



$$E = E_{ок/відн}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}$$

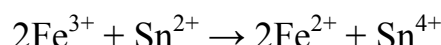
Концентрація твердої речовини, води та газів є сталими величинами і у рівнянні їх не потрібно відображати.

Приклад 3. Визначити напрямок окисно-відновної реакції між Fe^{3+}/Fe^{2+} і Sn^{4+}/Sn^{2+} при концентраціях компонентів:

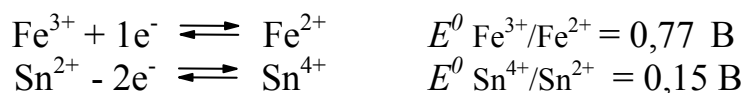
$$[Fe^{3+}] = [Sn^{2+}] = 0,001 \text{ моль/л}; [Fe^{2+}] = [Sn^{4+}] = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Розв'язання:

Складаємо рівняння окисно-відновної реакції:



Визначаємо стандартні електродні потенціали рівнянь напівреакцій:



Окисно-відновні потенціали залежать від співвідношення концентрацій окисника та відновника і концентрації іонів Гідрогену. Зміна концентрації реагентів (порівняно із стандартними) може змінити стан системи. Тому визначаємо реальні потенціали редокс-пар, які будуть відповідати концентраціям, що зазначені у задачі. Для цього використовуємо рівняння Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,001}{0,1} = +0,65 \text{ В}$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,001} = +0,21 \text{ В}$$

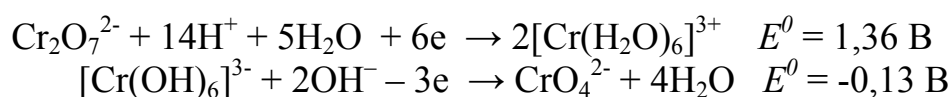
Визначаємо *EPC* реакції, приймаючи Fe^{3+}/Fe^{2+} за окисник, Sn^{4+}/Sn^{2+} за відновник:

$$EPC = E_{ок} - E_{відн} = 0,65 - 0,21 = + 0,44 \text{ В}$$

Значення $EPC > 0$, реакція піде між Fe^{3+} і Sn^{2+} у бік утворення Fe^{2+} і Sn^{4+} .

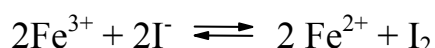
Приклад 4. В якому середовищі необхідно проводити окиснення Хрому (III) до Хрому (VI) і, в якому слід використовувати сполуку Хрому (VI) в якості окисника?

Розв'язання: Чим більш числове значення негативного потенціалу, тим більш відновна властивість даної пари, і навпаки, чим більш позитивний потенціал, тим більш її окисна здатність.



Негативне значення стандартного електродного потенціалу у лужному середовищі ($E^0 \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+} = -0,13 \text{ В}$) вказує на те, що Хром (III) у лужному середовищі є сильним відновником. Він легко віддає три електрони, а окисні властивості хрому (VI) виражені набагато краще у кислому середовищі.

У ході окисно-відновної реакції змінюється концентрація реагуючих речовин (потенціал окисника – зменшується, а потенціал відновника – зростає). Різниця потенціалів змінюється і настає рівновага, при якій вони будуть рівними. Динамічна рівновага показує, що редокс-реакції є зворотними і підпорядковуються закону дії мас. Наприклад,



Відповідно, можна написати вираз для константи рівноваги редокс-реакції, яка характеризує динамічний стан рівноваги:

$$K_{\text{ок/відн}} = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{I}^-]^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

Константа рівноваги редокс-реакції показує наскільки повно відбувається реакція. Чим більше її значення, тим більше буде отримано продуктів реакції, тим повніше відбувається реакція. Хімічна реакція може відбуватися лише у тому випадку, коли константа рівноваги (K_p) її більша за одиницю: $K_{\text{рівн.}} > 1$. В якісному аналізі використовують реакції, які відбуваються повністю – на 99 % і більше. Якщо значення $K_{\text{рівн.}} > 1$, це вказує на те, що рівновага цієї реакції майже повністю спрямована в бік утворення продуктів реакції. Якщо реакція йде у зворотньому напрямку, то $K_{\text{рівн.}} < 1$, а при достатньо повному проходженні $K_{\text{рівн.}} \leq 10^{-4}$. Якщо $K_{\text{рівн.}}$ має значення у межах $10^{-4} \div 10^4$, напрямок реакції можна змістити у необхідний бік, додавши надлишок однієї із реагуючих речовин. При $K_{\text{рівн.}} > 10^4$ (для прямої реакції) і $K_{\text{рівн.}} < 10^{-4}$ (для зворотної реакції) рівновагу змістити практично неможливо. Таким чином, значення константи рівноваги реакції дозволяє визначити напрямок, повноту реакції і можливість її регулювання.

Змінюючи концентрацію реагуючих речовин, можна змістити рівновагу у необхідному напрямку.

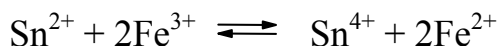
Константа рівноваги окисно-відновної реакції визначається з виразу (при 25°C) для однієї редокс-пари, наприклад пари окисника:

$$E^0 = \frac{0,059}{z} \lg K_{\text{рівн.}}; \quad \lg K_{\text{рівн.}} = \frac{zE^0}{0,059}; \quad K_{\text{рівн.}} = 10^{\frac{zE^0}{0,059}}$$

для двох реагуючих редокс-пар:

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{відн}}) \cdot z}{0,059}; \quad K_{\text{рівн.}} = 10^{\frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{відн}}) \cdot z}{0,059}}$$

Приклад 5. Визначте константу рівноваги редокс-реакції:



Розв'язання: Знаходимо E^0 для пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ та $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}; \quad E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ В} \quad \text{і } z = 2$$

Підставляємо значення цих величин:

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{відн}}) \cdot z}{0,059} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} \approx 21,$$

$$\text{звідки: } K_{\text{рівн.}} = 10^{21}$$

Константа рівноваги $K_{\text{рівн.}} > 1$, реакція проходить зліва направо.

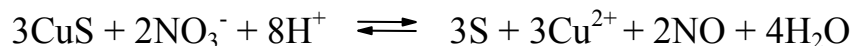
У стані рівноваги добуток концентрацій Sn^{4+} і Fe^{2+} у 10^{21} раз перевищує добуток концентрацій Sn^{2+} і Fe^{3+} . Константа рівноваги показує, що реакція між Sn^{2+} і Fe^{3+} буде відбуватися поки, у розчині концентрація даних іонів не стане менша у 10^{21} рази, ніж концентрація продуктів реакції. Таким чином, дана реакція незворотня і відбувається практично до кінця.

Приклад 6. Чи будуть розчинятися CuS та HgS у розведених HNO_3 кислоті? ($\text{ДР}_{\text{CuS}} = 3,2 \cdot 10^{-37}$, $\text{ДР}_{\text{HgS}} = 4,0 \cdot 10^{-53}$)

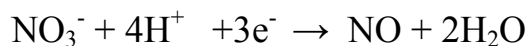
Розв'язання: Виходячи із значень констант рівноваги, можна передбачити ймовірність окиснення та розчинення CuS та HgS у розведених HNO_3 кислоті. Знайдемо константу рівноваги для реакції розчинення CuS у HNO_3 :



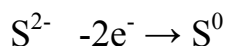
або у іонно-молекулярному вигляді:



Знаходимо окисно-відновні потенціали для пар NO_3^-/NO та CuS/S^0 (S^{2-}/S^0):



$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,96 \text{ В}$$



Потенціал редокс-пари S^0/S^{2-} визначають за рівнянням Нернста з урахуванням добутку розчинності CuS , тому, що одна із форм пари (S^{2-}) входить до складу важко розчиненої сполуки CuS .

$$\text{ДР}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-37}$$

Можна вважати, що концентрація йонів S^{2-} над осадом CuS дорівнює добутку розчинності CuS . Концентрацію окислюваної форми сульфуру (S^0) - елементарної сірки, як твердої речовини, згідно з законом діючих мас не враховуємо.

Підставляємо знайдені значення у формулу Нернста для визначення потенціалу відновника, якщо $E^0_{S^0/S^{2-}} = -0,51 \text{ В}$:

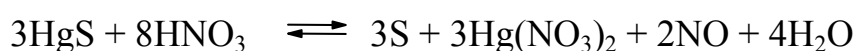
$$E_{S^0/S^{2-}} = E^0_{S^0/S^{2-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[S^{2-}]} = -0,51 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{3,2 \cdot 10^{-37}} = +0,60 \text{ В}$$

З рівняння реакції між CuS і HNO_3 видно, що загальне число відданих електронів відновником CuS і приєднаних окисником HNO_3 дорівнює 6. Знаходимо константу рівноваги:

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{від}}) \cdot z}{0,059} = \frac{(0,96 - 0,60) \cdot 6}{0,059} = 36,0, \text{ звідки } K_{\text{рівн.}} = 10^{36}$$

Значення $K_{\text{рівн.}} > 1$ і дуже велике, вказує на те, що рівновага цієї реакції майже повністю зміщена вправо, а тому CuS добре розчиняється у розведений HNO_3 .

Ймовірність окиснення і розчинення HgS у розведений нітратній кислоті визначають аналогічно окисненню CuS , згідно рівняння реакції:



Константу рівноваги для зазначеної реакції визначають згідно формули :

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{від}})z}{0,059} = \frac{(0,96 - 1,04) \cdot 6}{0,059} = -8,0 \text{ звідси } K_{\text{рівн.}} = 10^{-8}$$

Значення $K_{\text{рівн.}} < 1$ і дуже мале. Це говорить про те, що реакція практично повністю зміщена вліво, тобто HgS практично нерозчинний у розведений нітратній кислоті.

Запитання, задачі, вправи

1. Як можна кількісно оцінити окисно-відновні властивості речовин?
2. Які фактори впливають на величину електродного потенціалу?
3. Як можна експериментально визначити стандартний електродний потенціал?
4. Який фізичний зміст окисно-відновної напівреакції?
5. Як можна встановити напрям окисно-відновного процесу?
6. Як можна розрахувати константу рівноваги окисно-відновної реакції?
7. В яких випадках рН середовища впливає на величину «реального електродного потенціалу напівреакції»?
8. Наведіть приклади хімічних сполук, які в різних реакціях виступають в одних випадках як окисник, а в других – як відновник.

9. Чи буде взаємодіяти натрій сульфід Na_2SO_3 з Hg_2Cl_2 і в якому напрямку?
10. Чи буде відбуватися реакція між SnCl_2 і FeCl_3 , SnCl_2 і бромною водою? Написати рівняння редокс-реакцій.
11. Як буде відбуватися реакція взаємодії редокс-пар $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ і NO_3^-/NO ? Написати рівняння реакцій та визначити ЕРС елемента.
12. З якими солями (KCl , KBr і KI) і в якому середовищі буде реагувати NaNO_2 у водному розчині?
13. Визначити напрямок реакції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Cl}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$, при концентраціях: $[\text{Cl}^-] = 2$ моль/л, $[\text{Cl}_2] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1$ моль/л, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001$ моль/л, $[\text{H}^+] = 1$ моль/л.
14. Визначити напрямок реакції $6\text{KBr} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Br}_2 + \text{KI} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, при концентраціях: $[\text{KBr}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Br}_2] = 1$ моль/л, $[\text{KI}] = 0,1$ моль/л, $[\text{KIO}_3] = 0,001$ моль/л, $\text{pH} = 1$.
15. Чи можна окиснити $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ нітратною кислотою HNO_3 до $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?
16. Чи можна окиснити $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ дією $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$?
17. Визначити редокс-потенціал пари $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ при $[\text{Br}_2] = 0,21$ моль/л і $[\text{Br}^-] = 0,012$ моль/л.
18. Визначити окисно-відновний потенціал розчину, що містить 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,3 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ і 0,5 моль/л HNO_3 .
19. Визначити окисно-відновний потенціал системи, що містить 0,1 моль/л KMnO_4 , 0,01 моль/л NaOH і MnO_2 (тв).
20. Визначити константи рівноваги окисно-відновних реакцій:
- $2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+$;
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S} + 2\text{I}^-$;
 - $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
21. Підберіть коефіцієнти у наступні рівняння реакцій та визначте напрямок реакції:
- $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{S} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Тестові завдання для контролю знань

1. Стійкість комплексних сполук обумовлена наявністю в них особливого хімічного зв'язку, а саме:
- Донорно-акцепторного
 - Іонного
 - Водневого
 - Ковалентного полярного
 - Сил Ван-Дер-Ваальса

2. Вкажіть значення фактора еквівалентності Na_2CO_3 відповідно до реакції:
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$
- A. 1
 - B. 1/2
 - C. 2
 - D. 1/4
 - E. 4
3. Іонізацію малорозчинних речовин (типу AgCl або BaSO_4) характеризують за допомогою спеціальної константи, яка називається...
- A. Добуток розчинності
 - B. Константа Больцмана
 - C. Ступінь іонізації
 - D. Іонний добуток
 - E. Постійна Планка
4. Для виготовлення й аналізу лікарських препаратів широко застосовуються буферні розчини. Буферні розчини використовують для:
- A. Зміни константи іонізації речовини.
 - B. Зміни величини рН розчину.
 - C. Підтримка певного значення величини рН розчину
 - D. Зміни іонної сили розчину.
 - E. Зміни добутку розчинності речовини.
5. В аналізі й при виробництві ліків широко застосовується екстракція. Кількісною характеристикою процесу екстракції є:
- A. Константа солубілізації.
 - B. Константа дисоціації.
 - C. Константа розподілу
 - D. Константа гідролізу.
 - E. Константа стійкості.
6. Як називаються реакції й реагенти, які дають можливість за певних умов визначити дані іони в присутності інших іонів?
- A. Груповими
 - B. Вибірковими
 - C. Специфічними
 - D. Характерними
 - E. Загальними
7. Як називається в аналізі прийом зв'язування сторонніх іонів?
- A Аналітичним поділом
 - B. Аналітичним «маскуванням»
 - C. Аналітичним виділенням
 - D. Аналітичною концентрацією
 - E. Аналітичним співосадженням

8. Вкажіть, яким є процес дисоціації слабкого електроліту й чи можна до нього застосувати закон дії мас?

- A. Зворотним, не можна застосувати закон дії мас
- B. Необоротним, не можна застосувати закон дії мас
- C. Оборотною, можна застосувати закон дії мас
- D. Необоротним, можна застосувати закон дії мас
- E. Не можна застосувати закон дії мас

9. Для підтримки певного значення рН середовища використовують буферні розчини. Вкажіть суміш речовин, що не утворить буферний розчин?

- A. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- C. $\text{NaOH} + \text{NaCl}$
- D. $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$
- E. $\text{Na}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

10. Вкажіть який спосіб вираження концентрації застосовують при обчисленні в рівнянні добутку розчинності?

- A. Молярна концентрація еквівалента
- B. Масова частина
- C. Молярна концентрація
- D. Молярна частина
- E. Молярна концентрація

11. В окисно - відновних реакціях для визначення молярної маси еквівалента речовини, його молярну масу ділять на:

- A. Число іонів водню, що приймають участь у реакції
- B. Число електронів, що приймають участь у реакції
- C. Число іонів гідроксида, що приймають участь у реакції
- D. Число атомів металу
- E. Валентність металу

12. Вкажіть, яку величину використовують для характеристики окисно - відновних процесів:

- A. Значення ступеня окиснення металу
- B. Значення електронегативності елементів
- C. Число прийнятих або переданих електронів
- D. Значення редокс – потенціалів
- E. Число іонів Гідрогену, що приймають участь у реакції

13. Висновок про можливість і напрямок протікання окисно-відновних процесів можна зробити на підставі:

- A. Концентрації взаємодіючих речовин
- B. Стандартних електродних потенціалів окисно-відновних пар
- C. Термодинамічних констант рівноваги окиснювально-відновних реакцій
- D. Ходу конкуруючих реакцій з учасниками окисно-відновного процесу

Е. Природи окисно-відновних пар

14. В аналізі широко застосовують буферні розчини для:

- А. Забарвлення розчинів
- В. Підтримки сталості певного значення рН середовища
- С. Утворення комплексних сполук
- Д. Досягнення повноти осадження аналітичної групи катіонів
- Е. Зміни рН середовища

15. Дисоціацію малорозчинних речовин (типу AgCl або BaSO_4) характеризують за допомогою спеціальної константи, названої...

- А. Постійна Планка
- В. Константою Больцмана
- С. Ступенем іонізації
- Д. Іонним добутком
- Е. Добутком розчинності

16. При проведенні аналітичних реакцій широко застосовуються буферні суміші. При якому значенні рН буферна ємність розчину максимальна?

- А. Загальний об'єм буферної суміші дорівнює 1 л
- В. Концентрація компонентів буферної суміші 1 М
- С. При додаванні 100 моль 1 М розчину кислоти
- Д. При додаванні 100 моль 1 М розчину лугу
- Е. Співвідношення компонентів буферної суміші еквімолярно

Якісний аналіз катіонів

1. Які катіони знаходилися в розчині, якщо при додаванні до нього хлоридної кислоти утвориться осад, після обробки якого розчином аміаку, відбувається часткове розчинення й почорніння нерозчинного осаду?

- А. Аргентуму й Меркурію (I)
- В. Аргентуму й Барію
- С. Аргентуму й Плюмбуму
- Д. Аргентуму й Меркурію (II)
- Е. Меркурію(II) та Меркурію (I)

2. Який катіон перебуває у розчині, якщо при нагріванні з лугом виділяється газ з різким запахом?

- А. Амонію
- В. Аргентуму (I)
- С. Меркурію (II)
- Д. Меркурію (I)
- Е. Плюмбуму (II)

3. Який катіон III аналітичної групи перебуває в розчині, якщо при нагріванні з гіпсовою водою через якийсь час розчин каламутніє?

- A. Стронцію
- B. Кальцію
- C. Магнію
- D. Плюмбуму (II)
- E. Меркурію (II)

4. На розчин, отриманий після обробки осаду хлоридів катіонів II групи гарячою водою, подіяли розчином калію дихромату. Утворився жовтий осад, нерозчинний в оцтовій кислоті, але розчинний у лужному середовищі. Які катіони містив досліджуваний розчин?

- A. Плюмбуму (II)
- B. Меркурію (II)
- C. Барію
- D. Аргентуму (I)
- E. Кальцію

5. Які катіони I-III аналітичних груп перебувають у досліджуваному розчині, якщо з розчином луку утвориться осад, розчинний у надлишку луку?

- A. Плюмбуму (II)
- B. Меркурію (I)
- C. Барію
- D. Аргентуму (I)
- E. Кальцію

6. Укажіть з якими катіонами IV-VI груп гексаціаноферрат (II) калію утворить білий осад, нерозчинний у розведеній хлоридній кислоті?

- A. Цинку
- B. Кадмію
- C. Алюмінію
- D. Меркурію (II)
- E. Мангану

7. Які катіони IV аналітичної групи при нагріванні з надлишком розчину луку й пероксиду водню осаду не утворять, але розчин здобуває жовте забарвлення?

- A. Хрому (III)
- B. Стануму (II)
- C. Стануму (IV)
- D. Цинку
- E. Алюмінію

8. Які катіони V аналітичної групи перебувають у розчині, якщо при дії розчину хлориду олова (II) у лужному середовищі випадає чорний осад?

- A. Вісмуту (III)
- B. Феруму (II)
- C. Мангану (II)
- D. Стибію (III)
- E. Феруму (III)

9. При виконанні систематичного ходу аналізу за кислотно-основним методом для відділення свинцю (II) сульфату від сульфатів катіонів III групи осад обробляють розчином:

- A. 30%-ого амоній ацетату
- B. Амоній оксалату
- C. Амоній карбонату
- D. Натрій тіосульфату
- E. Натрій фториду.

10. Виберіть реагент, що дозволяє відокремити осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ від осаду гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

- A. NH_4OH
- B. CH_3COOH
- C. HCl
- D. HNO_3
- E. H_2SO_4

11. Виберіть реагент, що дозволяє відокремити осад BaSO_4 від осаду PbSO_4 :

- A. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
- B. NH_4Cl
- C. Na_2CO_3
- D. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- E. KHCO_3

12. Виберіть реагент для відокремлення катіонів Sr^{2+} і Ca^{2+} у суміші:

- A. Концентрований розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- B. 30% розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- C. Концентрований розчин Na_2CO_3
- D. 5 М розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- E. 1 М розчин Na_2HPO_4

13. Аналізований розчин містить катіони Калію й Натрію. Укажіть реагент, що дозволяє виявити в цій суміші катіони калію:

- A. Кислота винна
- B. Кислота щавлева
- C. Кислота оцтова
- D. Кислота бензойна
- E. Кислота саліцилова

14. В аналізованому розчині міститься NaCl і Ni(NO₃)₂. У лабораторії їх ідентифікували. Ni(NO₃)₂ на відміну від NaCl утворив червоний осад з:

- A. Розчином диметилгліоксиму
- B. Розчином калій хлориду
- C. Розчином аргентум нітрату
- D. Розчином натрій нітриту
- E. Розчином калій тіоціанату

15. Після дії на катіони V аналітичної групи (кислотно-основна класифікація) розчином гідроксиду натрію утворюються гідроксиди. Осади гідроксидів, яких катіонів буріють внаслідок окиснювання киснем повітря:

- A. Гідроксиду феруму (II) і мангану (II)
- B. Гідроксиду феруму (II)
- C. Гідроксиду магнію (II)
- D. Гідроксиду феруму (II) і (III)
- E. Гідроксиду стибію

16. При додаванні аміачного буферного розчину й розчину натрію гідрофосфату до аналізованого розчину утворився білий осад. Це свідчить про присутність іонів:

- A. Магнію
- B. Алюмінію
- C. Миш'яку (III)
- D. Хрому (III)
- E. Калію

17. До досліджуваного розчину додали розчин калію йодиду. Утворився жовтий осад, що розчиняється в гарячій воді, надлишку реагента та в оцтовій кислоті. Це свідчить про присутність у розчині катіона:

- A. Плюмбуму
- B. Аргентуму
- C. Вісмуту
- D. Меркурію (II)
- E. Меркурію (I)

18. Укажіть, яка реакція визначення катіонів кальцію є специфічної?

- A. Із сульфатною кислотою, мікрокристалоскопічна
- B. З амоній оксалатом
- C. Забарвлення полум'я
- D. З амоній карбонатом
- E. З натрій сульфатом

19. Для переведення сульфатів катіонів кальцію, стронцію й барію в розчин осад обробляють при нагріванні насиченим розчином:

- A. Натрій карбонату
- B. Натрій сульфату
- C. Натрій гідрокарбонату
- D. Натрій тіосульфату
- E. Натрій хлориду

20. Груповим реактивом на катіони VI аналітичної групи (кисотно-основна класифікація) Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} є надлишок концентрованого розчину аміаку. При цьому спостерігається:

- A. Утворення гідроксидів катіонів, розчинних у лугах.
- B. Утворення гідроксидів катіонів, розчинних у кислотах.
- C. Утворення забарвлених нерозчинних у воді сполук.
- D. Утворення розчинних у воді аміачних комплексних сполук.
- E. Утворення гідроксидів катіонів, не розчинних у надлишку розчину аміаку.

21. Яка загальна властивість сполук катіонів Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} об'єднує їх в IV аналітичну групу (кисотно-основна класифікація)?

- A. Розчинність гідроксидів у кислотах
- B. Нерозчинність солей у воді
- C. Хороша розчинність деяких солей
- D. Амфотерність гідроксидів
- E. Розчинність гідроксидів у надлишку розчину аміаку.

22. У розчині присутні катіони кальцію, барію, алюмінію, калію, натрію. До розчину додали невелику кількість гідроксиду амонію й розчин алізарину. Утворився червоний осад. Який іон виявили цією реакцією?

- A. Катіон Кальцію
- B. Катіон Алюмінію
- C. Катіон Барію
- D. Катіон Калію.
- E. Катіон Натрію.

23. При дії диметилглюксима на розчин, що містить катіони VI аналітичної групи (кисотно-основна класифікація), спостерігали малинове забарвлення. Який катіон обумовив цей аналітичний ефект?

- A. Катіон Кадмію (II)
- B. Катіон Меркурію (II)
- C. Катіон Купруму (II)
- D. Катіон Нікелю (II)

Е. Катіон Кобальту (II)

24. У лабораторії необхідно ідентифікувати іон амонію. Можна використовувати розчин:

- А. Реактиву Чугаєва
- В. Калій хромату
- С. Цинк-ураніл ацетату
- Д. Реактиву Несслера
- Е. Натрій сульфату

Якісний аналіз аніонів

1. Які аніони з розчином аргентум (I) нітрату утворять осад, розчинний в 12%-ому розчині амонію карбонату?

- А. Хлорид-іони
- В. Бромід-іони
- С. Сульфід-іони
- Д. Йодид-іони
- Е. Тіоціанат-іони

2. Які аніони в азотнокислому середовищі з розчином аргентум (I) нітрату утворять осад ясно-жовтого кольору, нерозчинний в 12%-ому розчині амонію карбонату, але частково розчинний у розчині аміаку?

- А. Бромід-іони
- В. Хлорид-іони
- С. Йодид-іони
- Д. Тіоціанат-іони
- Е. Бромат-іони

3. Які аніони із солями феруму (II) у присутності концентрованої сульфатної кислоти утворять буре кільце?

- А. Нітрат-іони
- В. Ацетат-іони
- С. Бромат-іони
- Д. Цитрат-іони
- Е. Тіоціанат-іони

4. Для ідентифікації йодид-іонів у досліджуваному зразку KI проводять фармакопейну реакцію з:

- А. Калій дихроматом
- В. Натрій карбонатом
- С. Барій нітратом
- Д. Плюмбум нітратом
- Е. Меркурій (II) нітратом

5. Виберіть реагенти для виявлення сульфатів-іонів у розчині, що містить карбонат-, сульфат-, тіосульфат-, фосфати-аніони:

- A. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, HCl
- B. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaOH
- C. BaCl_2 , H_2O
- D. CaCl_2 , NH_4OH
- E. AgNO_3 , HNO_3

6. Виберіть реагент, що дозволяє розділити катіони Ba^{2+} і Sr^{2+} в оцтовокислому середовищі:

- A. $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_7$
- B. Na_2SO_4
- C. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
- D. $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
- E. $\text{KSb}(\text{OH})_6$

7. У розчині присутні аніони Cl^- і Br^- . Назвіть реагент для виявлення Br^- :

- A. Хлорна вода
- B. Бромна вода
- C. Гіпсова вода
- D. Вапняна вода
- E. Баритова вода

8. До аналізованого розчину додали хлороформ і по краплях хлорну воду. Хлороформний шар забарвився в жовтогарячий колір. Це свідчить про присутність у розчині:

- A. Бромід -іонів
- B. Йодид- іонів
- C. Сульфід-іонів
- D. Сульфатів-іонів
- E. Нітрат-іонів

10. До підкисленого аналізованого розчину додали хлороформ і розчин натрію нітриту. Хлороформний шар забарвився в червоно-фіолетовий колір. Це свідчить про присутність у розчині:

- A. Йодид -іонів
- B. Бромід -іонів
- C. Хлорид-іонів
- D. Сульфід-іонів
- E. Фторид-іонів

11. Розчин арсенату натрію можна відрізнити від розчину арсеніту за допомогою наступного реактиву:

- A. Магнезійної суміші
- B. Калій сульфату
- C. Калій нітрату
- D. Натрій хлориду
- E. Натрій фториду

12. При додаванні до аналізованого розчину розчину барію хлориду утворився білий осад, нерозчинний у кислотах. Це свідчить про присутність в аналізованому розчині:

- A. Сульфат-іонів
- B. Хлорид-іонів
- C. Нітрат-іонів
- D. Перманганат-іонів
- E. Катіонів феруму (II)

13. В аналізованому розчині міститься кальцію хлорид і натрію бромід. Для ідентифікації катіона кальцію до аналізованого розчину додали розчин:

- A. Амоній оксалату
- B. Барій хлориду
- C. Натрій хлориду
- D. Калій йодиду
- E. Калій перманганату

14. До аналізованого розчину, підкисленому оцтовою кислотою, додали розчин калій хромату. Утворився жовтий осад. Це свідчить про присутність в аналізованому розчині:

- A. Іонів Барію
- B. Іонів Амонію
- C. Іонів Калію
- D. Іонів Вісмуту
- E. Іонів Стануму (II)

15. При дії надлишку аміаку на аналізований розчин останній забарвився в яскраво-синій колір. Це вказує на присутність у розчині:

- A. Іонів Купрцму
- B. Хлорид-іонів
- C. Іонів Плюмбуму
- D. Іонів Вісмуту
- E. Іонів Меркурію

16. Досліджуваний розчин з розчином барію хлориду утворив білий осад, що не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. Яка сполука отриманого осаду?

- A. Барію сульфат
- B. Барію сульфід
- C. Барію карбонат
- D. Барію оксалат
- E. Барію фосфат

17. Досліджуваний розчин з розчином нітрату срібла утворив білий драглистий осад, розчинний в аміаку. Укажіть сполуку отриманого осаду.

- A. Аргентум хлорид
- B. Аргентум бромід
- C. Аргентум йодид
- D. Аргентум роданід
- E. Аргентум сульфід

18. До розчину, що містить аніони II-ї аналітичної групи, додали розчин нітрату срібла. Утворився чорний осад, що не розчиняється в аміаку, але розчиняється при нагріванні в розведеній азотній кислоті. Яка сполука отриманого осаду?

- A. Аргентум сульфід
- B. Аргентум йодид
- C. Аргентум хлорид
- D. Аргентум бромід
- E. Аргентум тіоціанат

19. При виявленні аніонів у розчині дробним методом провели реакцію з антипірином у середовищі сульфатної кислоти – з'явилося смарагдово-зелене забарвлення. Який аніон обумовив цей аналітичний ефект?

- A. Хромат-іон
- B. Хлорид-іон
- C. Нітрит-іон
- D. Бромід-іон
- E. Йодид-іон

Розділ II КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Методи кількісного аналізу. Підготовка проби до аналізу. Відбір проби, її розчинення, маскуваня іонів, що заважають. Фіксування точки еквівалентності в методах кількісного аналізу. Основні вимоги до розрахунків кількостей речовин. Математична обробка результатів аналітичних визначень. Точність і відтворюваність результатів аналізу.

Методи кількісного аналізу діляться на три групи:

- хімічний (класичний) найбільш удосконалений, точний, простий, не потребує спеціальної апаратури;
- фізичний;
- фізико-хімічний.

В основі хімічного методу кількісного аналізу лежать такі типи хімічних реакцій, що кількісно протікають в розчинах, розплавах, твердих тілах чи газах. Хімічні методи поділяють на:

- *гравіметричні* (вагові), в яких проводиться точний вимір маси компоненту в речовині;
- *титриметричні* (об'ємні), в яких кількісний склад проби визначають шляхом точного виміру об'єму розчину реагента відомої концентрації (титранта), який взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, що досліджують.

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ (ВАГОВИЙ) АНАЛІЗ

Гравіметричний аналіз: методи осадження, відгонки та виділення. Застосування.

Обладнання та техніка виконання основних операцій: відбір середньої проби; взяття наважки; осадження; фільтрування та промивання осадів; висушування; озолення та прожарювання; зважування.

Гравіметрична та осаджена форма. Основні вимоги до осадів. Забруднення осадів. Співосадження. Відносне перенасичення розчину. Умови осадження кристалічних та аморфних осадів. Вплив на розчинність осадів кислотності, присутності різних електролітів, комплексоутворюючих речовин, температури та природи розчинника.

Розрахунки в методах гравіметричного аналізу. Фактор перерахунку. Визначення мінімальної наважки досліджуваної речовини. Визначення об'єму розчинника та осаджувача. Визначення втрат при промиванні осадів.

Гравіметричний аналіз - метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірі маси речовини, її складових частин, виділених у хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук.

Переваги методу: висока точність (0,1-0,2%), відсутність еталонів. Недоліки: тривалість аналізу, невисока селективність (необхідність попереднього розділення компонентів аналізуемого зразка).

Розрізняють гравіметричні методи виділення, відгонки та осадження.

При гравіметричному визначенні найчастіше використовується *метод осадження*. У ході аналізу проводять наступні операції:

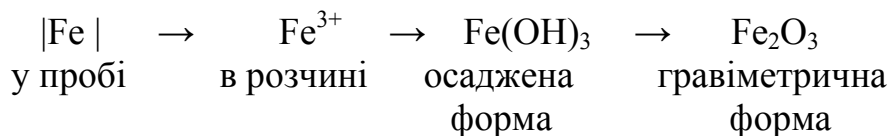
- 1) відбір середньої проби речовини й підготовка її до аналізу;
- 2) взяття наважки;
- 3) розчинення наважки;
- 4) осадження елементу;

- 5) фільтрування;
- 6) промивання осаду;
- 7) висушування й прожарювання осаду;
- 8) зважування у вигляді сполуки, що точно відповідає її хімічній формулі (гравіметрична форма);
- 9) визначення результатів аналізу.

Розрахунки в гравіметричному аналізі

Завдання гравіметричного аналізу звичайно полягає у визначенні вмісту елемента (речовини), що розраховують, виходячи з мас наважки й гравіметричної (вагової) форми осаду.

Гравіметричною (ваговою) формою називають сполуку, що зважують для одержання остаточного результату аналізу. Наприклад, осад гідроксида феруму (Ш) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у результаті прожарювання повністю переходить в оксид феруму(Ш) Fe_2O_3 . Останній і називають гравіметричною формою, і саме її зважують наприкінці аналізу.



В практиці хімічних лабораторій звичайно користуються методиками, у яких наведені готові формули для розрахунку результатів аналізу. В ці формули входить постійний множник, який називається *фактором перерахунку F*, що служить для визначення вмісту якого-небудь елемента або компонента в аналізованій пробі, якщо відомо масу гравіметричної форми цього компонента.

В загальному випадку фактор перерахунку (або аналітичний гравіметричний множник) F розраховують за формулою:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)},$$

де, $M(A)$ і $M(B)$ – молярні маси компонента А і його гравіметричної форми В;

x і y – цілі числа, на які множать молярні маси, щоб загальне число молів елемента в чисельнику й знаменнику було однаковим.

Наприклад, при визначенні вмісту Феруму в масі осаду Fe_2O_3 , фактор перерахунку визначається в такий спосіб:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,6922} = 0,6995.$$

В цьому випадку $x=2$, $y=1$, оскільки одна молекула містить два атоми Феруму. Таким чином, число молів Феруму в чисельнику й знаменнику однакове і дорівнює 2. Значення F розраховують або знаходять у довідниковій таблиці.

Для визначення маси наважки речовини, що аналізують, необхідно знати приблизний склад речовини в пробі, а також форму осаду (кристалічна або аморфна) та очікувану масу гравіметричної форми.

Мінімальну масу наважки сухої речовини, що визначають ($m_{\text{визн}}$), розраховують за формулами:

$$m_{\text{визн}} = 0,5 \cdot F$$

$$m_{\text{визн}} = 0,1 \cdot F$$

де, 0,5 г – очікувана маса гравіметричної форми (*гр.ф.*) для кристалічних, 0,1 г – для аморфних осадів;

F – фактор перерахунку.

Якщо речовина, що аналізують, містить деякі домішки, то масу наважки речовини розраховують за відповідними формулами:

$$m_{\text{визн}} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100\%}{C, \%}$$

$$m_{\text{визн}} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100\%}{C, \%}$$

де, $C\%$ – відсотковий вміст речовини, що визначають.

Якщо досліджують рідину, то розрахунок необхідного її об'єму ($V_{\text{визн}}$ в мл) проводять за формулами:

$$V_{\text{визн}} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100\%}{\rho \cdot C, \%}$$

$$V_{\text{визн}} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100\%}{\rho \cdot C, \%},$$

де, ρ – густина рідини, що досліджують.

Вміст речовини, що визначають, розраховують за формулами:

$$m_{\text{визн}}(g) = m_{\text{гр.ф.}} \cdot F$$

$$w_{\text{визн}}(\%) = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}}$$

Визначення маси розчинника, необхідного для розчинення наважки, а також маси осаджувача визначають, виходячи із закону еквівалентів, згідно якого маси реагуючих речовин взаємодіють між собою у кількостях, пропорційних їх еквівалентам:

$$E' : E'' = m_l : m_x$$

де, E' – еквівалентна маса речовини, що розчиняють або осаджують;

E'' – еквівалентна маса розчинника або осаджувача;

m_l – маса речовини, що розчиняють або осаджують;

m_x – маса розчинника або осаджувача.

Наважку осаджувача ($m_{осадж.}$) в грамах можна визначати за формулою:

$$m_{осадж.} = \frac{1,5 \cdot m \cdot x \cdot M_{осадж.}}{y \cdot M}$$

де, 1,5 – коефіцієнт, який визначає надлишок осаджувача;

m – маса речовини, що осаджують;

$M_{осадж.}$ – молярна маса осаджувача;

M – молярна маса речовини, що осаджують;

x (у чисельнику) та y (в знаменнику) – коефіцієнти, які враховують, щоб урівняти кількість ідентичних атомів у осаджувача та в речовині, яку осаджують.

Якщо осаджувач – рідина, то об'єм її (в см^3 або мл) визначають за формулами:

$$V_{визно} = \frac{m_{осадж.} \cdot 100\%}{\rho, \text{C}\%}$$

$$V_{осадж.} = \frac{1,5 \cdot m \cdot x \cdot M_{осадж.} \cdot 100\%}{y \cdot M \cdot \rho \cdot \text{C}\%},$$

де, ρ – густина осаджувача;

$\text{C}\%$ – концентрація осаджувача.

Приклад 1. Розрахуйте масову частку карбонатів кальцію й магнію у вапняку, якщо наважка їх суміші 0,9866г. В результаті аналізу було отримано 0,3755г CaO та 0,4105г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Розв'язання:

Фактор перерахунку визначаємого CaCO_3 на гравіметричну форму CaO дорівнює:

$$F = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaO})} = \frac{100,09}{56,08} = 1,78.$$

Знаходимо масу CaCO_3 у наважці вапняку за формулою:

$$m(\text{CaCO}_3) = F \cdot m(\text{CaO}) = 1,78 \cdot 0,3755 = 0,67\text{г}.$$

Визначимо масову частку CaCO_3 в наважці:

$$w(\text{CaCO}_3) = 0,67 \cdot 100\% / 0,9866 = 67,91\%.$$

Аналогічно визначимо масову частку MgCO_3 .

Фактор перерахунку визначаємого MgCO_3 на гравіметричну форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ дорівнює:

$$F = \frac{2M(\text{MgCO}_3)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 84,03}{222,57} = 0,75.$$

Маса MgCO_3 у наважці вапняку:

$$m(\text{MgCO}_3) = F \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,75 \cdot 0,4105 = 0,31\text{г}.$$

Масова частка $MgCO_3$ в суміші карбонатів дорівнює:
 $w(MgCO_3) = 0,31 \cdot 100\% / 0,9866 = 31,42\%$.

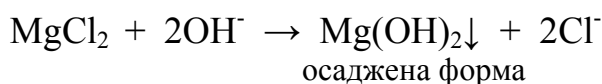
Визначення мінімальної наважки

Приклад 2. Визначте мінімальну наважку $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, яку необхідно взяти для визначення Магнію у вигляді MgO .

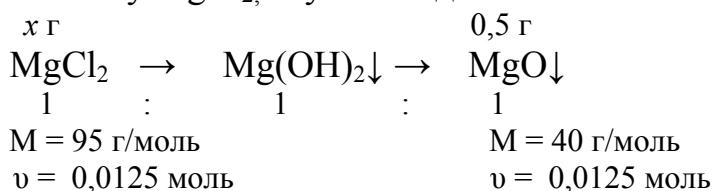
Розв'язання:

I спосіб

Складаємо рівняння, згідно яких відбувається осадження і визначення:



MgO – кристалічний осад, тому гравіметрична форма повинна важити $\approx 0,5$ г. Визначаємо масу $MgCl_2$, яку необхідно взяти:



$$\nu(MgO) = m / M = 0,5 / 40 = 0,0125 \text{ (моль)}$$

$$\nu(MgO) = \nu(MgCl_2), \text{ тому } \nu(MgCl_2) = 0,0125 \text{ (моль);}$$

$$m(MgCl_2) = M \cdot \nu = 95 \text{ г/моль} \cdot 0,0125 \text{ моль} = 1,1875 \text{ (г)}$$

Визначаємо масу мінімальної наважки $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, яку необхідно взяти:

$$\begin{array}{l} m(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O) \quad x \text{ г} \quad \text{-----} \quad 1,1875 \text{ г} \quad m(MgCl_2) \\ M(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O) \quad 277,5 \text{ г/моль} \quad \text{-----} \quad 95 \text{ г/моль} \quad M(MgCl_2) \end{array}$$

$$\begin{aligned} m(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O) &= M(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O) \cdot m(MgCl_2) / M(MgCl_2) = \\ &= 277,5 \cdot 1,1875 / 95 = 3,4700 \text{ (г)} \end{aligned}$$

II спосіб

Для проведення розрахунку мінімальної наважки $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ спочатку визначимо фактор перерахунку:

$$F(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O / MgO) = \frac{x \cdot M(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O)}{y \cdot M(MgO)} = \frac{277,5}{40} = 6,9375$$

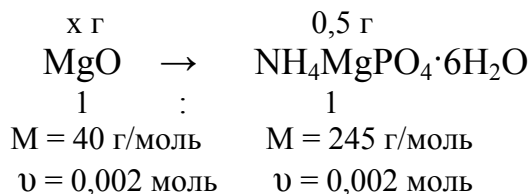
Маса наважки, враховуючи, що гравіметрична форма повинна важити $\approx 0,5$ г, буде дорівнювати:

$$m(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O) = 0,5 \cdot F = 0,5 \cdot 6,9375 = 3,4700 \text{ (г)}$$

Приклад 3. Яку наважку доломіту, що містить приблизно 20% MgO, необхідно взяти для аналізу на вміст Магнію, що осаджується у вигляді $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

Розв'язання:

I спосіб



$$\begin{aligned}
 \nu (\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= m / M = 0,5 / 245 = 0,002 \text{ (моль)}; \\
 \nu (\text{MgO}) &= \nu (\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ тому } \nu (\text{MgO}) = 0,002 \text{ (моль)}; \\
 m (\text{MgO}) &= M \cdot \nu = 40 \text{ г/моль} \cdot 0,002 \text{ моль} = 0,08 \text{ (г)}
 \end{aligned}$$

Визначаємо масу мінімальної наважки доломіту, яку необхідно взяти:

$$\begin{array}{rcl}
 m (\text{MgO}) & 0,08 \text{ г} & \text{-----} & 20 \% \\
 m_{\text{доломіту}} & x \text{ г} & \text{-----} & 100 \%
 \end{array}$$

$$m_{\text{доломіту}} = m (\text{MgO}) \cdot 100\% / C \% = 0,08 \cdot 100\% / 20\% = 0,4000 \text{ (г)}$$

II спосіб

Для розрахунку маси мінімальної наважки доломіту можна скористуватися формулою: $m_{\text{нав.доломіта}} = 0,5 \cdot F \cdot 100\% / C\%$

Визначимо фактор перерахунку:

$$F_{\text{MgO} / \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{x \cdot M(\text{MgO})}{y \cdot M(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{245} = 0,1633,$$

$$m_{\text{нав.доломіта}} = 0,5 \cdot 0,1633 \cdot 100\% / 20\% = 0,4000 \text{ (г)}.$$

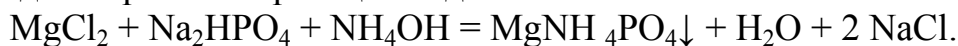
Визначення кількості розчинника та осаджувача

Розрахунок еквівалентної кількості реактиву, необхідного для осадження елемента, заснований на стехіометричних співвідношеннях реагуючих речовин відповідно до рівняння реакції. Визначивши кількість осаджувача з відомою концентрацією його розчину, розраховують об'єм осаджувача, приймаючи густину розчину за одиницю, оскільки розрахунок об'єму є наближеним. Для забезпечення повноти осадження розрахований об'єм осаджувача звичайно збільшується в 1,5 рази.

Приклад 4. Розрахуйте об'єм 0,05 М розчину Na_2HPO_4 для осадження Магнію у вигляді MgNH_4PO_4 з 100 мл 0,02 М розчини MgCl_2 з використанням надлишку осаджувача до 150%.

Розв'язання:

Складаємо рівняння реакції осадження:



Відповідно до закону еквівалентів $n_{\text{екв}}(\text{MgCl}_2) = n_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$.

$$C_{\text{екв}}(\text{MgCl}_2) = C(\text{MgCl}_2) / z = 0,02 / 0,5 = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$z(\text{MgCl}_2) = 1/2 = 0,5$$

$$C_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / z = 0,05 / 0,5 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$z(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1/2 = 0,5$$

Визначимо кількість еквівалентів MgCl_2 у розчині:

$$n_{\text{екв}}(\text{MgCl}_2) = C_{\text{екв}}(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2) = 0,04 \cdot 0,1 = 0,004 \text{ моль}.$$

Отже, $n_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,004 \text{ моль}.$

Знайдемо об'єм розчину Na_2HPO_4 , у якому міститься 0,004 моль еквівалентів цієї солі:

$$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{n_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{C_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = \frac{0,004}{0,1} = 0,04 \text{ л} = 40 \text{ мл}$$

З урахуванням необхідного надлишку осаджувача (1,5 кратний надмір) отримуємо кінцевий результат:

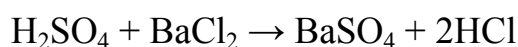
$$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 40 \cdot 1,5 = 48 \text{ мл}.$$

Можна також для розрахунку надлишку осаджувача використати формулу: $V_{\text{осаджувача}} = 1,5 \cdot m \cdot x \cdot M_{\text{осадж}} \cdot 100\% / y \cdot M \cdot \rho \cdot C\%$

Приклад 5. Визначте об'єм осаджувача – 10%-ного розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,070 \text{ г/см}^3$), необхідний для осадження BaSO_4 з наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, масою 0,5236 г.

Розв'язання:

Складаємо рівняння, згідно якого відбувається осадження:



Визначаємо об'єм осаджувача за формулою:

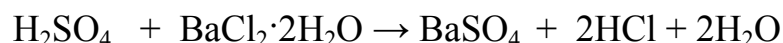
$$V_{\text{визн}} = \frac{1,5 \cdot m_{\text{нав}} \cdot x M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100\%}{y M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \rho \cdot C\%} = \frac{1,5 \cdot 0,5236 \cdot 98,08 \cdot 100\%}{244,3 \cdot 1,07 \cdot 10\%} \approx 3,0 \text{ мл}$$

Приклад 6. Визначте об'єм (мл) 2 н. розчину H_2SO_4 , який необхідно взяти для осадження Барію з наважки 0,53 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

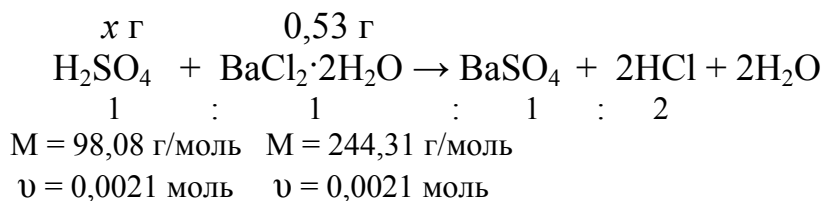
Розв'язання:

І спосіб

Складаємо рівняння, згідно якого відбувається осадження:



Визначаємо масу осаджувача H_2SO_4 за рівнянням:



$$\nu (BaCl_2 \cdot 2H_2O) = m / M = 0,53 / 244,31 = 0,0021 \text{ (моль)}$$

$$1 : 1 = \nu (H_2SO_4) : \nu (BaCl_2 \cdot 2H_2O)$$

$$\nu (H_2SO_4) = \nu (BaCl_2 \cdot 2H_2O), \text{ тому } \nu (H_2SO_4) = 0,0021 \text{ (моль);}$$

$$m (H_2SO_4) = 0,0021 \cdot 98,08 = 0,206 \text{ (г)}$$

Згідно рівняння реакції еквівалентна маса сульфатної кислоти дорівнює:

$$E (H_2SO_4) = 98,08/2 = 49,04 \text{ г/моль}$$

Кількість еквівалентів кислоти дорівнює:

$$m (H_2SO_4) / E (H_2SO_4) = 0,206 / 49,04 = 0,0042 \text{ моль-екв. } H_2SO_4$$

Складаємо пропорцію, за допомогою якої визначаємо об'єм осаджувача:

якщо 2,0 моль-екв. H_2SO_4 міститься в 1000 мл 2н. розчину кислоти, то 0,0042 екв міститься в x ($V(H_2SO_4)$) мл розчину сульфатної кислоти, тобто:

$$V(H_2SO_4) = \frac{0,0042 \cdot 1000}{2} = 2,1 \text{ мл}$$

Визначаємо об'єм осаджувача ($V H_2SO_4$) з урахуванням його надлишку в 1,5 рази: $V(H_2SO_4)_{\text{надл}} = 2,1 \cdot 1,5 = 3,25 \text{ (мл)}$

II спосіб

Визначаємо масу осаджувача за формулою:

$$m_{\text{осаджувача}} = \frac{1,5 \cdot m \cdot x \cdot M(H_2SO_4)}{y \cdot M(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} = \frac{1,5 \cdot 0,53 \cdot 98,08}{244,3} \approx 0,319 \text{ г}$$

Кількість моль-еквівалентів кислоти дорівнює:

$$m (H_2SO_4) / E (H_2SO_4) = 0,319 / 49,04 = 0,0065 \text{ моль-екв. } H_2SO_4$$

Складаємо пропорцію, за допомогою якої визначаємо об'єм осаджувача:

якщо 2,0 моль-екв. H_2SO_4 міститься в 1000 мл 2 н. розчину кислоти, то 0,0065 моль-екв. міститься в x ($V(H_2SO_4)$) мл розчину сульфатної кислоти, тобто

$$V(H_2SO_4) = \frac{0,0065 \cdot 1000}{2} = 3,25 \text{ мл}$$

Виходячи з формули: $N = m \cdot 1000 / E \cdot V$, визначаємо об'єм осаджувача:

$$V = m \cdot 1000 / E \cdot N$$

Якщо $E(H_2SO_4) = 98,08/2 = 49,04 \text{ (г/моль)}$

$$V(H_2SO_4) = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot N} = \frac{0,319 \cdot 1000}{49,04 \cdot 2} = 3,25 \text{ мл}$$

Визначення втрат осаду при його промиванні

У гравіметричному аналізі зазвичай промивають осад для видалення домішок, що знаходяться на поверхні осаду, які при наступній обробці не видаляються. Але при промиванні відбувається значна втрата осаду внаслідок його розчинності. Для того, щоб визначити втрати при промиванні, спочатку визначають за таблицею величину ДР речовини, що осаджують, а потім за ДР – концентрацію іонів у промивній рідині, яка при зіткненні з осадом перетворюється у насичений розчин. Далі знаходять кількість грамів речовини, що осаджують, у 1 л насиченого розчину, а потім в об'ємі промивної рідини, що було витрачено на все промивання.

Втрати при промиванні осаду чистою водою бувають дуже значні, їх зменшують, додаючи у промивну рідину той іон, який входить до складу осаду, але не входить до складу тієї частини сполуки, що визначають. Наприклад, при визначенні Барію у вигляді BaSO_4 до промивної води додають сульфатну кислоту.

Приклад 8. Визначте скільки грамів барій сульфату перейде у розчин при промиванні 1 г осаду BaSO_4 дистильованою водою об'ємом 200 мл, якщо $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$?



Визначаємо розчинність осаду в молях на літр:

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Позначимо розчинність BaSO_4 через x моль/л, тоді, $[\text{Ba}^{2+}] = x$ і $[\text{SO}_4^{2-}] = x$

$$x \cdot x = 1 \cdot 10^{-10}$$

Звідси $x = [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)

Визначимо розчинність BaSO_4 в грамах у 200 мл води, якщо $M(\text{BaSO}_4) = 233$ г/моль; $m = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\cdot 233$ г/моль $\cdot 0,2$ л $\approx 0,0005$ (г)

Бачимо, що втрати при промиванні осаду дистильованою водою великі і знаходяться у межах чутливості аналітичних терезів. Для зменшення втрат осад промивають промивною рідиною у присутності однойменного іону.

Приклад 9. Скільки грамів BaSO_4 перейде у розчин при промиванні осаду 200 мл промивної рідини, що містить 0,003 моль сірчаної кислоти?



Визначаємо розчинність осаду в молях на літр:

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$$

Позначимо розчинність $BaSO_4$ через x моль/л,
тоді, $[Ba^{2+}] = x$, а $[SO_4^{2-}] = x + 0,003$

$$x \cdot (x + 0,003) = 1 \cdot 10^{-10}$$

Через те, що $x \ll 0,003$, то

$$0,003 x = 1 \cdot 10^{-10}$$

$$x = [Ba^{2+}] = 1 \cdot 10^{-10} / 0,003 = 1 \cdot 10^{-10} / 3 \cdot 10^{-3} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

Визначаємо розчинність в грамах у 200 мл розчину, якщо $M(BaSO_4) = 233$ г/моль:

$$m = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot 233 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ (г)}$$

Втрати при промиванні осаду за межами чутливості терезів (порівняйте з прикладом 8).

Приклад 10. Якої концентрації повинен бути розчин калію хромату для промивання осаду аргентуму хромата ($ДР=2,4 \cdot 10^{-12}$), щоб втрати від розчинення були не більше, ніж 0,0001 г на 330 мл?

Розв'язання:

За умовою задачі на 330 мл повинно вратися не більше, ніж $1 \cdot 10^{-4}$ г, тобто на 1 л маса Ag_2CrO_4 складає:

$$m(Ag_2CrO_4) = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1000}{330} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Це відповідає концентрації $C(Ag_2CrO_4)$:

$$C(Ag_2CrO_4)_{заг} = \frac{m(Ag_2CrO_4)}{M(Ag_2CrO_4)} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{332} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Одному молю Ag_2CrO_4 відповідає два моля іонів Ag^+ , тому концентрація іонів $C(Ag^+)$ вдвічі більше, ніж $C(Ag_2CrO_4)$, тобто $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л

З виразу добутку розчинності $ДР(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$ визначимо концентрацію хромат іонів:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{ДР(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-12}}{(1,8 \cdot 10^{-6})^2} = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

Таким чином, в 1 л розчину для промивання потрібно, щоб містилося калію хромату:

$$194,2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-1} = 146 \text{ г, тобто біля } 15 \text{ г в } 100 \text{ мл}$$

Запитання, задачі, вправи

8. Сутність гравіметричного аналізу. Які є види цього аналізу?
9. Застосування гравіметричного методу аналізу.
10. Поясніть сутність гравіметричних визначень за методами виділення та відгонки.

11. Розрахунки в гравіметричному методі аналізі. Основні формули.
12. Що таке беззольні фільтри? Які вони бувають? Як їх правильно застосовувати? Що таке декантація? Для чого і як промивають осад?
13. Що таке осаджувана та гравіметрична форми осаду? Які вимоги пред'являються до них?
14. Що називається аналітичним множником або фактором перерахунку? Коли його використовують?
15. Вкажіть умови утворення та розчинення осаду, виходячи з правил добутку розчинності. Які фактори впливають на розчинність осадів? Вплив концентрації іонів Гідрогену (рН) на розчинність осаду.
16. Іонна сила розчину. Як впливає її величина на розчинність осаду? Що таке «сольовий ефект»?
17. Умови утворення кристалічних осадів та їх властивості.
18. Умови утворення аморфних осадів та їх властивості.
19. Відносне перенасичення розчину (ВІР). Як впливає величина ВІР на дисперсність осаду? Які є способи його зменшення?
20. Які процеси впливають на забруднення осадів? Правило Панета-Фаянса-Хана. Поясніть на конкретних прикладах.
21. Види співосадження: адсорбція, оклюзія, ізоморфізм. Як на протікання оклюзії впливає порядок змішування розчинів осаджувача та осаджувачої речовини?
22. Які є способи зменшення співосадження? Що таке переосадження і як його проводять?
23. Визначте аналітичний множник для визначення 1) Cu і CuFeS_2 у вигляді: CuO та Cu_2S ; 2) P , P_2O_5 за $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та 3) Mg за $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
24. Для визначення Арсену його можна осадити у вигляді As_2S_3 , окиснити в ньому Сульфур до іона SO_4^{2-} , осадити даний іон сіллю Барію та зважити у вигляді BaSO_4 . Чому дорівнює аналітичний множник?
25. Визначте мінімальну наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти для аналізу на вміст Купруму у вигляді CuO , якщо маса гравіметричної форми дорівнює 0,5 г?
26. Яку наважку кам'яного вугілля, що містить біля 4% Сульфур, необхідно взяти для аналізу на вміст S , якщо її визначають у вигляді BaSO_4 ?
27. Визначте кількість моль води в кристалогідраті алюміній хлориду за методом гравіметричного аналізу, якщо його наважка має масу 0,7244 г, а одержано алюміній оксиду 0,1528 г
28. Чи однакові наважки $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необхідно взяти для аналізу на вміст Кальцію у вигляді CaO і Хлора у вигляді AgCl ?
29. Які наважки сплава, що містить біля 72% Ауруму, 22% Аргентуму і 6% Купруму, необхідно взяти для аналізу на всі компоненти, якщо Ag визначають у вигляді AgCl , Cu - у вигляді CuO , а Au виділяється у чистому вигляді?
30. Який об'єм розчину аміаку ($\rho = 0,958$) необхідно взяти, щоб розчинити 0,3 г CuO ?

31. Визначте масу наважки лікарського препарату, в якому міститься 0,2 % феруму, щоб в результаті гравіметричного методу аналізу утворилося 0,1 г ферум (III) оксиду.
32. Скільки грамів алюміній гідроксиду перейде в розчин під час промивання 0,1 г осаду водою об'ємом 250 мл? ($D_p = 4,7 \cdot 10^{-18}$) Втрати вказати у відсотках.
33. При якому значенні рН відбудеться кількісне виділення $\text{Ca}(\text{OH})_2$, якщо $D_p = 2,5 \cdot 10^{-2}$?
34. Який об'єм 10%-вого розчину H_2SO_4 необхідно взяти, щоб розчинити 0,2 г заліза, в якому 10% нерозчинних домішок.
35. Який об'єм 4 н H_2SO_4 з 100%-вим надлишком необхідно взяти, щоб розчинити 0,1 г магнію карбонату, що містить 90% MgCO_3 ?
36. Розчин містить 50 г HCl в 1 л. Який об'єм його необхідно взяти, щоб розчинити 2 г негашеного вапна, що містить 5% вологи і 20% нерозчинних домішок?
37. Скільки грамів осаду CaSO_4 перейде у розчин, якщо його промиють 100 мл дистильованої води? $D_p_{\text{CaSO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}$
38. В скільки разів розчинність BaSO_4 у дистильованій воді більша, ніж у промивній рідині, яку приготували із 200 мл води і однієї краплі концентрованої сульфатної кислоти (об'єм краплі – близько 0,04 мл)
39. Скільки грамів BaSO_4 перейде у розчин при промиванні осаду 150 мл промивної рідини, що містить 0,002 моль сульфатної кислоти?
40. Визначте втрати (%) при промиванні 1,5 г осаду BaSO_4 : а) 250 мл дистильованої води, б) 250 мл 0,01 М розчином сульфатної кислоти.
41. Визначте втрати (%) на розчинність при промиванні 0,5 г осаду CaC_2O_4 : а) 200 мл дистильованої води, б) 200 мл 0,01 М розчином щавлевої кислоти.
42. Скільки мілілітрів 1М H_2SO_4 необхідно додати до 1 л води, щоб при промиванні 0,1 г осаду BaSO_4 250 мл промивної рідини, втрати на розчинність склали не більше 0,01%?
43. При аналізі суміші солей хрому взяли наважку масою 0,3026 г. Після відповідної обробки був отриманий осад, вагова форма якого BaCrO_4 мала масу 0,2216 г. Визначте масову частку хрому в аналізованому зразку.

Тестові завдання для контролю знань з теми:

Гравіметричний (ваговий) аналіз

1. Вкажіть найбільш ефективний спосіб очищення осаду від домішок:
 - А. Переосадження
 - В. Перемішування з охолодженням
 - С. Осадження з гарячих розчинів
 - Д. Повільне осадження
 - Е. Прожарювання

2. Вкажіть устаткування, у якому зберігають доведені до постійної маси тиглі, бюкси, речовини:

- A. Ексикатор
- B. Сушильна шафа
- C. Муфельна піч
- D. Витяжна шафа
- E. Хімічна склянка

3. На аналітичних вагах масу легкої аналізованої речовини зважують:

- A. У бюксі
- B. У хімічній склянці
- C. На фільтрувальному папері синя стрічка
- D. На фільтрувальному папері біла стрічка
- E. На скляному фільтрі

4. Вкажіть який реагент-осаджувач доцільно використовувати при гравіметричному визначенні солей кальцію:

- A. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
- B. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- C. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- D. Na_2CO_3
- E. K_2CO_3

5. Для гравіметричного визначення сульфатів-іонів у якості осаджувача використовують розчин:

- A. Барій хлориду
- B. Магній хлориду
- C. Цинк хлориду
- D. Аргентум нітрату
- E. Ферум (II) хлориду

6. Для визначення масової частки алюмінію в лікарському препараті застосували гравіметричний метод. У якості осаджувача використовували розчин аміаку. Гравіметричною формою в цьому випадку є:

- A. Амоній нітрат
- B. Алюміній гідроксид
- C. Амоній хлорид
- D. Алюміній оксид
- E. Алюміній карбонат

7. Гравіметричне визначення вологи у фармацевтичних препаратах виконують методом :

- A. Виділення
- B. Непрямого відгону

- C. Осадження
- D. Прямого відгону
- E. Виділення й непрямого відгону

8. Гравіметричне визначення карбонат-іонів у забрудненому препараті CaCO_3 проводять:

- A. Методом осадження.
- B. Методом прямого відгону
- C. Методом виділення.
- D. Методом непрямого відгону
- E. Методами виділення й непрямого відгону

9. Для гравіметричного визначення сульфат-іонів у якості осаджувача використовують розчин:

- A. Цинк хлориду
- B. Магній хлориду
- C. Барій хлориду
- D. Аргентум нітрату
- E. Ферум (II) хлориду

10. Вкажіть умови, необхідні для утворення кристалічних осадів:

- A. Швидке осадження з гарячих концентрованих розчинів
- B. Швидке осадження з гарячих розведених розчинів
- C. Повільне осадження з холодних розведених розчинів
- D. Повільне осадження з гарячих розведених розчинів
- E. Повільне осадження з холодних концентрованих розчинів

11. Вкажіть умови необхідні для утворення аморфних осадів?

- A. Повільне осадження з холодних концентрованих розчинів
- B. Повільне осадження з гарячих концентрованих розчинів
- C. Швидке осадження з гарячих концентрованих розчинів
- D. Швидке осадження з холодних концентрованих розчинів
- E. Швидке осадження з гарячих розведених розчинів

12. Для визначення масової частки Кальцію в лікарському препараті застосували гравіметричний метод осадження. В якості осаджувача використовували розчин амоній оксалату. Гравіметричною формою в цьому випадку є:

- A. Кальцій гідроксид
- B. Кальцій оксалат безводний
- C. Кальцій оксалат моноводний
- D. Кальцій карбонат
- E. Кальцій оксид

13. Вкажіть, який реагент-осаджувач доцільно використовувати при гравіметричному визначенні солей Кальцію:

- A. K_2CO_3
- B. $K_2C_2O_4$
- C. $Na_2C_2O_4$
- D. Na_2CO_3
- E. $(NH_4)_2C_2O_4$

14. Вкажіть, яким вимогам повинна відповідати гравіметрична форма:

- A. Бути хімічно стійкою
- B. Добуток розчинності перевищує 10^{-8}
- C. Вміст досліджуваного компонента якомога менший
- D. Осад аморфним
- E. Склад точно відповідає її хімічній формулі

15. Вкажіть, яким вимогам повинна відповідати осаждена форма:

- A. Бути хімічно нестійкою
- B. Добуток розчинності дорівнює 10^{-8} або менше
- C. Кількісно переходить в гравіметричну форму
- D. Хімічний склад осаду не точно відповідає його хімічній формулі

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) АНАЛІЗ

Титриметричні методи аналізу, їх класифікація за типом хімічних реакцій та за способом титрування. Точка еквівалентності Техніка та точність аналізу. Розрахунки в титриметричних методах аналізу.

Основні положення

Титриметричний аналіз заснований на точному вимірі об'єму розчину реагенту точно відомої концентрації, необхідного для взаємодії з компонентом у розчині. Вміст цього компонента знаходять за кількістю витраченого на реакцію з ним реагенту. Розчин з точно відомою концентрацією реагенту (титрант, розчин В – стандартний або робочий) поступово додають до розчину (розчин А – розчин, яким титрують) речовини, вимірюючи об'єм титранта що вводиться.

В усіх методах титриметричного аналізу використовують два типи розчинів: розчини первинних стандартів (з виготовленим титром) та розчини вторинних стандартів (з встановленим титром). Точні об'єми розчинів в титриметричному аналізі визначають за допомогою вимірювального посуду – мірних колб, піпеток та бюреток.

Титрування – процес поступового контрольованого додавання розчину реагенту – титранта – до аналізованого розчину до досягнення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності (TE) – момент титрування, коли кількості еквівалентів реагуючих речовин рівні.

Встановлення *точки еквівалентності* може бути зафіксовано візуально із введенням індикатора або без нього, а також інструментально.

За способом проведення титрування розрізняють методи:

- *прямого* титрування, коли розчин титрують стандартним розчином титранта;
- *зворотнього* титрування (титрування *залишка*), заснованого на титруванні надлишку розчину реагенту після закінчення реакції його з речовиною;
- *заміщення* або титрування *замісника*, або *замісникове* титрування, заснованого на титруванні розчину речовини, що утворилася при реакції речовини з реагентом.

При проведенні паралельних титрувань можливі два варіанти:

- титрування рівних порцій розчину – аліквот, що відбираються піпеткою з мірної колби певного об'єму, у якій розчинена наважка аналізованої речовини – *метод піпетування*;
- титрування розчинів, отриманих при розчиненні наважок аналізованої речовини в невеликих об'ємах розчинника – *метод окремих наважок*.

Залежно від типу застосовуваної реакції розрізняють методи кислотно-основного, окисно-відновного, осаджувального, комплексметричного титрування.

Способи вираження концентрації розчинів

Концентрація – величина, що виражає відносний вміст даного компонента в розчині.

Масова частка (w) розчиненої речовини (B) показує, яку частину від даної маси розчину m_p становить маса розчиненої речовини $m(B)$:

$$w = m(B) / m_p,$$

виражається в частках одиниці або у відсотках. У кількісному аналізі $w(B)$, що виражається у відсотках, характеризує вміст компонента у твердій речовині або в розчині:

$$w \% = m(B) / m_p \cdot 100\%$$

Молярна концентрація $C(B)$ або *молярність* розчину ($C_M(B)$) – відношення кількості моль розчиненої речовини $\nu(B)$ до об'єму V_p його розчину, розмірність *моль/л*

$$C(B) = \nu(B) / V_p = m(B) / (M(B) \cdot V_p),$$

де, $M(B)$ – молярна маса розчиненої речовини, *г/моль*;

$C(B)$ показує кількість моль речовини B у одиниці об'єму.

Чисельні значення $C(B)$ можуть бути виражені в *моль/л* або в *ммоль/мл*, які між собою рівні.

Нормальна концентрація $C_{ек}(B)$ або *нормальність* $N(B)$ розчину з *молярною концентрацією еквівалентів* речовини B називається відношення кількості моль еквівалентів розчиненої речовини $n_{ек}(B)$ до об'єму V_p його розчину, розмірність *моль-екв/л*

$$C_{ек}(B) = n_{ек}(B) / V_p = m(B) / (M_{ек}(B) \cdot V_p)$$

де, $n_{ек}(B)$ кількість еквівалентів речовини В, моль-екв.;

$M_{ек}(B)$ або $E(B)$ – молярна маса еквівалентів речовини В, г/моль-екв.

Зв'язок між $C(B)$ і $C_{ек}(B)$: $C(B) = C_{ек}(B) \cdot z$, де z – фактор еквівалентності
Наприклад. $1M H_2SO_4 = 2 н. H_2SO_4$, тобто $z = 1/2$

Робочий розчин або титрант – це розчин речовини з точно відомою концентрацією, який взаємодіє з речовиною, концентрацію якої визначають. Робоча речовина (В) – речовина, з якої приготований робочий розчин.

Титр за робочою речовиною або просто титр $T(B)$ – відношення маси $m(B)$ розчиненої речовини В до об'єму його розчину V_p , розмірність г/мл

$$T(B) = m(B) / V_p$$

$$T(B) = C_{ек}(B) \cdot M_{ек}(B) / 1000, \text{ або } T = \frac{N \cdot E}{1000}$$

Титр розчину $T(B)$ зв'язаний з його молярністю співвідношенням:

$$T(B) = \frac{M \cdot C_M}{1000},$$

де, M – молярна маса розчиненої речовини

C_M – молярна концентрація розчину.

Титр робочого розчину В за досліджуваною речовиною А – $T(B/A)$ – це відношення маси $m(A)$ досліджуваної речовини А до еквівалентного об'єму V_p робочого розчину речовини В – титранта, розмірність г/мл

$$T(B/A) = m(A) / V_p = C_{ек}(B) \cdot M_{ек}(A) / 1000$$

$T(B/A)$ – показує, яка маса визначаємої речовини А реагує з 1 мл робочого розчину речовини В – титранта.

Масу $m(A)$ досліджуваної речовини А розраховують за об'ємом розчину речовини В - титранта, який був використаний на титрування

а) за $T(B/A)$

$$m(A) = T(B/A) \cdot V_p(B)$$

б) за $T(B)$

$$m(A) = T(B) \cdot M_{ек}(A) / M_{ек}(B)$$

Наприклад, титр розчину хлороводневої кислоти за натрій гідроксидом $T_{(HCl/NaOH)} = 0,002453$ г/мл показує, що 0,002453 г натрій гідроксида реагує з 1 мл розчину хлороводневої кислоти.

Приклад 1. Визначте об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 9,3 % і густиною 1,05 г/мл, необхідний для приготування 40 мл 0,35 н розчину.

Розв'язання: 1) Маса сульфатної кислоти в 40 мл 0,35 н розчину:

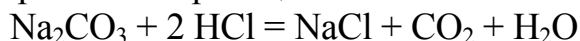
$$m(H_2SO_4) = C_{ек}(H_2SO_4) \cdot M_{ек}(H_2SO_4) \cdot V_p = 0,35 \cdot 98 / (2 \cdot 0,04) = 0,686 \text{ г.}$$

2) Об'єм 9,3 % розчину сульфатної кислоти, у якому міститься 0,686 г H_2SO_4

$$V_p(H_2SO_4) = 0,686 \cdot 100 / (9,3 \cdot 1,05) = 7,02 \text{ мл}$$

Приклад 2. Розчин натрію карбонату титрують розчином хлороводневої кислоти з титром 0,00365 г/мл. Визначте титр кислоти за натрію карбонатом.

Розв'язання: За рівнянням реакції:



фактор еквівалентності $z(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ і

$$M_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot z = 106 \cdot 1/2 = 53 \text{ г/моль}$$

Молярна концентрація кислоти

$$C(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot 1000 / M(\text{HCl}) = 0,00365 \cdot 1000 / 36,5 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Титр соляної кислоти за натрію карбонатом

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_{\text{ек}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000 = 0,1 \cdot 53 / 1000 = 0,0053 \text{ г/мл}$$

Приклад 3. Розрахувати, скільки грамів сульфатної кислоти міститься в 500 мл розчину, якщо на титрування 25 мл його витрачено 27,15 мл розчину NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,004316$ г/мл).

Розв'язання: Знаходимо масу натрію гідроксиду:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V}; \quad m_{\text{NaOH}} = T_{\text{NaOH}} \cdot V = 0,004316 \cdot 27,15 = 0,1171 \text{ г}$$

Знаходимо кількість моль еквівалентів NaOH:

$$n_{\text{ек}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{E_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1171}{40} = 0,00293 \text{ моль} \cdot \text{екв}$$

Еквівалентна маса лугу знаходиться як частка при діленні молекулярної маси на кислотність. Для NaOH кислотність дорівнює одиниці, тому $E=M=40$ г/моль-екв. Так як речовини реагують в еквівалентній кількості, то стільки ж еквівалентів і сульфатної кислоти прореагувало. Маса кислоти дорівнює:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{ек}} \cdot E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,00293 \cdot 49 = 0,1434 \text{ г}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1434}{25} = 0,005740 \text{ г/мл}$$

В 500 мл розчину H_2SO_4 буде $0,005740 \cdot 500 = 2,87$ г сульфатної кислоти.

В точці еквівалентності (ТЕ) кількість еквівалентів досліджуваної речовини А дорівнює кількості еквівалентів титранта В:

$$n_{\text{ек}}(A) = n_{\text{ек}}(B)$$

Вимірний об'єм $V(A)$, мл розчину речовини А містить $C_{\text{ек}}(A) \cdot V(A)$ ммоль еквівалентів речовини А. Тобто,

$$n_{\text{ек}}(A) = C_{\text{ек}}(A) \cdot V(A) \text{ або } n_{\text{ек}}(A) = N(A) \cdot V(A)$$

Якщо при титруванні витратили $V(B)$ мл робочого розчину (титранта) з нормальністю $C_{\text{ек}}(B)$, то кількість витрачених ммоль еквівалентів титранта дорівнює:

$$C_{\text{ек}}(B) \cdot V(B) = n_{\text{ек}}(B)$$

В точці еквівалентності (ТЕ)

$$C_{\text{ек}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{ек}}(B) \cdot V(B)$$

Найбільш раціональний спосіб розрахунку результатів аналізу – визначення кількості еквівалентів речовини $n_{ек}(A)$, пов'язаного з масою речовини формулою:

$$m(A) = n_{ек}(A) \cdot M_{ек}(A)$$

В методі *окремих наважок* кількість еквівалентів титранта множать на молярну масу еквівалентів речовини

$$m(A) = C_{ек}(B) \cdot V(B) \cdot M_{ек}(A) / 1000$$

В методі *піпетування* маса речовини

$$m(A) = C_{ек}(B) \cdot V(B) \cdot M_{ек}(A) \cdot V_K / (V_{ал}(A) \cdot 1000),$$

$$\text{або } m_A = \frac{N(B) \cdot V(B) \cdot E_{ек(A)} \cdot V_{колби}}{V_{ал(A)} \cdot 1000}$$

де, $C_{ек}(B)$ або $N(B)$ – нормальність розчину титранта, моль-екв/л;

$V(B)$ – об'єм розчину титранта, мл;

$M_{ек}(A)$ або $E_{ек}(A)$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

V_K – об'єм мірної колби, в якій розчинена наважка, мл;

$V_{ал(A)}$ – об'єм аліквотної частини розчину речовини, мл.

Масова частка досліджуваної речовини А у відсотках

$$w(A)\% = m(A) / m_{нав.} \cdot 100\%$$

де, $m_{нав.}$ – маса наважки проби речовини, г.

Приклад 4. Розрахуйте масу натрію хлориду в пробі, якщо на її титрування витрачено 19,56 мл робочого розчину аргентуму нітрату з $T_{(AgNO_3/NaCl)} = 0,00568$ г/мл. Визначте концентрацію титранта.

Розв'язання: $T_{(AgNO_3/NaCl)}$ означає, що 0,00568 г натрію хлориду реагує з 1 мл розчину аргентуму нітрату, а маса натрію хлориду, що прореагував з 19,56 мл розчину аргентуму нітрату дорівнює:

$$m(NaCl) = T_{(AgNO_3/NaCl)} \cdot V_p = 0,00568 \cdot 19,56 = 0,1112 \text{ г.}$$

Концентрація титранта

$$C(AgNO_3) = T_{(AgNO_3/NaCl)} \cdot 1000 / M(NaCl) = 0,00568 \cdot 1000 / 58,5 = 0,0972 \text{ моль/л.}$$

Приклад 5. Розрахувати кількість натрію гідроксиду, яка міститься в розчині, якщо на титрування його витратили 24,35 мл 0,1020 н. розчину H_2SO_4 .

Розв'язання: Знаходимо кількість моль еквівалентів H_2SO_4 :

$$n_{ек}(H_2SO_4) = \frac{N \cdot V}{1000} = \frac{0,1020 \cdot 24,35}{1000} = 0,00248 \text{ моль} \cdot \text{екв}$$

За законом еквівалентів: $n_{ек} H_2SO_4 = n_{ек} NaOH$

Розраховуємо масу натрій гідроксиду в розчині:

$$m_{NaOH} = n \cdot E = 0,002483 \cdot 40,01 = 0,09934 \text{ г.}$$

Приклад 6. Розрахувати масу KOH, яка знаходиться в 250,0 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл його витрачається 21,35 мл 0,05316 н. розчину сульфатної кислоти.

Розв'язання: Добуток $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ дає кількість міліеквівалентів сульфатної кислоти, яка реагує з KOH в об'ємі 25,0 мл. В цьому об'ємі міститься стільки ж міліеквівалентів KOH. Якщо їх помножити на масу еквівалента, то отримаємо масу луку в цьому об'ємі.

$$m_{\text{KOH}} = N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot E_{\text{KOH}} \quad (\text{мг})$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot E_{\text{KOH}}}{1000} \quad (\text{г})$$

В об'ємі 250 мл маса KOH буде в $\frac{250}{25}$ разів більше, тобто з урахуванням розбавлення маса луку в колбі дорівнює:

$$m_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot E_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{колба}}}{V_a \cdot 1000}$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{21,35 \cdot 0,05316 \cdot 56,1 \cdot 250}{1000 \cdot 25} = 0,6367 \text{ г}$$

Приклад 7. На титрування розчину, отриманого при розчиненні технічного зразка бури масою 0,2298 г, витратили 10,60 мл 0,1060 н. розчину кислоти хлороводневої. Визначте масову частку у відсотках натрію тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ у зразку бури.

Розв'язання:

1) На титрування витрачена кількість моль кислоти

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1060 \cdot 10,60 = 1,124 \text{ ммоль} = 0,001124 \text{ моль}$$

2) За правилом еквівалентності кількість еквівалентів відтитрованої бури дорівнює кількості еквівалентів кислоти, витраченої на титрування,

$$n_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = n_{\text{ек}}(\text{HCl})$$

3) маса бури в зразку:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = n_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{ек}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 0,001124 \cdot 190,69 = 0,2143 \text{ г}$$

4) масова частка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ у зразку

$$w(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}), \% = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \cdot 100\%}{m(\text{нав.})} =$$

$$= \frac{0,2143 \cdot 100\%}{0,2298} = 93,24 \%$$

Можна розв'язати цю задачу, використовуючи формулу:

$$m_A = \frac{N(B) \cdot V(B) \cdot E_{\text{ек(A)}} \cdot 100\%}{m(\text{нав.})} =$$

$$= \frac{0,1060 \cdot 10,60 \cdot 190,69 \cdot 100\%}{0,2298} = 93,24 \%$$

Приклад 8. Визначте масу барію гідроксида, якщо після розчинення його в мірній колбі ємністю 250 мл і розведення водою до мітки на титрування 20,00 мл отриманого розчину витрачено 22,40 мл 0,09884 н. розчину кислоти хлороводневої.

Розв'язання: 1) Нормальність отриманого розчину барій гідроксиду:

$$C_{екBa(OH)_2} = C(HCl) \cdot V(HCl) / V(Ba(OH)_2) = 0,09884 \cdot 22,40 / 20,00 = 0,1108 \text{ моль-екв/л}$$

2) Маса барій гідроксиду в об'ємі мірної колби:

$$m(Ba(OH)_2) = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M_{ек}(Ba(OH)_2) \cdot V_{колби} / (V_{ал} \cdot 1000) = \\ = 0,09884 \cdot 22,40 \cdot 85,66 \cdot 250 / (20 \cdot 1000) = 2,3730 \text{ г}$$

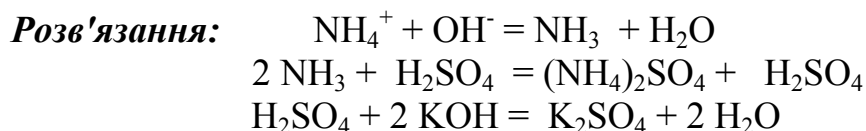
При зворотному титруванні кількість міліеквівалентів речовини ($n_{екA}$) – дорівнює різниці між взятим для реакції кількістю міліеквівалентів – $n_{екD}$ стандартного розчину речовини D, що додається в надлишку до розчину речовини A, і кількістю міліеквівалентів стандартного розчину ($n_{екB}$), витраченого на реакцію з надлишком речовини D, що залишилися після його реакції з речовиною A:

$$n_{ек}(A) = n_{ек}(D) - n_{ек}(B)$$

Маса досліджуваної речовини $m(A)$ дорівнює:

$$m(A) = [C_{ек}(D) \cdot V(D) - C_{ек}(B) \cdot V(B)] \cdot M_{ек}(A) / 1000$$

Приклад 9. Розчин амоній сульфату обробили при нагріванні натрію гідроксидом в приладі для відгонки аміаку, що був поглинений 50,00 мл 0,2 н. розчину сульфатної кислоти. Надлишок кислоти відтитрували 22,50 мл 0,25 М розчину калію гідроксиду. Визначте масу амонію сульфату в розчині.



1) Кількість міліеквівалентів амонію сульфату

$$n_{ек}(NH_4)SO_4 = n_{ек}(H_2SO_4) - n_{ек}(KOH) = C_{ек}(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) - C_{ек}(KOH) \cdot V(KOH) = \\ = 0,2000 \cdot 50,00 - 0,2500 \cdot 22,50 = 4,375 \text{ ммоль-екв.}$$

2) Маса амонію сульфату дорівнює:

$$m((NH_4)_2SO_4) = n_{ек}((NH_4)_2SO_4) \cdot M_{ек}((NH_4)_2SO_4) = 4,375 \cdot 132 / 2 = 288,8 \text{ мг} = 0,2888 \text{ г}$$

Приклад 10. Розрахувати масову частку натрій карбонату у зразку технічної соди, якщо наважка зразку 2,0543 г розчинена в 200,0 мл і на титрування 20,0 мл цього розчину витратили 15,05 мл 0,2 н. розчину HCl.

Розв'язання: Знаходимо масу Na_2CO_3 в технічному зразку:

$$m Na_2CO_3 = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot E_{Na_2CO_3} \cdot V_{заг}}{1000 \cdot V_a}$$

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{2} = \frac{105,98}{2} = 52,99 \text{ г/моль-екв}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{15,05 \cdot 0,2 \cdot 52,99 \cdot 200}{1000 \cdot 20} = 1,59 \text{ г}$$

$$w, \% = \frac{1,59 \cdot 100\%}{2,0543} = 77,64\%$$

Приклад 11. Яку наважку вапняку, в якому міститься 90% CaO та 10% індиферентних домішок, необхідно взяти для аналізу, щоб на її нейтралізацію витратити 20 мл розчину соляної кислоти з титром за CaO 0,0091 г/мл.

Розв'язання: Титр розчину HCl за CaO показує зі скількома грамами CaO реагує 1 мл розчину HCl. Знаходимо масу CaO:

$$m_{\text{CaO}} = T_{\text{HCl/CaO}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,0091 \cdot 20 = 0,182 \text{ г}$$

Тоді наважку вапняку визначаємо так:

$$m_{\text{нав}} = \frac{0,182 \cdot 100}{90} = 0,2 \text{ г}$$

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ)

Основні положення кислотно-основного титрування. Сучасні уявлення про кислоти та основи. Теорія Бренстеда. Визначення рН в водних розчинах різних електролітів. Криві титрування сильних кислот сильними основами (і навпаки); слабких основ сильними кислотами (і навпаки). Індикатори. Теорія індикаторів. Інтервал рН зміни забарвлення індикаторів. Вибір індикаторів при титруванні кислотами та основами. Похибка титрування.

Кислотно-основне титрування в неводних середовищах. Класифікація неводних розчинників, правила їх вибору при кислотно-основному титруванні. Стандартні розчини для титрування в неводних середовищах

Цей метод базується на реакції, яка відбувається між іонами H^+ та OH^- з утворенням води. Його застосовують для кількісного визначення кислот (ацидиметрія), основ (алкаліметрія) та солей, що мають кислу або лужну реакцію розчину. В якості титрантів використовують розчини сильних кислот (HCl, H_2SO_4) та лугів (NaOH, KOH).

Визначення молярних мас еквівалентів у методі кислотно-основного титрування

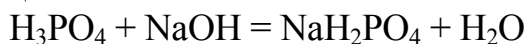
Молярна маса еквівалентів речовини В – $M_{\text{ек}}(\text{В})$ – маса одного моля еквівалентів речовини В, рівна добутку молярної маси речовини В на його фактор еквівалентності $z(\text{В})$:

$$M_{\text{ек}}(\text{В}) = M(\text{В}) \cdot z(\text{В})$$

Фактор еквівалентності речовини $B - z(B)$ – число, що показує яка частка реальної частки речовини B еквівалентна одному іону Гідрогену в даній реакції.

Для визначення молярної маси еквівалентів сполуки, що приймає участь у кислотно-основній реакції, розраховують, яка маса даної речовини відповідає одному молу атомів Гідрогену.

Наприклад, у реакції:



фактор еквівалентності H_3PO_4 дорівнює 1, тому що одному молу атомів Гідрогену відповідає один моль фосфатної кислоти.

$$M_{ек}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \cdot 1 = 98 \text{ г/моль}$$



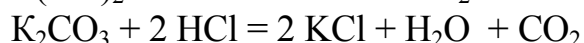
фактор еквівалентності кислоти $z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$, тому що два атоми Гідрогену кислоти заміщуються на два атоми Натрію

$$M_{ек}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Фактор еквівалентності NaOH в обох реакціях дорівнює 1, тому що з іоном Гідрогену реагує одна гідроксогрупа.

$$z(\text{NaOH}) = 1, \quad z(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1/2$$

В реакціях:



$$z(\text{Ca}(\text{OH})_2) = z(\text{HCl}) = z(\text{CaOHCl}) = z(\text{KCl}) = 1,$$

$$z(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$$

Криві титрування. Визначення рН при титруванні

Криві титрування – графічне зображення залежності параметра системи, пов'язаного з концентрацією титруємої речовини або титранта, від об'єму титранта або частки відтитрованості.

Частка відтитрованості f – відношення кількості доданого титранта (n_T) до вихідної кількості титруємої речовини (n_0):

$$f = n_T / n_0 = (C_T \cdot V_T) / (C_0 \cdot V_0)$$

де, C_0 і C_T – нормальні концентрації, моль-екв/л, титруємої речовини та титранта відповідно;

V_0 – вихідний об'єм титруємої речовини, мл;

V_T – доданий об'єм титранта. мл.

При $C_0 = C_m$, $f = V_m / V_0$

Оскільки $C_0 \cdot V_0 = C_T \cdot V_{TE}$, то $f = V_T / V_{TE}$

Частку відтитрованості f виражають в одиницях або у відсотках.

До початку титрування $f = 0$, до точки еквівалентності (ТЕ) $f < 1$ ($f < 100\%$), після ТЕ $f > 1$ ($f > 100\%$), у ТЕ $f = 1$ (100%).

У процесі кислотно-основного титрування водних розчинів змінюється концентрація іонів Гідрогену, тобто водневий показник рН розчину:

$$pH = - \lg[H^+]$$

Визначення рН розчину в різні моменти титрування необхідно для вибору індикатора й для визначення помилок титрування через розбіжність моменту зміни забарвлення індикатора із точкою еквівалентності.

При титруванні сильної кислоти сильною основою (лугом) реакція зводиться до взаємодії: $H^+ + OH^- = H_2O$

До початку титрування концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації кислоти, тобто $[H^+] = C_K$

$$pH = - \lg C_K$$

До точки еквівалентності концентрація іонів Гідрогену дорівнює концентрації кислоти, що залишилася в розчині, розраховують за формулою:

$$[H^+] = C_K (1 - f)$$

З урахуванням зміни об'єму розчину в процесі титрування

$$[H^+] = \frac{C_K \cdot (1 - f) \cdot V_K}{V_K + V_L}$$

де, $[H^+]$ – молярна концентрація іонів Гідрогену в розчині кислоти, що залишилася, моль/л;

C_K – концентрація кислоти, моль/л;

f – частка відтитрованості, що розраховується за формулою:

$$f = C_L \cdot V_L / C_K \cdot V_K$$

де, V_L – об'єм розчину лугу, доданого до кислоти в цей момент титрування, мл;

V_K – вихідний об'єм розчину кислоти, мл;

C_L – концентрація лугу, моль/л.

При рівних концентраціях кислоти (C_K) і лугу (C_L) частка відтитрованості розраховують за формулою:

$$f = V_L / V_K = V_L / V_{TE}$$

$$pH = - \lg[H^+]$$

В точці еквівалентності (ТЕ) кількість молей еквівалентів кислоти ($n_{ек}$) і лугу (n_L) рівні, тому

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

і рН розчину визначається тільки константою реакції титрування та дорівнює:

$$pH = - 1/2 pJ_{H_2O} = - 1/2 \cdot \lg 10^{-14} = 7$$

де, J_{H_2O} – іонний добуток води.

Після точки еквівалентності $n_K < n_L$, у розчині надлишок лугу, концентрація іонів водню розраховується по формулі

$$[H^+] = \frac{K_w}{C_L \cdot (f - 1)}$$

де, C_L – нормальність лугу, моль-екв/л

або з урахуванням зміни об'єму в процесі титрування

$$[H^+] = \frac{K_W}{C_L \cdot (f - 1)} \frac{V_K}{(V_K + V_L)}$$

Різка зміна рН поблизу точки еквівалентності (ТЕ) називається *стрибком титрування*. Величина стрибка титрування визначає точність титрування; чим більше стрибок, тим вона вища. При титруванні сильних кислот сильними лугами величина стрибка залежить від їхніх концентрацій. В таблиці 2.1 наведені значення рН під час титрування розчинів хлороводневої кислоти лугом різної концентрації.

Таблиця 2.1 Зміна рН при титруванні 100 мл 1М, 0,1М, 0,01М розчинів НСІ розчинами 1 М, 0,1 М, 0,01 М NaOH відповідно

Добавлено NaOH, (мл)	рН		
	1 М НСІ	0,1 М НСІ	0,01 М НСІ
0	0	1,0	2,0
90	1,3	2,3	3,3
98	2,0	3,0	4,0
99	2,3	3,3	4,3
99,9	3,3	4,3	5,3
100 ТЕ	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
101	11,7	10,7	9,7
102	12,0	11,0	10,0
110	12,7	11,7	10,7

Завдання: За даними таблиці 2.1 побудуйте криві титрування

З даних таблиці 2.1 та кривих титрування видно що, при титруванні 1М розчинів стрибок титрування лежить у межах від 3 до 11, тобто величина стрибка складає 8 одиниць рН, при титруванні 0,1 М розчинів він складає 6 одиниць рН (від 4 до 10) і при титруванні 0,01 М розчинів стрибок титрування складає тільки 4 одиниці рН.

Характерні риси кривої титрування сильної кислоти сильним лугом (і навпаки)

1. Точка еквівалентності (ТЕ) збігається з точкою нейтральності (лежить при рН 7).
2. Гілки кривої симетричні.
3. У початковій стадії титрування рН розчину незначно змінюється (гілки кривої майже рівнобіжні осі абсцис), помітна зміна рН спостерігається при додаванні останніх 10 мл лугу (чи кислоти при титруванні лугу). Різка зміна рН спостерігається поблизу точки еквівалентності (у межах $\pm 0,1\%$).

Стрибок залежить також від температури, тому що зі зміною температури змінюється ступінь іонізації води: так при 25°C $K_{H_2O} = 1,14 \cdot 10^{-14}$, а

при 100°C $K_{H_2O} = 49 \cdot 10^{-14}$, тобто титрувати сильну кислоту сильним лугом при 100°C то ТЕ буде лежати при рН 6 і з підвищенням температури величина стрибка рН зменшується.

Приклад 1. Визначте рН розчину, якщо до 50,00 мл 0,1М розчину хлороводневої кислоти додано: а) 25,00 мл, б) 52,08 мл, в) 53 мл 0,096 М розчину калію гідроксида.

Розв'язання:

а) Частка відтитрованості $f = C_L \cdot V_L / C_K \cdot V_K = 0,096 \cdot 25 / 0,1 \cdot 50 = 0,48 < 1$, отже, концентрацію іонів водню до ТЕ розраховуємо за формулою:

$$[H^+] = 0,1(1 - 0,48)50 / (50 + 25) = 0,035 \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = (0,1 \cdot 50 - 0,095 \cdot 25) / 75 = 0,035 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0,035 = 1,56$$

б) Частка відтитрованості $f = 0,096 \cdot 52,08 / (0,1 \cdot 50) = 1,0$ (ТЕ)

Концентрація іонів Гідрогену 10^{-7} моль/л

$$\text{pH} = 7$$

в) Частка відтитрованості $f = 0,096 \cdot 53 / 0,1 \cdot 50 = 1,02 > 1$ (після ТЕ)

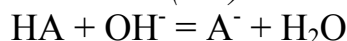
Концентрація іонів Гідрогену дорівнює:

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 50}{0,096 \cdot (1,02 - 1) \cdot (50 + 53)} = 2,528 \cdot 10^{-12} \text{ моль / л}$$

Водневий показник дорівнює:

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 2,528 \cdot 10^{-12} = 11,6$$

При титруванні *слабкої кислоти (НА) сильною основою* за реакцією:



Константа рівноваги її дорівнює:

$$K_{(НА)} = [A^-] / ([НА] \cdot [ОН^-]) = K_{(НА)} / K_W$$

де, $K_{(НА)}$ – константа дисоціації кислоти;

K_W – іонний добуток води.

До початку титрування концентрації іонів Гідрогену в розчині слабкої кислоти розраховується за формулою: $[H^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K}$,

де, K_K – константа дисоціації кислоти;

C_K – концентрація кислоти.

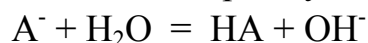
При додаванні луку в розчині утвориться буферна суміш з невідтитрованої кислоти та її солі.

До точки еквівалентності (буферний розчин) концентрацію іонів Гідрогену розраховують за формулою: $[H^+] = \frac{K_K \cdot (1-f)}{f}$

де, f – частку відтитрованості розраховують за формулою $f = C_L \cdot V_L / C_K \cdot V_K$

З урахуванням розведення: $[H^+] = \frac{K_K \cdot (1-f) \cdot V_K}{V_K + V_L}$

В точці еквівалентності рН розчину визначається концентрацією гідроксид-іонів, що утворилися під час гідролізу солі за аніоном A^- :



Концентрація гідроксид-іонів з урахуванням розведення дорівнює:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_K \cdot V_K}{K_K \cdot (V_K + V_L)}}$$

Без урахування зміни об'єму розчину при титруванні концентрація гідроксид-іонів може бути визначена за формулою:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_K}{K_K}}$$

При $C_K = C_L$: $[H^+] = K_W / [OH^-]$, $pH > 7$

Після точки еквівалентності рН розчину визначається за надлишком введеної сильної основи, концентрацію іонів Гідрогену розраховують за вище наведеними формулами.

Характерні риси кривої титрування слабкої кислоти сильним лугом

1. ТЕ лежить у лужній області.
2. Крива несиметрична – гілка у кислій області, що відповідає буферному розчину ($CH_3COOH \cdot CH_3COO^-$), має пологий характер, рН змінюється поступово в міру додатка в розчин титранту-лугу, гілка у лужній області відповідає зміні концентрації сильного лугу.
3. Стрибок титрування значно менше в порівнянні зі стрибком титрування сильної кислоти такої ж концентрації. У випадку 0,1 М оцтової кислоти він складає 2 одиниці рН (у випадку титрування 0,1 М соляної кислоти стрибок складає 6 одиниць).

Таким чином, а) чим слабкіша кислота, тим при більш ви-соких значеннях рН лежить початок кривої і точка еквівалентності; б) чим слабкіша кислота, тим менший за величиною стрибок титрування; в) у дуже слабких кислот ($K=10^{-8}$) стрибок титрування відсутній. Якщо на кривій титрування відсутній стрибок, то титрувати безпосередньо такі кислоти неможна.

Чим слабкіший луг, тим менший стрибок рН на кривій титрування і тим більш обмежений вибір індикаторів.

Дуже слабкі луги з $K < 10^{-7}$, так само як і дуже слабкі кислоти не можна точно відтитрувати через відсутність стрибка рН.

Іноді вдається значно збільшити силу слабкої кислоти, для цього додають у розчин яку-небудь речовину, що утворить з нею комплексну кислоту. Наприклад, борна кислота H_3BO_3 , що є однією із слабкіших неорганічних кислот ($K=5,8 \cdot 10^{-10}$), не може бути безпосередньо відтитрована лугом з жодним індикатором. При двох найбільш придатних за величиною рН індикаторах: – тімолфталеїні (рТ-10) і фенолфталеїні (рТ-9) – індикаторна помилка становить, відповідно, 15 і 37%. Якщо ж до розчину борної кислоти попередньо додати

манініт, глюкозу чи гліцерин, що утворюють з нею більш сильні іонізовані комплексні кислоти, то її можна досить точно відтитрувати з фенолфталеїном.

Приклад 2. До 100 мл 0,1 М оцтової кислоти ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) додано:
а) 99,50 мл, б) 100,00 мл, в) 100,50 мл 0,1 М розчину натрію гідроксида.
Визначте рН розчину в кожному випадку.

Розв'язання: Для реакції: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

а) Частка відтитрованості до ТЕ дорівнює:

$$f = 99,5/100 = 0,995 < 1$$

Концентрація іонів Гідрогену за формулою дорівнює

$$[\text{H}^+] = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,995) \cdot 100}{0,995 \cdot (100 + 99,5)} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 4,41 \cdot 10^{-8} = 7,36.$$

б) Частка відтитрованості в ТЕ дорівнює:

$$f = 100/100 = 1$$

Додано еквівалентну кількість лугу. Концентрація гідроксид-іонів з урахуванням розведення дорівнює:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 100}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 200}} = 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,34 \cdot 10^{-6}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л}$$

рН у точці еквівалентності:

$$\text{pH} = -\lg 1,87 \cdot 10^{-9} = 8,72.$$

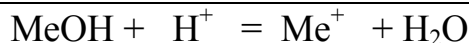
в) Частка відтитрованості $f = 100,5/100 = 1,005 > 1$, після ТЕ.

Введено надлишок сильної основи, концентрація іонів Гідрогену дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 100}{0,1 \cdot (1,005 - 1) \cdot (100 + 100,5)} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ моль / л}$$

рН розчину дорівнює: $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-11} = 11,0$.

При титруванні слабкої основи MeOH сильною кислотою відбувається реакція:



У початковий момент титрування концентрацію іонів Гідрогену в розчині слабкої основи розраховують за формулою: $[\text{H}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}}$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

До дочки еквівалентності $f < 1$ при додаванні кислоти утвориться буферна суміш із слабкої основи і її солі.

Концентрація іонів Гідрогену визначають за формулою: $[\text{H}^+] = \frac{K_W \cdot f}{K_{\text{осн}} \cdot (1 - f)}$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

де, $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ – іонний добуток води;

$K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації основи;

$C_{осн}$ – молярна концентрація основи, моль/л;
 f – частка відтитрованості, що розраховується за формулою:

$$f = C_K \cdot V_K / C_{осн} \cdot V_{осн}$$

В точці еквівалентності $f=1$ концентрацію іонів Гідрогену розраховують

з урахуванням гідролізу отриманої солі за формулою: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot [Me^+]}{K_{осн}}}$.

Концентрація катіонів солі $[Me^+]$ дорівнює кількості доданої основи:

$$[Me^+] = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{V_{осн} + V_K},$$

$$pH = -\lg [H^+], \quad pH < 7$$

Після точки еквівалентності концентрація іонів Гідрогену дорівнює надлишку доданої кислоти з урахуванням розведення та розраховується за

формулою: $[H^+] = \frac{C_K \cdot (f - 1) \cdot V_{K(TE)}}{V_K + V_{осн}}$

де, $V_{K(TE)}$ – об'єм кислоти, доданий у момент еквівалентності

розраховують за формулою: $V_{K(TE)} = \frac{C_{осн} \cdot V_{осн}}{C_K}$

Характерні риси кривої титрування слабого лугу сильною кислотою

1. ТЕ не співпадає з точкою нейтральності і лежить при $pH < 7$.
2. Крива несиметрична – гілка в лужній області відповідає буферному розчину ($NH_3 - NH_4^+$) і має пологий характер, pH змінюється послідовно по мірі додавання кислоти в розчин, гілки в кислому середовищі відповідають зміні концентрації сильної кислоти.
3. Стрибок титрування значно менше в порівнянні зі стрибком титрування сильного лугу тієї ж концентрації (при титруванні 0,1 М гідрооксиду амонію він складає ≈ 2 одиниці)

Чим слабкіше луг, тим при більш низьких значеннях pH лежить початок кривої титрування і ТЕ зрушується в область кислотного середовища.

Чим слабкіше луг, тим менше стрибок титрування; у дуже слабких лугах він відсутній, і титрувати такі луги безпосередньо не можна.

Титрування слабких кислот слабкими лугами (наприклад, оцтову кислоту розчином аміаку) у практиці зустрічається рідко, тому що в цьому випадку pH розчину змінюється дуже повільно й поблизу ТЕ не спостерігається скільки-небудь помітного стрибка pH , ТЕ лежить в області, близької до $pH 7$ (її положення залежить від співвідношення сили кислоти і лугу)

При титруванні за методом кислотно-лужного титрування необхідно, щоб одна з реагуючих речовин повинна бути сильним електролітом. Тому незалежно від того, що титрують, сильні чи слабкі кислоти і луги, завжди як робочі розчини вживають розчини сильних лугів або сильних кислот.

Приклад 3. До 20,55 мол 0,1 М розчину аміаку додано: а) 20,50 мл, б) 20,86 мл, в) 21,00 мл 0,0985 М розчин кислоти хлороводневої. Визначте рН розчинів у кожному випадку.

Розв'язання: Для реакції $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$:

а) Частка відтитрованості до ТЕ дорівнює:

$$f = 0,0985 \cdot 20,50 / 0,1 \cdot 20,55 = 0,98 < 1$$

Концентрація іонів Гідрогену дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,98}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,98)} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 2,8 \cdot 10^{-8} = 7,55$$

б) Частка відтитрованості в ТЕ: $f = 0,0985 \cdot 20,86 / 0,1 \cdot 20,55 = 1$

Концентрація іонів Гідрогену дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,05}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 5,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л}$$

Концентрація катіонів солі дорівнює:

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{0,1 \cdot 20,55}{20,55 + 20,86} = 0,05 \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 5,35 \cdot 10^{-6} = 5,27$$

в) Частка відтитрованості після ТЕ більше одиниці:

$$f = 0,0985 \cdot 21 / 0,1 \cdot 20,55 = 1,007 > 1$$

Об'єм кислоти, доданий у момент еквівалентності дорівнює:

$$V_{K(TЭ)} = \frac{0,1 \cdot 20,55}{0,0985} = 20,84 \text{ мл}$$

Концентрація іонів Гідрогену дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \frac{0,0985 \cdot (1,0007 - 1) \cdot 20,84}{20,55 + 21} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$\text{pH} = -\lg 3,46 \cdot 10^{-4} = 3,46$$

Для визначення точки еквівалентності використовують індикатори — фенолфталеїн, метиловий рожевий, метиловий червоний та інші. Індикатори характеризуються показником титрування (рТ) та інтервалом переходу рН індикатора:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} \pm 1$$

рТ індикатора повинен знаходитися у межах стрибка титрування.

Розрахунки індикаторних похибок титрування

Титрування сильних кислот сильними основами (і навпаки)

Якщо проводять титрування М молярної кислоти, взятої в об'ємі V_1 , в якій об'єм титруемого розчину буде – V_2 , і якщо індикатор, що вибрали, має рТ 4, то концентрація кислоти (іонів Гідрогену) до титрування дорівнює:

$$[H^+] = \frac{M \cdot V_1}{1000}$$

Концентрація кислоти в кінцевій точці титрування дорівнює:

$$[H^+] = \frac{10^{-4} \cdot V_2}{1000}$$

Звідси похибку титрування (*ПТ*) розраховують з пропорції:

$$\frac{M \cdot V_1}{1000} - 100\%, \quad \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000} - ПТ\%$$

$$ПТ\% = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{MV_1} \cdot 100\%$$

Розрізняють « H^+ – похибку» та « OH^- – похибку». Якщо в розчині надлишок іонів Гідрогену порівняно з концентрацією їх в точці еквівалентності, то це « H^+ – похибка», якщо навпаки, в розчині надлишок іонів OH^- порівняно з їх концентрацією в ТЕ, то це « OH^- – похибка». У формулу підставляють концентрації (10^{-pT}) тих іонів, які спричиняють похибку (H^+ або OH^-). Важливі знаки похибок, мінус (–) розчин недотитрований до ТЕ, або плюс (+) – розчин перетитрований.

В якості прикладу розглянемо титрування 100 мл 0,1М НСl розчином 0,1М лугу об'ємом 100 мл. В точці еквівалентності рН 7, $V_1=100$ мл, $V_2=200$ мл, індикатор метилоранж (рТ 4). Титрування закінчується при рН 4 (а не при рН 7), тобто розчин недотитрований, знак похибки мінус, в розчині надлишок H^+ порівняно з ТЕ, тому маємо негативну « H^+ – похибку».

:

$$ПТ\% = \frac{10^{-4} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100} \cdot 100\% = -0,2\%$$

Якщо при цих же умовах титрування застосувати фенолфталеїн (рТ 9), то буде « OH^- - похибка» через надлишок іонів OH^- порівняно з їх концентрацією в ТЕ, розчин буде перетитрований, знак похибки (+). В формулу для розрахунку величини похибки треба підставити концентрацію іонів OH^- : $10^{-(14-pT)} = 10^{-5}$,

$$ПТ\% = \frac{10^{-5} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100} \cdot 100\% = +0,02\%$$

Якщо титрують луг кислотою, то характер похибки не змінюється (H^+ - або OH^- - похибка), їх чисельні значення ті ж самі, але знаки похибок змінюються на протилежні.

Титрування слабких кислот сильними основами та слабких основ сильними кислотами

Коли титрують слабкі кислоти або слабкі основи, мова йде про кислотні та основні похибки, тому що в розчиня які титрують залишаються не вільні іони H^+ або OH^- , а недисоційовані молекули кислот та основ.

Для розрахунку похибок скористуймося константами дисоціації кислоти та основи: $A \leftrightarrow H^+ + B$, де A – кислота, B – основа

$$K_A = \frac{[H^+] \cdot [B]}{[A]}, \quad \text{звідси} \quad \frac{[A]}{[B]} = \frac{[H^+]}{K_A} = \frac{\text{конц. невідтитр. кислоти}}{\text{конц. відтитр. кислоти}}$$

Якщо відомо рТ індикатора й константи дисоціації кислоти, можна знайти це співвідношення.

При титруванні 100 мл 0,1 М CH_3COOH ($K_{(CH_3COOH)} \approx 2 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М розчином лугу рН в ТЕ дорівнює 8.87. Якщо індикатор з рТ 5, то

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_A} = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{1}{2}$$

Тобто 3 частини кислоти складають 100% , а 1 частина невідтитрованої кислоти становить 33,33 %. Це і буде кислотна похибка зі знаком мінус. При титруванні слабких кислот слід вибирати індикатор такий, що його інтервал переходу знаходиться в лужній області.

Якщо взяти індикатор з рТ 8, то

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_A} = \frac{10^{-8}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-3}}{2}, \quad \text{тобто ПТ, \%} \approx -0,05\%$$

Залишається 0,05% невідтитрованої кислоти – кислотна похибка.

Якщо взяти індикатор з рТ 9, то розчин оцтової кислоти буде перетитрований і позитивна похибка буде спричинена надлишком OH^- іонів. Тобто буде мати місце « OH^- – похибка», яка розраховується аналогічно щодо випадку титруванню сильних кислот і основ:

$$ПТ\% = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100} \cdot 100\% = +0,02\% .$$

Запитання, задачі, вправи

1. Сутність титриметричного методу аналізу. Основні положення.
2. Класифікація титриметричних методів аналізу за типами хімічних реакцій та за способами титрування.
3. Точність та техніка титриметричних визначень.
4. Метод піпетування та метод окремих наважок.
5. Що таке первинний та вторинний стандарт?
6. Як проводити стандартизацію робочих розчинів?
7. Способи вираження концентрації розчинів.
8. Розрахунки в титриметричному методі. Основні формули.
9. Кислотно-основне титрування - метод нейтралізації.

10. Основні вимоги до реакцій, які використовуються в методі нейтралізації.
11. Що таке кінцева точка титрування та точка еквівалентності?
12. Стрибок титрування. Як величина стрибка титрування впливає на точність аналізу?
13. Побудова кривих титрування сильної кислоти сильною основою (і навпаки) та їх характеристика.
14. Побудова кривих титрування слабкої кислоти сильною основою (і навпаки) та їх характеристика.
15. Індикатори. Іонно-хромові теорія дії індикаторів.
16. Інтервал переходу індикаторів. Вибір індикаторів.
17. Розрахунки похибок титрування. Кислотні та сольові похибки.
18. Неводні розчинники та їх використання в кислотно-основному методі титрування.
19. Який об'єм 30%-го розчину нітратної кислоти ($\rho=1,15$ г/мл) необхідно взяти для приготування 5 л 0,1 М розчину?
20. Розрахувати нормальну концентрацію розчину HCl, якщо $T_{\text{HCl/NaOH}}$ дорівнює 0,00401 г/мл; нормальна концентрація розчину KOH дорівнює 0,09617 моль/л. Розрахувати T_{KOH} та $T_{\text{KOH/HCl}}$.
21. До якого об'єму треба довести 500 мл 0,5300 н. HCl, щоб отримати 0,5000 н. розчин?
22. До 550,0 мл 0,1925 н. HCl додали 50,00 мл розчину HCl з титром 0,02370 г/мл. Розрахувати нормальну концентрацію та титр отриманого розчину.
23. Скільки грамів безводної соди треба взяти для приготування 200 мл розчину, що необхідний для встановлення титру 0,1 н. розчину H_2SO_4 ?
24. Яку наважку натрію гідроксиду необхідно взяти, щоб на титрування її витратилось 22,00 мл розчину хлоридної кислоти ($T_{\text{HCl/NaOH}}=0,003514$ г/мл).
25. Для встановлення титру HCl наважку соди 2,6030 г розчинили в мірній колбі на 250,0 мл. На титрування 25,0 мл отриманого розчину витратили 26,18 мл HCl. Визначте нормальність соляної кислоти та її титр за натрій гідроксидом.
26. На титрування розчину, що містить 0,6020 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, витрачено 27,16 мл H_2SO_4 . Розрахувати титр та нормальну концентрацію розчину кислоти.
27. Розрахувати нормальну концентрацію розчину KOH, якщо на титрування 15,0 мл його витратили 18,70 мл хлоридної кислоти ($T_{\text{HCl}}=0,002864$ г/мл).
28. Наважку 6,227 г бури розчинили в мірній колбі на 250 мл. На 25,0 мл цього розчину витратили 24,17 мл HCl. Розрахувати нормальність розчину HCl.
29. Для встановлення титру розчину HCl взято 25,0 мл NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,4017$ г/мл). Розчин розбавили водою і довели до мітки в мірній колбі на 250,0 мл.
30. На титрування 25,0 мл отриманого розчину витратили 23,95 мл HCl. Визначте N_{HCl} ; T_{HCl} ; $T_{\text{HCl/KOH}}$.
31. Наважку луку в 0,5341 г, яка містить 92% NaOH та 8% індиферентних домішок, розчинили в мірній колбі на 100,0 мл. На титрування 15,0 мл

- отриманого розчину витратили 19,5 мл HCl. Розрахувати нормальну концентрацію HCl та її титр за KOH.
32. До якого об'єму необхідно довести розчин, в якому міститься 1,5302 г NaOH, щоб на титрування 20 мл розчину витратити 14,7 мл 0,1041 н. розчину HCl?
 33. Визначте титр розчину оцтової кислоти, якщо на титрування цього розчину витрачено 27,65 мл NaOH, титр якого становить 0,00414 г/мл.
 34. На титрування розчину, що містить 3,237г технічного натрію гідроксиду, витрачено 26,91 мл 2 н. розчину HCl. Визначте масову долю (%) KOH у зразку.
 35. В мірній колбі на 500,0 мл розчинена сульфатна кислота. На титрування 25,00 мл отриманого розчину витрачається 26,20 мл розчину NaOH ($T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,003614$ г/мл). Скільки грамів сульфатної кислоти було розчинено в колбі.
 36. До наважки хімічно чистого натрію фосфату 0,1000 г додали 50,00 мл 0,2000 н. розчину сульфатної кислоти. На зворотне титрування надлишку кислоти з метиловим жовтогарячим витратили 15,00 мл розчину NaOH. Визначте молярну концентрацію розчину натрій гідроксиду.
 37. Визначте масову частку індиферентних домішок у зразку технічної кислоти нітратної, якщо наважка її 1,0000 г відтитрована 25,00 мл розчину калію гідроксиду з титром 0,01120 г/мл.
 38. Пробу солі амонію 1,0000 г обробили надлишком концентрованого розчину натрію гідроксиду. Аміак, що виділився, був поглинений 50 мл 1,0510 М розчину кислоти хлористоводневої. Надлишок кислоти відтитрували 25,00 мл розчину NaOH з $T(\text{NaOH}) = 0,042000$ г/мл. Визначте масову частку аміаку в пробі солі.
 39. До 50,00 мл 0,1012 н розчину магнію сульфату додали 25,00 мл 0,2514 М розчину натрій гідроксиду й суміш розбавили водою до 100 мл. Потім 50,00 мл фільтрату відтитрували 0,1046 М розчином кислоти хлороводневої. Визначте об'єм розчину кислоти хлороводневої, який був витрачений на титрування.
 40. До розчину, що містить 0,7500 г щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ добавлено 25,00 мл розчину калію гідроксиду, а потім надлишок останнього був відтитрований 4,02 мл 0,1250 М розчину кислоти хлороводневої. Визначте нормальність розчину KOH.
 41. Побудувати криву титрування 100 мл 0,1 М розчину оцтової кислоти ($K_{\text{дис}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$) лугом тої ж концентрації.
 42. Побудувати криву титрування 100 мл 0,1 М розчину гідроксиду амонію ($K_{\text{дис}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$) кислотою хлороводневою тої ж концентрації

ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЯ)

Основні положення окисно-відновного титрування. Перман-ганатометрія, йодометрія, йодхлорометрія, цериметрія, броматометрія, хроматометрія, нітритометрія. Загальна характеристика методів. Вибір редокс-індикаторів. Визначення електродного потенціалу в точці еквівалентності. Криві титрування.

Окисно-відновним титруванням (ОВТ) кількісно визначають хімічні елементи зі змінним ступенем окиснення. ОВР повинна протікати практично до кінця, тобто при додаванні еквівалентної кількості титранта вміст вихідних речовин у розчині не повинен перевищувати 0,1% від початкової концентрації. Про кількісне протікання ОВР судять за величиною константи рівноваги реакції. При досить великому значенні константи рівноваги концентрація досліджуваних іонів поблизу точки еквівалентності змінюється різко, що наочно показують криві титрування, які графічно виражають залежність логарифма концентрації речовини від концентрації титранта.

При окисно-відновному титруванні змінюється окисно-відновний потенціал системи при зміні співвідношення концентрацій окисненої й відновленої форм у процесі титрування. При повноті зв'язування реагуючих речовин на 99,99 % і співвідношенні 1:1 константа рівноваги реакції K_p повинна бути не менш 10^8 . Звідси впливають значення ΔE реакцій, які можна використовувати в титриметричному аналізі із зазначеною повнотою

протікання: $K_p = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}} \geq 10^8$, де, n – збалансоване число електронів;

$$\Delta E \cdot n \geq 8 \cdot 0,059 \geq 0,472 \text{ В};$$

При $n=1$, $\Delta E = 0,472 \text{ В}$; при $n=2$, $\Delta E = 0,236 \text{ В}$ і т.ін.

В окисно-відновному титруванні в якості титрантів використовують розчини окисників або відновників. Методи ОВТ класифікують за типом титранта, наприклад, перманганатометричне титрування – титрант розчин калію перманганату. Стандартними речовинами цих методів є щавлева кислота та її солі, дихромат калію, калію бромат, солі церію (IV) і ін. Використовується пряме, зворотне титрування й титрування замісникове.

Аналіз процесу титрування й вибір індикаторів проводять на підставі кривих титрування, які будують у координатах: потенціал системи $E(\text{Ок}/\text{Відн})$ у вольтах (В) (або у мВ) – частка відтитрованості f або – об'єм титранта (у мл). Частку відтитрованості розраховують за формулою:

$$f = n_T / n_0 = C_T \cdot V_T / C_0 \cdot V_0$$

де, V_T – об'єм титранта, доданого до моменту титрування, мл;

V_0 – вихідний об'єм речовини, мл ;

C_0 і C_T – молярні концентрації еквівалентів речовини і титранта, моль/л.

Значення потенціалу системи $E(\text{Ок}/\text{Відн})$ у кожний момент титрування до і після точки еквівалентності розраховують за формулою Нернста:

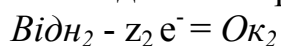
$$E_{\text{ок}/\text{відн}} = E^0_{\text{ок}/\text{відн}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{відн}]}$$

Для ОВР: $z_2 \text{Ок}_1 + z_1 \text{Відн}_2 = z_2 \text{Відн}_1 + z_1 \text{Ок}_2$

До ТЕ $E(\text{Ок}/\text{Відн})$ розраховують для напівреакції за участю титруємої речовини: $\text{Ок}_1 + z_1 e^- = \text{Відн}_1$

$$E(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg [\text{Ок}_1] / [\text{Відн}_1]$$

а після точки еквівалентності - для напівреакції титранта



$$E(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg [\text{Ок}_2] / [\text{Відн}_2]$$

Кожний учасник напівреакцій може бути титрантом або титруємою речовиною.

Якщо титруєма речовина – відновник, то до точки еквівалентності потенціал системи:

$$E(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg f / (1 - f)$$

Потенціал після точки еквівалентності:

$$E(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg (f - 1)$$

Якщо титруєма речовина - окислювач, то до ТЕ

$$E(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) = E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + 0,059 / z_1 \cdot \lg (1 - f) / f$$

Після точки еквівалентності

$$E(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) = E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2) + 0,059 / z_2 \cdot \lg 1 / (f - 1)$$

В точці еквівалентності потенціал розраховують за формулою:

$$E_{\text{ТЕ}} = [z_1 \cdot E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + z_2 \cdot E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2)] / (z_1 + z_2)$$

Для симетричних кривих $z_1 = z_2$ і потенціал дорівнює

$$E_{\text{ТЕ}} = [E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2)] / 2$$

На кривій титрування спостерігається стрибок титрування, усередині якого знаходиться ТЕ. Стрибок титрування - це зміна потенціалу окисно-відновної системи в межах припустимої похибки виміру кількості досліджуваної речовини. Похибку прийнято визначати у відсотках стосовно вихідної кількості титруємої речовини n_0 (В). Тому криві титрування зручно будувати в координатах $E - f$.

Припустиму похибку титрування приймають звичайно рівної $\pm 0,1\%$ або $\pm 1\%$ від вихідної кількості n_0 (В), що відповідає стрибку титрування в межах $f = (99,9 - 100,1)\%$ або $f = (99,0 - 101,0)\%$.

Відношення концентрацій речовин пропорційно відношенню їхніх мольних часток. Тому вираз $[\text{Ок}_2] / [\text{Відн}_2]$ і $[\text{Ок}_1] / [\text{Відн}_1]$ у рівняннях можуть бути замінені відповідно на $1 / (f - 1)$ і $(1 - f) / f$. Потенціал системи в ході титрування розраховують за відповідними рівняннями.

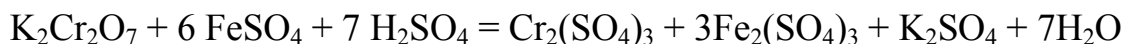
Для оцінки можливості використання тих або інших індикаторів потрібно визначити величину стрибка титрування. Інтервал переходу зміни забарвлення індикатора повинен бути в середині стрибка титрування, поблизу ТЕ.

Визначення в окисно-відновних реакціях

Розрахунки кількості, мас, концентрацій взаємодіючих речовин, що утворюються в реакціях, виконують за рівняннями електронного балансу. При складанні цих рівнянь виходять із того, що речовини реагують у рівних кількостях еквівалентів, тобто якщо сполука В прореагувала зі сполукою R, то їх еквіваленти рівні:

$$n_{\text{ек}}(B) = n_{\text{ек}}(R)$$

Наприклад, для реакції:



$$n_{\text{ек}}(\text{FeSO}_4) = n_{\text{ек}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

Розрахунок еквівалентної маси речовини

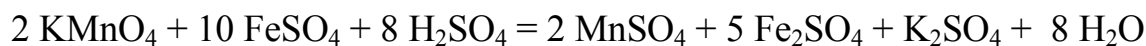
Для визначення молярної маси еквівалентів сполуки, що приймає участь у ОВР, розраховують масу даної речовини, що відповідає одному молю електронів у напівреакції.

Для ОВР еквівалент – така умовна частка речовини, що приєднує або віддає один електрон (e^-). Фактор еквівалентності часток (молекул, іонів і т.д.), що беруть участь у ОВР $k_{екв} = 1/z$, де z – число еквівалентності – це число прийнятих або відданих 1 молям даної частки електронів. Молярна маса еквівалентів або еквівалентна маса $M_{ек}$ (В) дорівнює молярній масі речовини В (M_B), помноженої на фактор еквівалентності $z(B)$:

$$M_{ек}(B) = M_B \cdot k_{екв}(B) = M_B \cdot 1/z$$

Для напівреакції $Ok + ze^- = Відн$ молярна маса еквівалентів $M_{ек}$ окисника (Ok) дорівнює: $M_{ек}(Ok) = M(Ok) \cdot k_{екв}(Ok) = M(Ok) / z$

Молярні маси еквівалентів калію перманганату та феруму (II) сульфату для ОВР:



Для напівреакції: $Mn^{7+} + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$, $z = 5$, тому фактор еквівалентності дорівнює: $k_{екв}(KMnO_4) = 1/5$

$$M_{ек}(KMnO_4) = M(KMnO_4) \cdot k_{екв}(KMnO_4) = 158,04 \cdot 1/5 = 31,61 \text{ г/моль}$$

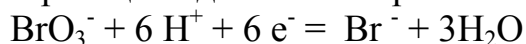
Для напівреакції $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$; $k_{екв}(FeSO_4) = 1$,

$$M_{ек}(FeSO_4) = M(FeSO_4) \cdot k_{екв}(FeSO_4) = 152 \cdot 1 = 152 \text{ г/моль.}$$

Пряме титрування

Приклад 1. Визначте молярну концентрацію еквівалентів (нормальність) розчину калію бромата, титр якого дорівнює 0,001488 г/л, для реакції, у якій $KBrO_3$ перетворюється в KBr .

Розв'язання: Напівреакція відновлення бромат-іона:



Молярна маса еквівалентів бромата калію ($k_{екв}(KBrO_3) = 1/6$) дорівнює:

$$M_{ек}(KBrO_3) = M(KBrO_3) / 6 = 167 / 6 = 27,83 \text{ г/моль}$$

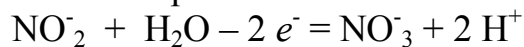
Молярна концентрація еквівалентів розчину калію бромата

$$C_{ек}(KBrO_3) = T(KBrO_3) \cdot 1000 / M_{ек}(KBrO_3) = 0,001488 \cdot 1000 / 27,83 = 0,05347 \text{ моль/л}$$

Приклад 2. Визначте масу калій нітриту, необхідну для виготовлення 0,5 л 0,1 М розчину цієї солі, що виступає в ролі відновника

Розв'язання: Маса калій нітриту – наважка – розраховується за формулою: $m(KNO_2) = C(KNO_2) \cdot V(KNO_2) \cdot M_{ек}(KNO_2)$

Напівреакція окиснення нітрит-іона:



Молярна маса еквівалентів калій нітриту:

$$M_{ек}(KNO_2) = M(KNO_2) / 2 = 85,11 / 2 = 42,55 \text{ г/моль}$$

Наважка калій нітриту:

$$m(KNO_2) = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 42,55 = 2,1275 \text{ г}$$

Приклад 3. До якого об'єму варто розбавити 1200 мл 0,1 н. розчину натрію сульфїту для одержання розчину з титром за йодом, рівним 0,00600 г/мл?

Розв'язання: Після розведення нормальність розчину натрію сульфїту розраховують за формулою:

$$C_{ек}(Na_2SO_3) = T_{(Na_2SO_3/I_2)} \cdot 1000 / M_{ек}(I_2)$$

Для напівреакції $I_2 + 2e^- = 2I^-$ молярна маса еквівалентів йода дорівнює:

$$M_{ек}(I_2) = M(I_2) / 2 = 253,8 / 2 = 126,9 \text{ г/моль}$$

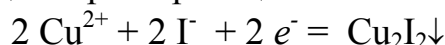
$$C(Na_2SO_3) = 0,00600 \cdot 1000 / 126,9 = 0,0473 \text{ моль/л}$$

Об'єм отриманого розчину дорівнює:

$$V(Na_2SO_3) = 0,1 \cdot 1200 / 0,0473 = 2538,07 \text{ мл}$$

Приклад 4. Точну наважку міді 0,6354 г розчинили в нітратній кислоті й після відповідної обробки помістили в мірну колбу місткістю 500 мл. Визначте молярну концентрацію й титр отриманого розчину Купруму для стандартизації розчину натрій тіосульфату в йодометрії.

Розв'язання: В йодометрії в реакції:



кожний іон Cu^{2+} приєднує один електрон і еквівалентна маса Купруму дорівнює молярній масі атомів Купруму 63,54 г/моль.

Молярна концентрація розчину міді дорівнює:

$$C_{Cu(NO_3)_2} = m_{Cu} / (V \cdot M_{Cu}) = 0,6354 \cdot 1000 / (500 \cdot 63,54) = 0,02 \text{ моль/л}$$

Титр одержаного розчину дорівнює:

$$T_{Cu} = m_{Cu} / V = 0,6354 / 500 = 0,001271 \text{ г/мл.}$$

Приклад 5. Для визначення концентрації розчину натрій арсенїту взяли 0,3182 г стандартного зразка стали, з масовою часткою мангану 0,84 %. Після перетворення мангану в перманганат-іон, на титрування отриманої манганової кислоти витратили 22,27 мл розчину натрій арсенїту. Визначте титр натрій арсенїту за манганом.

Розв'язання: Маса мангану у взятій наважці становить:

$$m(Mn) = 0,3182 \cdot 0,84 / 100 = 0,002673 \text{ г,}$$

з цією масою мангану реагує 22,27 мл розчину натрій арсенїту. Отже, титр натрій арсенїту за манганом дорівнює:

$$T(NaAsO_2/Mn) = 0,002673 / 22,27 = 0,0001200 \text{ г/мл.}$$

Приклад 6. Наважку руди масою 0,2133 г розчинили в хлороводневій кислоті. Ферум, що міститься в пробі, відновили до Fe^{2+} і потім відтитрували 0,1117 н. розчином калію перманганату, якого треба було 17,20 мл. Визначте масову частку Феруму в руді.

Розв'язання: Маса Феруму в наважці розраховується за формулою:

$$m(Fe) = n_{ек}(Fe) \cdot M_{ек}(Fe) = C_{ек}(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M_{ек}(Fe),$$

тому, що за законом еквівалентів кількість еквівалентів реагуючих Феруму (II) та калію перманганату дорівнюють:

$$n_{ек}(Fe) = n_{ек}(KMnO_4) = C_{ек}(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)$$

Молярна маса еквівалентів Феруму в напівреакції $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ дорівнює молярній масі атомів 55,85 г/моль.

$$\text{Тому, } m(Fe) = 0,1117 \cdot 17,2 \cdot 10^3 \cdot 55,85 = 0,1073 \text{ г.}$$

Масова частка Феруму в руді дорівнює:

$$w(Fe) = m(Fe) \cdot 100 / m(\text{руді}) = 0,1073 \cdot 100 / 0,2133 = 50,30 \%$$

Приклад 7. Наважку вапняку 0,1602 г розчинили в хлороводневій кислоті, після чого кальцій осадили у вигляді оксалату кальцію; промитий осад розчинили в розведеній сульфатній кислоті й відтитрували 20,75 мл розчину калію перманганату, титр якого за кальцієм карбонатом дорівнює 0,006020 г/мл. Розрахувати масову частку кальцію карбонату у вапняку.

Розв'язання: Концентрація калію перманганату виражена через титр за досліджуваною речовиною, тобто 1 мл розчину калію перманганату відповідає 0,006020 г кальцію карбонату; весь об'єм, витрачений на титрування перманганату, відповідає масі кальцію карбонату.

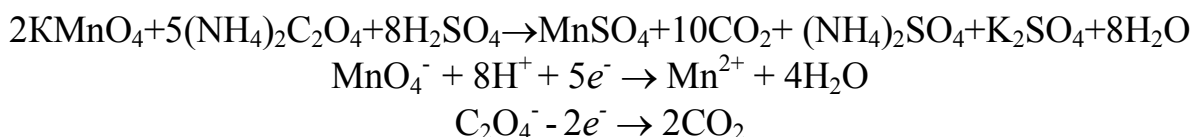
$$m(CaCO_3) = T(KMnO_4/CaCO_3) \cdot V(KMnO_4) = 0,006020 \cdot 20,75 = 0,1249 \text{ г}$$

Масова частка карбонату кальцію у вапняку становить:

$$w(CaCO_3) = m(CaCO_3) \cdot 100\% / m_{нав.} = 0,1249 \cdot 100\% / 0,1602 = 77,97 \%$$

Приклад 8. Наважку кристалогідрату амонію оксалату в 0,32 г розчинили в довільному об'ємі води, відтитрували 10,26 мл розчину калію перманганату. Розрахувати нормальну концентрацію та титр розчину $KMnO_4$.

Розв'язання:



В окисно-відновних реакціях при знаходженні еквівалентної маси сполуки (в даному випадку $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) її молярну масу ділять на кількість відданих електронів, тому

$$E_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 1/2 \cdot M_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 1/2 \cdot 142,11 = 71,06 \text{ г/моль}$$

Використовуючи закон еквівалентів:

$$n_{(екв.)} = \frac{N \cdot V}{1000} = \frac{m}{E}$$

Визначимо нормальність розчину:

$$N = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot E} = \frac{0,32 \cdot 1000}{10,26 \cdot 71,26} = 0,439 \text{ моль} \cdot \text{екв} / \text{л}$$

Для розрахунку титру розчину калію перманганату T_{KMnO_4} необхідно знайти еквівалентну масу $KMnO_4$.

$E_{KMnO_4} = 1/5 \cdot M_{(KMnO_4)} = 1/5 \cdot 158,08 = 31,61$ г/моль (ділимо на 5, тому що атом Мангану в молекулі калію перманганату під час реакції приймає 5 електронів): $T_{(KMnO_4)} = \frac{N \cdot E_{(KMnO_4)}}{1000} = \frac{0,439 \cdot 31,61}{1000} = 0,03188$ г/мл

Приклад 9. Розрахувати наважку лікарського препарату, що містить 60% Fe_2O_3 , яку необхідно взяти для визначення Феруму, якщо після відповідної обробки (відновленні) для титрування Fe^{2+} витратили 30 мл 0,10 н. розчину калію перманганату.

Розв'язання: *I спосіб:*

Визначаємо T_{KMnO_4/Fe_2O_3} . Для цього необхідно знайти еквівалентну масу феруму (III) оксиду $E_{Fe_2O_3} = 1/2M = \frac{159,7}{2} = 79,85$, тому що при відновленні заліза (III) в оксиді до Fe^{2+} два атоми заліза приєднують по одному електрону, тобто: $Fe_2O_3 + 2 e^- \rightarrow 2 Fe^{2+}$.

$$T(KMnO_4 / Fe_2O_3) = \frac{N_{KMnO_4} \cdot E(Fe_2O_3)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 79,85}{1000} = 0,007985 \text{ г/мл}$$

Знаходимо масу Fe_2O_3 :

$$m = T_{KMnO_4/Fe_2O_3} \cdot V = 0,00798 \cdot 30 = 0,2395 \text{ г}$$

Визначаємо наважку лікарського препарату:

$$\begin{array}{l} 0,2395 \text{ г} \text{ — } 60\% \\ \text{х г} \text{ — } 100\% \end{array} \quad \text{х} = \frac{23,95}{60} = 0,3975 \text{ г.}$$

II спосіб:

Знаходимо кількість еквівалентів $n_{екв} (KMnO_4)$:

$$n_{екв(KMnO_4)} = \frac{V \cdot N}{1000} = \frac{30 \cdot 0,1}{1000} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Згідно закону еквівалентів речовини реагує в еквівалентній кількості, тобто $n_{KMnO_4} = n_{Fe^{2+}} = n_{Fe_2O_3}$. Знаючи масу еквівалента Fe_2O_3 та помноживши її на кількість еквівалентів, отримаємо:

$$m = E \cdot n = 79,85 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 0,2395 \text{ г}$$

Далі за пропорцією визначаємо наважку лікарського препарату (див. I спосіб).

Зворотне титрування (титрування за залишком)

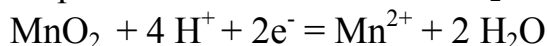
При титруванні за залишком кількість речовини A знаходять за різницею між загальною взятою кількістю реагенту B і тою частиною, що залишилася, яку відтитрують іншим реагентом R .

$$n_{ек}(A) = n_{ек}(B) - n_{ек}(R)$$

Приклад 10. Яку наважку лікарського засобу, що містить 75 % диоксида мангану, треба взяти для аналізу, щоб після взаємодії її з 30,0 мл 0,1070 н.

розчину щавлевої кислоти, надлишок кислоти міг бути відтитрований 5,0 мл розчину калію перманганату, 1 мл якого еквівалентний 1,025 мл розчину щавлевої кислоти?

Розв'язання: Молярна маса еквівалентів MnO_2 в напівреакції:



дорівнює: $M_{ек}(MnO_2) = M(MnO_2) / 2 = 87 / 2 = 43,50$ г/моль

Маса MnO_2 розраховується за формулою:

$$m(MnO_2) = n_{ек}(MnO_2) \cdot M_{ек}(MnO_2) = 2,66 \cdot 10^{-3} \cdot 43,50 = 0,1157 \text{ г}$$

Кількість еквівалентів $n_{ек}(MnO_2)$ дорівнює кількості еквівалентів щавлевої кислоти, яка вступила в реакцію. Її розраховують за різницею між загальною кількістю еквівалентів щавлевої кислоти $n_{ек}(H_2C_2O_4)$, доданої до мангану діоксиду, і кількістю еквівалентів калію перманганату $n_{ек}(KMnO_4)$, яка була витрачена на взаємодію з кислотою, що залишилася:

$$n_{ек}(MnO_2) = n_{ек}(H_2C_2O_4) - n_{ек}(KMnO_4) = 3,21 - 0,55 = 2,66 \text{ ммоль}$$

Кількості еквівалентів кислоти й перманганату калію рівні:

$$n_{ек}(H_2C_2O_4) = C_{ек}(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) = 0,1070 \cdot 30,0 = 3,21 \text{ ммоль}$$

$$n_{ек}(KMnO_4) = C_{ек}(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) = 0,1097 \cdot 5,0 = 0,55 \text{ ммоль}$$

Нормальність розчину перманганату калію дорівнює

$$C_{ек}(KMnO_4) = C(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) / V(KMnO_4) = \\ = 0,1070 \cdot 1,025 / 1,0 = 0,1097 \text{ моль-екв./л}$$

Наважка лікарського засобу m (ЛЗ) дорівнює:

$$m(ЛЗ) = m(MnO_2) \cdot 100 / 75 = 0,1157 \cdot 100 / 75 = 0,1543 \text{ г}$$

Приклад 11. 2,50 мл розчину $KClO_3$ ($\rho=1,02$ г/мл) перенесли в колбу для титрування, добавили 25,00 мл 0,12 н. розчину ферума (II) сульфату і надлишок його відтитрували 5,00 мл 0,11 н. розчину калію перманганату. Визначте вміст $KClO_3$ у розчині.

Розв'язання: *1 спосіб:*

В задачі слід визначити вміст речовини методом зворотнього титрування. Розрахунки будемо проводити в декілька стадій.

1. Визначаємо загальну кількість еквівалентів n_1 ферума (II) сульфату:

$$n_1 = \frac{V \cdot N}{1000} = \frac{25,00 \cdot 0,12}{1000} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}$$

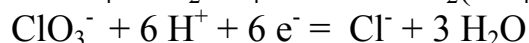
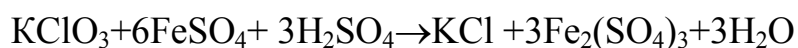
2. Визначаємо кількість еквівалентів n_2 $KMnO_4$, яка витрачена для титрування надлишку ферума (II) сульфату:

$$n_2 = \frac{V \cdot N}{1000} = \frac{5,00 \cdot 0,11}{1000} = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль-екв.}$$

3. Знаходимо кількість еквівалентів n_3 ферума (II) сульфату, який прореагував з калію хлоратом: $n_3 = n_1 - n_2 = 0,003 - 0,00055 = 0,00245$ моль

4. За законом еквівалентів кількість еквівалентів калію хлорату дорівнює також 0,00245 моль.

Знаходимо еквівалентну масу $KClO_3$:



$$E(\text{KClO}_3) = \frac{M(\text{KClO}_3)}{6} = \frac{122,50}{6} = 20,42 \text{ г/моль}$$

5. Визначаємо масу сухого калію хлорату

$$m(\text{KClO}_3) = E \cdot n = 20,42 \cdot 0,00245 = 0,05 \text{ г}$$

6. Знаходимо масу розчину калію хлорату:

$$m(\text{KClO}_3) = \rho \cdot V = 1,02 \cdot 25,00 = 2,55 \text{ г}$$

7. Визначаємо масову концентрацію розчину (%):

$$\begin{array}{r} 2,55 \text{ г} - 100\% \\ 0,05 \text{ г} - x \end{array}$$

$$x = \frac{0,05 \cdot 100}{2,55} = 1,96\% \text{ калію хлорату в розчині.}$$

II спосіб:

Кількість еквівалентів калію хлорату $n_{\text{ек}}(\text{KClO}_3)$ дорівнює різниці кількості доданого феруму (II) сульфату $n_{\text{ек}}(\text{FeSO}_4)$ і кількості еквівалентів калію перманганату $n_{\text{ек}}(\text{KMnO}_4)$, що було витрачено на титрування надлишку феруму (II) сульфату:

$$n_{\text{ек}}(\text{KClO}_3) = n_{\text{ек}}(\text{FeSO}_4) - n_{\text{ек}}(\text{KMnO}_4) = 3,00 - 0,55 = 2,45 \text{ ммоль}$$

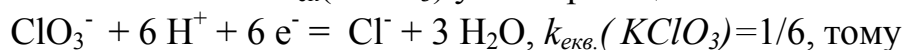
$$n_{\text{ек}}(\text{FeSO}_4) = C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = 0,12 \cdot 25,00 = 3,00 \text{ ммоль}$$

$$n_{\text{ек}}(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,11 \cdot 5,00 = 0,55 \text{ ммоль}$$

Маса KClO_3 дорівнює:

$$m(\text{KClO}_3) = n_{\text{ек}}(\text{KClO}_3) \cdot M_{\text{ек}}(\text{KClO}_3) = 2,45 \cdot 20,42 = 50,03 \text{ мг} = 0,05 \text{ г}$$

Молярна маса еквівалентів $M_{\text{ек}}(\text{KClO}_3)$ у напівреакції



$$m_{\text{ек}}(\text{KClO}_3) = M(\text{KClO}_3) \cdot k_{\text{екв.}} = 122,50 \cdot 1/6 = 20,42 \text{ г/моль}$$

Масова частка KClO_3 дорівнює:

$$w(\text{KClO}_3)\% = 0,05 \cdot 100 / 2,5 \cdot 1,02 = 1,96\%$$

III спосіб:

Всі наведені розрахунки можна об'єднати в формулу:

$$w(\text{KClO}_3)\% = \frac{(V_{\text{FeSO}_4} \cdot N_{\text{FeSO}_4} - V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}) \cdot E_{\text{KClO}_3} \cdot 100\%}{1000 \cdot m}$$

де, m – маса розчину калію хлорату.

Титрування замісникове

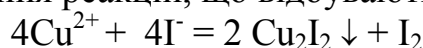
Проводять стехіометричну реакцію досліджуваної речовини A з допоміжним реагентом, а продукт, що виділиться в еквівалентній кількості (D) відтитрують підходящим титрантом B :

$$n_{ек}(A) = n_{ек}(D) = n_{ек}(B)$$

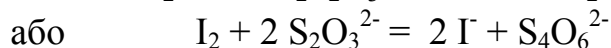
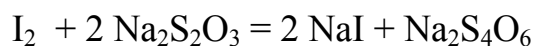
У кінцевому розрахунковому виразі речовини – замісники (D) не фігурують; еквівалентне число z враховує стехіометрію всього ланцюга перетворень.

Приклад 12. Визначте масову частку купруму в лікарському засобі, якщо до досліджуваного розчину, в якому була розчинена наважка препарату масою 0,6215 г, додали розчин калію йодіда, при цьому виділився молекулярний йод, на титрування якого пішло 18,23 мл розчину натрію тіосульфату, титр якого за Купрумом дорівнює 0,006208 г/мл.

Розв'язання: Рівняння реакцій, що відбуваються:



I_2 – замісник:



$$n_{ек}(\text{Cu}^{2+}) = n_{ек}(\text{I}_2) = n_{ек}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n_{ек}(\text{Cu}^{2+}) = n_{ек}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Маса купруму в наважці дорівнює:

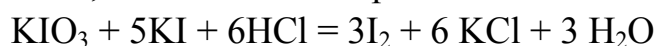
$$m(\text{Cu}) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,006028 \cdot 18,23 = 0,1132 \text{ г}$$

Масова частка купруму в лікарському засобі дорівнює

$$w(\text{Cu}, \%) = 0,1132 \cdot 100 / 0,6215 = 18,21 \%$$

Приклад 13. На титрування йоду, що виділився при взаємодії 25,00 мл розчину KIO_3 з калій йодидом в солянокислому середовищі, витрачається 26,55 мл розчину натрію тіосульфату, титр якого за калію дихроматом 0,004875 г/мл. Визначте титр KIO_3 .

Розв'язання: Йод, що виділився за реакцією:

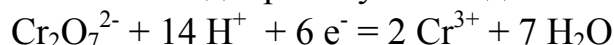


титрують розчином натрію тіосульфату (див. *приклад 12*).

1) Нормальність розчину тіосульфату натрію розраховується за формулою:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000 / M_{ек}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

Молярна маса еквівалентів дихромату калію для напівреакції



дорівнює $M_{ек}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1/6 = 294,48/6 = 49,08 \text{ г/моль}$

$$C_{екв}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,004875 \cdot 1000 / 49,08 = 0,09933 \text{ г/ моль}$$

2) Нормальність розчину KIO_3 розраховують за законом еквівалентів:

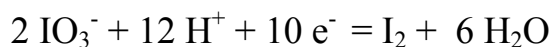
$$C(\text{KIO}_3) \cdot V(\text{KIO}_3) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$C(KIO_3) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) / V(KIO_3) = 0,09933 \cdot 26,55 / 25,00 = 0,1055 \text{ г/моль}$$

3) Титр розчину калію йодата дорівнює

$$T(KIO_3) = C(KIO_3) \cdot M_{ек}(KIO_3) / 1000 = 0,1055 \cdot 42,8 / 1000 = 0,004515 \text{ г/мл}$$

Молярна маса еквівалентів калію йодата для напівреакції

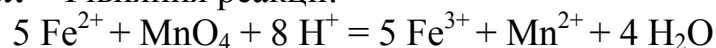


дорівнює $M_{ек}(KIO_3) = M(KIO_3) \cdot 1/5 = 214,00 / 5 = 42,50 \text{ г/моль}$.

Розрахунок окисно-відновних потенціалів

Приклад 14. Визначте окисно-відновні потенціали в процесі титрування ($[H^+] = 1$) 50 мл 0,1 М розчину солі Феруму (II) 0,1 н. розчином калію перманганату при додаванні: 1) 49,00 мл; 2) 50,00 мл; 3) 51,00 мл розчину $KMnO_4$.

Розв'язання: Рівняння реакції:



Кількість ммоль еквівалентів солі Феруму (II), взятого для титрування дорівнює:

$$n(Fe^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5 \text{ ммоль екв}$$

1) Кількість ммоль еквівалентів доданого калію перманганату дорівнює:

$$n_{ек}(KMnO_4) = 0,1 \cdot 49 = 4,9 \text{ ммоль-екв} < n(Fe^{2+})$$

Для напівреакції $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ потенціал визначимо за формулою Нернста:

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$$

Кількість ммоль еквівалентів Fe^{2+} дорівнює:

$$n_{ек} Fe^{2+} = 5,00 - 4,9 = 0,1 \text{ ммоль-екв.}$$

Кількість ммоль еквівалентів Феруму (III), що утворилося (3) дорівнює:

$$n_{ек} Fe^{3+} = n_{ек}(KMnO_4) = 4,9 \text{ ммоль-екв.}$$

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 4,9/0,1 = 0,87 \text{ В.}$$

2) Кількість доданого калію перманганату дорівнює

$$n_{ек}(KMnO_4) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль} = n(Fe^{2+}),$$

тобто досягнуто точку еквівалентності.

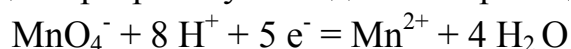
Потенціал в точці еквівалентності $E_{ТЕ}$ розрахуємо за рівнянням:

$$E_{ТЕ} = [E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5 \cdot E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})] / 6 = 0,77 + 5 \cdot 1,51 / 6 = 1,39 \text{ В.}$$

3) Кількість доданого калію перманганату дорівнює

$$n_{ек}(KMnO_4) = 0,1 \cdot 51 = 5,1 \text{ ммоль} > n(Fe^{2+}),$$

значить, потенціал будемо розраховувати для напівреакції:



за формулою Нернста:

$$E_2 = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,059/5 \cdot \lg [MnO_4^-] \cdot [H^+]^8 / [Mn^{2+}]$$

Кількість ммоль еквівалентів перманганат-іона дорівнює:

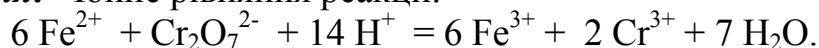
$$n_{ек} (MnO_4^-) = n_{ек} (KMnO_4) - n (Fe^{2+}) = 5,1 - 5,0 = 0,1 \text{ ммоль-екв}$$

Кількість ммоль-еквівалентів Mn^{2+} дорівнює:

$$n_{ек} (Mn^{2+}) = 0,1 \cdot 50 = 5,0 \text{ ммоль}$$
$$E_2 = 1,51 + 0,059 / 5 \cdot \lg 0,1/5 = 1,49 \text{ В.}$$

Приклад 15. Розрахувати криву титрування 0,1 М розчину солі феруму (II) 0,1 н. розчином калію дихромату в кислому середовищі при рН = 0.

Розв'язання: Іонне рівняння реакції:



Розрахунок виконаємо для точок, які відповідають окисненню 10; 50; 90; 99 і 99,9 % феруму, що міститься в розчині; для точки еквівалентності та точок, які відповідають додаванню 0,1; 1,0 і 10 % надлишку титранта – дихромату калію.

До точки еквівалентності потенціал розраховуємо для напівреакції досліджуваної речовини $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ за формулою:

$$E (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E^0 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) + 0,059 \cdot \lg [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$$

При визначенні потенціалу в першій точці кривої титрування концентрацію феруму(III) визначають, з огляду на те, що окислилося 10 % Феруму (II), що перебуває в розчині (початкова концентрація Fe^{2+} дорівнює 0,1 моль/л); тоді

$$C (Fe^{3+}) = 0,1 \cdot 10 / 100 = 0,01 \text{ моль/л}$$

Концентрація, що залишилася, Fe^{2+} складає 90 % початкової, тобто 0,09 моль/л; звідси:

$$E_1 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,01/0,09 = 0,715 \text{ В}$$

Аналогічно розраховують потенціал у точках, що відповідають окисненню 50; 90; 99 і 99,9 % феруму(II).

Окиснено 50% Fe^{2+} :

$$E_2 (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,05/0,05 = 0,770 \text{ В}$$

Окиснено 90% Fe^{2+} :

$$E_3 ((Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,09/0,01 = 0,825 \text{ В}$$

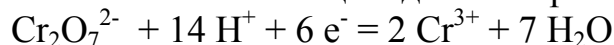
Окиснено 99% Fe^{2+} :

$$E_4 ((Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,099 / 0,001 = 0,886 \text{ В}$$

Окиснено 99,9% Fe^{2+} :

$$E_5 ((Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 0,0999 / 0,0001 = 0,944 \text{ В}$$

Після точки еквівалентності потенціал для напівреакції:



розраховуємо за формулою:

$$E (Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}) = E^0 (Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}) + 0,059 / 6 \cdot \lg [Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14} / [Cr^{3+}]^2$$

У точці кривої титрування, що відповідає додаванню 0,1% надлишку дихромату калію, молярну концентрацію еквівалентів відновленої форми хрому

(III) можна прийняти 0,1 моль/л; надлишкова ж концентрація дихромат-іона становить 0,1 % від еквівалентної кількості, тобто:

$$C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тоді потенціал системи дорівнює:

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}) = 1,33 + 0,059 / 6 \cdot \lg 10^{-4} / 0,1 = 1,30 \text{ В}$$

Аналогічно розраховують потенціал у точках, що відповідають додаванню 1% і 10% надлишку дихромату калію:

$$E = 1,32 \text{ В (1\% надлишку дихромату калію)}$$

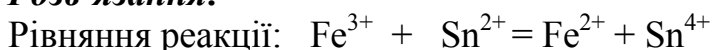
$$E = 1,38 \text{ В (10\% надлишку дихромату калію)}$$

Значення потенціалу в точці еквівалентності за формулою:

$$E_{\text{ТЕ}} = [z_1 \cdot E^0(\text{Ок}_1/\text{Відн}_1) + z_2 \cdot E^0(\text{Ок}_2/\text{Відн}_2)] / (z_1 + z_2) = \\ = (6 \cdot 1,33 + 1 \cdot 0,77) / (6 + 1) = 1,25 \text{ В}$$

Приклад 16. Для випадку титрування розчину Феруму (III) розчином стануму (II) розрахувати стрибок титрування при допустимій похибці визначення: 1) $\pm 0,1\%$; 2) $\pm 1\%$.

Розв'язання:



Для розрахунку стрибка титрування ΔE окисника Fe^{3+} відновленням Sn^{2+} застосуємо вище наведені формули.

$$1) E_{99,9\%} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg [(100,0 - 99,9) / 99,9] = 0,77 - 0,18 = 0,59 \text{ В}$$

$$E_{100,1\%} = 0,15 + 0,059 / 2 \cdot \lg [100 / (100,1 - 100,0)] = 0,15 + 0,09 = 0,24 \text{ В}$$

$$\Delta E_{\pm 0,1\%} = 0,59 - 0,24 = 0,35 \text{ В.}$$

$$2) E_{99\%} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg [(100,0 - 99,0) / 99,0] = 0,77 - 0,12 = 0,65 \text{ В}$$

$$E_{101\%} = 0,15 + 0,059 / 2 \cdot \lg [100 / (101,0 - 100,0)] = 0,15 + 0,06 = 0,21 \text{ В}$$

$$\Delta E_{\pm 1\%} = 0,65 - 0,21 = 0,44 \text{ В.}$$

Запитання, задачі, вправи

1. Окисно-відновне титрування (редоксометрія).
2. Основні вимоги до реакцій, які використовуються в редоксометрії.
3. Криві титрування в методі окисно-відновного титрування.
4. Які способи фіксування точки еквівалентності використовуються в методах редоксометрії?
5. Визначення електродного потенціалу в точці еквівалентності.
6. Індикатори, що використовуються в методі окисно-відновного титрування.
7. Перманганатометрія. Робочі розчини. Основні положення методу.
8. Чим відрізняється окиснення перманганатом в кислому середовищі від реакцій в нейтральному та лужному середовищах?
9. Чому натрію оксалат є більш зручною речовиною для встановлення титру KMnO_4 , ніж щавлева кислота?

10. Чому під час титрування оксалату перші краплі знебарвлюються повільно? Як можна прискорити цей процес? Що таке автокаталіз?
11. Йодометрія. Робочі розчини. Основні положення методу.
12. Чому йодометричне визначення неможна проводити при $\text{pH} \geq 8$ та при $\text{pH} \leq 0$?
13. Хроматометрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.
14. Броматометрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.
15. Цериметрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.
16. Нітритометрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.
17. Молярна концентрація нітратної кислоти становить 0,1121 моль/л. Розрахувати її нормальну концентрацію як окисника в реакції відновлення до NO: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
18. Скільки грамів KMnO_4 необхідно взяти для приготування 1,5 л 0,03 н. розчину його для титрування в кислому середовищі?
19. Скільки грамів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необхідно взяти для приготування 2л розчину з титром за ферумом 0,00567 г/мл? Яка нормальність розчину дихромату калія?
20. На титрування 20,00 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,00670$ г/мл) витратили 25,00 мл розчину KMnO_4 . Розрахувати нормальність та титр розчину KMnO_4 .
21. Розрахувати наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для приготування:
 - 1) 250 мл 0,05 н. розчину;
 - 2) 200 мл розчину з титром по перманганату калію 0,01340 г/мл.
22. До якого об'єму необхідно розбавити 1500 мл 0,1 н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для одержання розчину з титром за ферумом 0,005000 г/мл?
23. До 25,00 мл розчину H_2S додали 50 мл 0,01960 н. розчину I_2 , надлишок I_2 відтитрували 11,00 мл 0,0204 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Скільки грамів H_2S містилось в 1л досліджуваного розчину.
24. До наважки 0,1540 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ додали надлишок KI та хлоридної кислоти. Іод, що виділився, відтитрували 21,65 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Розрахувати нормальність розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та його титр за іодом.
25. Наважка калію іодиду 4,378 г розчинена в мірній колбі на 200 мл. На титрування 20 мл цього розчину після обробки окисником витратили 23,16 мл розчину тіосульфату ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,005248$ г/мл). Розрахувати вміст KI у зразку у відсотках.
26. Скільки грамів KMnO_4 треба взяти для приготування 5 л розчину, у якого $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005587$ г/мл.

27. Скільки грамів KMnO_4 треба взяти для приготування 1250 мл розчину, титр якого за перманганатом калію становить 0,001617 г/мл.
28. Наважка 3,5740 оксалату амонію розчинена в мірній колбі на 500 мл. Розчин доведений до мітки. Визначте концентрацію розчину у вигляді:
- $T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$;
 - $T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KMnO}_4}$;
 - нормальність.
29. На титрування іоду, який виділився з розчину іодиду наважкою 0,1154 г калію дихромату, витратили 23,74 мл розчину тіосульфату натрія. Знайти
- $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$;
 - $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{l}}$.
30. Розрахувати наважку залізної руди, яку необхідно взяти для аналізу на визначення заліза, якщо руда містить близько 50% заліза, та на титрування витрачено 20 мл 0,01 н. розчину перманганату калія.
31. До 25,00 мл розчину H_2S додали 50 мл 0,01960 н. розчину I_2 , надлишок I_2 відтитрували 11,00 мл 0,0204 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Скільки грамів H_2S містилось в 1л досліджуваного розчину?
32. Розрахувати стандартний окісно-відновний потенціал пари $\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}^+/\text{HAsO}_2$ та напрямок протікання реакції при $[\text{H}^+] = 4$ моль/л, $E^\circ = 0,56$ В.
- $$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
33. Розрахувати потенціали редоксо-систем:
- $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$; якщо $E^\circ = 0,54$ В, $\text{pH} = 5$, $[\text{I}^-] = 0,13$ моль/л;
 - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; якщо $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л,
 $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 0,2$ моль/л.
34. Яке значення редокс-потенціалу в розчині, що містить пару $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ при умові, що $C_{\text{ок}} = 0,22$ моль/л, $C_{\text{відн}} = 0,33$ моль/л, $C_{\text{HNO}_3} = 0,5$ моль/л?
35. Розрахувати стрибок титрування при титруванні розчину сульфату заліза (II) розчином перманганату калію при $\text{pH} = 0$ у точках, що відповідають недостатчі й надлишку KMnO_4 на 0,1 % при 25°C .

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ОСАДЖЕННЯ (ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ)

Аргентометрія. Умови титрування хлорид та бромід-іонів за методом Мора. Умови титрування галогенідів (Cl^- , Br^- , I^- -іонів), тіоціанат-іонів у присутності адсорбційних індикаторів: флуоресцеїн, еозин. Механізм дії адсорбційних індикаторів.

Тіоціанатометрія (роданометрія) Умови титрування за методом Фольгарда. Переваги перед методами Мора та Фаянса-Ходакова.

Побудова кривих титрування.

Титриметричні методи осадження засновані на реакціях, в ході яких утворюється малорозчинна сполука. Суть методів полягає в тому, що до

розчину певної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину. В осаджувальному титруванні можуть бути використані реакції, які відповідають наступним вимогам:

- утворений осад повинен бути практично нерозчинним ($DP \leq 10^{-10}$ для бінарних електролітів; $DP \approx 10^{-12}$ для осадів іншого складу);
- реакція осадження повинна відбуватися швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення перенасичених розчинів;
- результати титрування не повинні в помітному ступені спотворюватись процесами співосадження.

В аналітичній практиці найбільш широко застосовують аргентометрію (метод Мора, метод адсорбційних індикаторів Фаянса-Ходакова); тіоціанометрію (метод Фольгарда). В осаджувальному титруванні застосовуються індикатори: K_2CrO_4 , флуоресцеїн, еозин, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Криві титрування в титриметричному методі осадження

Криві титрування в титриметричному методі осадження – це криві зміни концентрації іону, що визначають, в процесі титрування. Як приклад розглянемо зміну pCl ($pCl = -\lg [Cl^-]$) при титруванні 100 мл 0,1 М розчину натрію хлориду розчином аргентуму нітрату цієї ж концентрації. ($DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)

Додано $AgNO_3$ (v), мл	Розрахунки $[Cl^-]$, моль/л	Значення $pCl = -\lg [Cl^-]$
0	10^{-1}	1
90	$[Cl^-] = \frac{v_1 \cdot C(Cl^-)}{v + 100} = \frac{(100 - 90) \cdot 0,1}{90 + 100} = 5 \cdot 10^{-3}$	2,3
99,8	$[Cl^-] = \frac{v_2 \cdot C(Cl^-)}{v + 100} = \frac{(100 - 99,2) \cdot 0,1}{99,2 + 100} = 1 \cdot 10^{-4}$	4,0
100 (ТЕ)	$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{DP_{AgCl}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,32 \cdot 10^{-5}$	4,87
100,2	$[Ag^+] = \frac{v_3 \cdot C(Ag^+)}{v + 100} = \frac{(100,2 - 100) \cdot 0,1}{100,2 + 100} = 1 \cdot 10^{-4}$, звідси $[Cl^-] = \frac{DP_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 1,78 \cdot 10^{-6}$ моль/л	5,75
...

Завдання: За даними таблиці побудуйте криву титрування зміни концентрації іону хлору від об'єму доданого титранту аргентуму нітрату в координатах pCl від V (мл)

Чим більше концентрація розчинів та менше добуток розчинності сполуки, що випадає в осад, тим більше величина стрибка титрування, тобто точність аналізу вища.

Приклад 1. Для приготування 250 мл 0,01 н. розчину NaCl взяли наважку 0,1627 г; на титрування 25,00 мл пішло 12,1 мл 0,0102 н. розчину аргентуму нітрату. Визначте відсоткову кількість хлору в наважці.

Розв'язання:

1) Визначимо титр розчину аргентуму нітрату за Хлором, тобто визначимо, скільки грамів іонів Хлору прореагує з 1 мл данного розчину:

$$T_{AgNO_3/Cl^-} = \frac{N \cdot E(Cl^-)}{1000} = \frac{0,0102 \cdot 35,45}{1000} = 0,0003616 \text{ г / мл}$$

2) Визначимо, скільки грамів Хлору міститься в 25 мл розчину натрію хлориду:

$$0,0003616 \cdot 12,1 = 0,004375 \text{ г}$$

3) Кількість Хлору в 250 мл в 10 разів більше, тобто 0,04375 г

4) Відсоткова кількість Хлору в аналізованому зразку дорівнює:

$$\omega\% = \frac{0,04375 \cdot 100\%}{0,1627} = 26,89\%.$$

Всі розрахунки можуть бути зведені в один математичний вираз:

$$\omega\% = \frac{0,0102 \cdot 35,45 \cdot 12,1 \cdot 250 \cdot 100\%}{1000 \cdot 0,1627 \cdot 25} = 26,89\%.$$

Такі ж результати можна одержати іншим способом:

Спочатку визначимо нормальність приготовленого розчину натрію хлориду:

$$N_{NaCl} = \frac{N_{AgNO_3} \cdot V}{V_{ал}} = \frac{0,0102 \cdot 12,1}{25} = 0,004957 \text{ моль} \cdot \text{екв / л}$$

Кількість Хлорид-іонів в наважці:

$$m(Cl^-) = \frac{N_{NaCl} \cdot E(Cl^-) \cdot V_{колби}}{1000} = \frac{0,004957 \cdot 35,45 \cdot 250}{1000} = 0,04392 \text{ г}$$

Відсоткова кількість Хлору в аналізованому зразку дорівнює:

$$\omega\% = \frac{0,04375 \cdot 100\%}{0,1627} = 26,89\%.$$

Аналогічно ведуть розрахунки при визначенні відсоткового вмісту натрію хлориду в технічному зразку, замість $E_{(Cl)}$ беруть $E_{(NaCl)}$.

Приклад 2. 0,2647 г хлороводневої кислоти розчинили в мірній колбі на 100 мл. До 10 мл цього розчину добавили 16 мл 0,0215 н. розчину аргентуму хлориду. На титрування надлишку $AgNO_3$ було витрачено 12,50 мл 0,0198 н. розчину NH_4CNS . Визначте відсотковий вміст HCl в зразку.

Розв'язання: 1) Об'єм розчину $AgNO_3$, що вступив в реакцію з NH_4CNS за законом еквівалентів дорівнює:

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{V_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{CNS}}}{N_{\text{AgNO}_3}} = \frac{12,50 \cdot 0,0198}{0,0215} = 11,41 \text{ мл}$$

2) Об'єм розчину AgNO_3 , що прореагував з HCl :

$$V(\text{AgNO}_3) = 16 - 11,41 = 4,59 \text{ мл}$$

3) Нормальність приготовленого розчину HCl :

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{ал}}} = \frac{0,0215 \cdot 4,59}{10} = 0,00987 \text{ моль} \cdot \text{екв} / \text{л}$$

4) Маса HCl у взятій наважці:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{колби}}}{1000} = \frac{0,00987 \cdot 36,46 \cdot 100}{1000} = 0,0390 \text{ г}$$

5) Відсотковий вміст хлороводневої кислоти дорівнює:

$$\omega_{\text{HCl}} \% = \frac{0,0390 \cdot 100\%}{0,2647} = 14,73\%$$

МЕТОДИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (КОМПЛЕКСИМЕТРІЯ)

Комплексиметрія заснована на реакціях утворення комплексів. Використовуючи реакції комплексоутворення, можна визначати як катіони багатьох металів, так і аніони (методи меркуриметрії, фтородиметрії, цианодиметрії та ін.). Для того, щоб реакція комплексоутворення могла бути використана в комплексометрії, вона повинна протікати з достатньою швидкістю, стехіометрично й кількісно.

Стехіометричність перебігу реакції залежить від координаційного числа комплексоутворювача (воно повинно бути малим) і від дентатності ліганду. Неорганічні ліганди, в більшості випадків, монодентатні (Cl^- , CN^- , SCN^- , NH_3 та інші), в комплексиметрії їх використання обмежене, тому що на відміну від полідентатних лігандів, комплексоутворення з ними, в більшості випадків, протікає нестехіометрично. Крім того, застосуванню монодентатних лігандів в комплексометрії перешкоджає те, що ступінчасті константи нестійкості ($K_{\text{нест}}$) або стійкості ($K_{\text{ст}}$) відповідних комплексів мало різняться між собою. Тому при збільшенні кількості доданого ліганда концентрація іона металу змінюється поступово й крива титрування не має стрибка.

В аналітичній практиці найбільш широке застосування одержали меркуриметричний і комплексометричний методи аналізу.

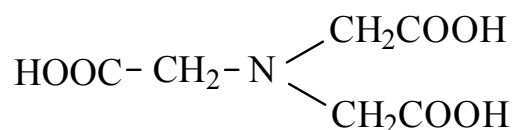
Більш перспективно використовувати полідентатні ліганди.

КОМПЛЕКСОМЕТРІЯ (ТРИЛОНОМЕТРІЯ)

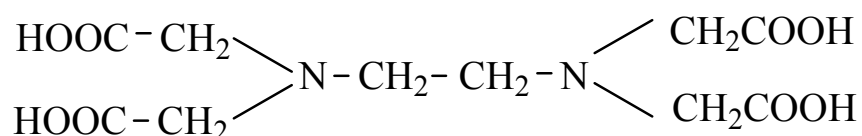
Титрування з використанням полідентатних органічних реагентів називають комплексометрією (комплексометричне титрування). До комплексонів відносять групу поліаміно-поліоцтових кислот, що містять

імінодіоцтові фрагменти - $N(CH_2COOY)_2$, пов'язані з різними аліфатичними й ароматичними радикалами:

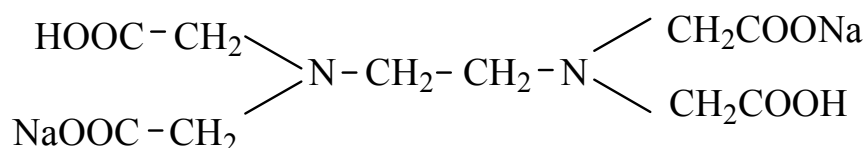
Найпростіший комплексон – нітрилотриоцтова кислота, відома за назвою комплексон I (H_3Y):



Найбільше значення має чотирьохосновна етилендіамінтетраоцтова кислота (H_4Y):



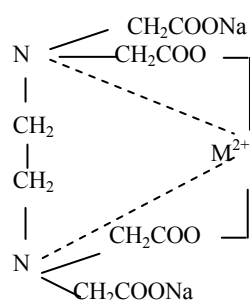
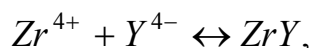
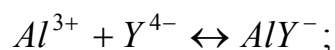
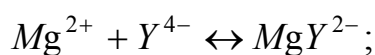
У комплексометрії як титруючий реагент-комплексон - найчастіше використовують дигідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, яка має також назву комплексон III, трилон Б, ЕДТА (умовна формула $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$). Ця сіль більш розчинна у воді (108 г/дм^3 при 22°C), ніж кислота ($0,25 \text{ г/дм}^3$ при 22°C).



ЕДТА утворює з металами міцні внутрішньокмплексні сполуки, тому що крім іонів водню карбоксильної групи молекула ЕДТА містить два атоми нітрогену, що мають неподільні пари електронів, тобто має потенційну можливість утворювати шість зв'язків з іоном металу й розглядається як шестидентатний ліганд.

Реакції взаємодії різних катіонів з ЕДТА в розчині можна представити рівняннями:

Наприклад:



з яких видно, що незалежно від заряду катіона утворюються внутрішньокмплексні сполуки зі співвідношенням $M^{n+} : Y^{4-} = 1 : 1$.

Ця унікальна властивість ЕДТА дозволяє виразити титр ЕДТА за металом формулою:

$$T_{Y/M} = \frac{C(Y) \cdot M(M)}{1000} = \frac{C_{екв}(Y) \cdot M_{екв}(M)}{1000}, \quad \left(f_{екв}(Y) = f_{екв}(M) = \frac{1}{2} \right),$$

де, $C(Y)$ – молярна концентрація ЕДТА, моль/дм³;

M – молярна маса металу M , г/моль;

$C_{екв}(Y)$ – молярна концентрація еквівалента ЕДТА $\left(= \frac{1}{2} C_Y \right)$, моль/дм³;

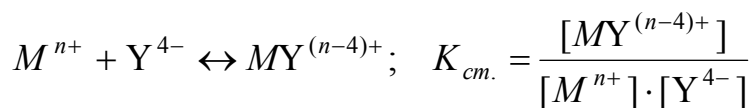
$M_{екв}$ – молярна маса еквівалента металу $\left(= \frac{1}{2} M \right)$, г/моль.

Взагалі, в реакціях комплексоутворення для речовин інколи досить важко визначити поняття «молярна маса еквівалента», тому в ряді випадків доцільно проводити розрахунки, базуючись на стехіометрії реакції.

Вплив кислотності

Як видно з формули, ЕДТА – чотирьохосновна кислота. Ступінчасті константи її дисоціації відповідають значенням рК: 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. Добуток констант характеризується $pK_{заг} = 21,2$. У комплексі катіон металу заміщує водневі іони двох або більше карбоксильних груп реактиву. Тому концентрація водневих іонів має дуже велике значення для титрування розчином ЕДТА.

Міцність комплексу $MY^{(n-4)+}$ виражається значенням константи стійкості комплексного іона або константою нестійкості $K_{нест}$:



$$\text{або } K_{нест.} = \frac{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}{[MY^{(n-4)+}]}.$$

Таблиця 2.2 $pK_{нест}$ для деяких металів мають такі значення:

Іон металу	$pK_{нест}$	Іон металу	$pK_{нест}$
Магній	8,7	Купрум	18,8
Кальцій	10,7	Цинк	16,5
Манган	13,8	Алюміній	16,1
Кобальт	16,3	Ферум	25,1

Розраховуючи умови титрування, беруть до уваги ряд вимог. У точці еквівалентності іони металу практично повністю, наприклад на 99,9 %, повинні бути зв'язані у комплекс. Зв'язування іонів металу в комплекс збільшується із зростанням рН. Але не можна надто збільшувати рН, інакше перед титруванням може випасти осад гідроксиду металу.

Для прикладу визначення розглянемо умови титрування Феруму. У сильнокислому середовищі (рН=1), виходячи з $pK_{заг}$ ЕДТА, можна визначити концентрацію їх вільних іонів. Нехай після титрування Феруму в розчині залишається надлишок 0,1 мл 0,1 н розчину ЕДТА в об'ємі 100 мл, що

відповідає концентрації 10^{-4} моль/л. Позначивши молекулу ЕДТА через H_4Y , знаходимо: $[Y^{4-}] = \frac{K_{заг} [H_4Y]}{[H^+]^4} = \frac{10^{-21,2} \cdot 10^{-4}}{(10^{-1})^4} = 10^{-21,2}$.

Отже, концентрація вільних іонів ЕДТА дуже мала, і тільки метали, які утворюють дуже стійкі комплекси з ЕДТА, можуть титруватися в цих умовах. Наприклад, для комплексу Феруму маємо $pK_{FeY^-} = 25,1$. Звідси



$$[FeY^-] / [Fe^{3+}] = [Y^{4-}] / K_{FeY^-} = 10^{-21,2} / 10^{-25,1} \approx 10^4,$$

тобто практично всі іони Феруму (у співвідношенні $10^4 : 1$) будуть зв'язані у комплекс із ЕДТА, незважаючи на сильноокисле середовище.

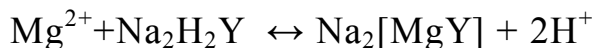
Для Алюмінію $pK_{AlY^-} = 16,1$. Аналогічний розрахунок показує, що при $pH=1$ відношення зв'язаного в комплекс Алюмінію до вільних іонів буде дорівнювати лише 10^{-5} . Отже, Алюміній в цих умовах не титруватиметься розчином ЕДТА. Щоб відбулося кількісне відтитрування іонів Алюмінію, необхідно створити $pH 5$.

Досліджуваний іон металу часто присутній у титруємому розчині не тільки у вигляді вільного іона M^{n+} або комплексу з ЕДТА $MY^{(n-4)+}$, але і у вигляді комплексів з компонентами буферного розчину або гідроксид-іонами. Так, при титруванні багатозарядних іонів навіть у кислому середовищі можуть утворюватися гідроксокомплекси. Для запобігання випадіння гідроксидів металів до розчину часто додають допоміжні комплексоутворюючі речовини, наприклад, аміак, тартрат, цитрат і т.ін.

Способи встановлення кінцевої точки титрування.

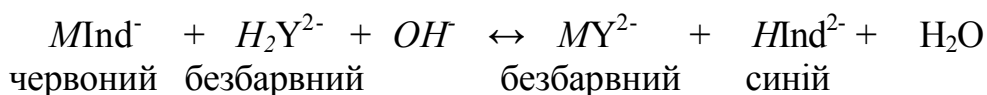
Металоіндикатори

Встановлення кінцевої точки титрування (КТТ) можна проводити як візуально, так і інструментально. ЕДТА, як і інші комплексони, утворює міцні, розчинні у воді комплексні сполуки з іонами Магнію, Кальцію, Цинку, Кадмію, Плюмбуму, Мангану та інших металів. Утворення комплексу можна подати рівнянням реакції:



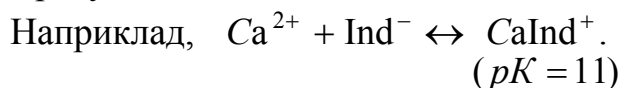
Для того, щоб змістити рівновагу в бік утворення комплексу, додають аміачний буферний розчин, що надає високе значення pH розчину.

При візуальному способі встановлення ТЕ застосовують так звані *металоіндикатори* (еріохром чорний Т, мурексид і інші). Еріохром чорний Т з іонами магнію, кальцію і деякими іншими утворює комплекси, інтенсивно забарвлені в темно-червоний колір. Перехід забарвлення від темно-червоного до синього чіткий, тому цей індикатор є дуже чутливим. Під час титрування розчином ЕДТА іони металу зв'язуються титрантом в більш міцні комплексні сполуки, аніони індикатора переходять до розчину і забарвлюють його в точці еквівалентності (ТЕ) в синій колір, властивий індикатору.

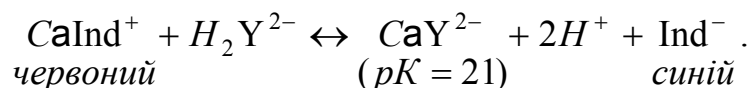


Основною умовою комплексометричного титрування є вимога, щоб в ТЕ досліджувані катіони були практично повністю зв'язані в комплекс з комплексом.

Константа стійкості таких комплексів повинна бути досить великою. Але при цьому катіони повинні утворювати з металоіндикатором комплекси, що характеризуються меншою міцністю, ніж їхні комплекси з комплексом.



При титруванні розчином ЕДТА ці комплекси руйнуються за реакцією



Титрування розчином ЕДТА проводиться при строго визначених умовах, з яких найбільше значення має дотримання необхідного значення рН розчину.

Необхідно враховувати, що при утворенні комплексу катіона металу з комплексом звільняються іони Гідрогену, що знижує значення рН розчину, тому використовують буферні розчини з певним значенням рН.

Методи комплексометричного титрування

Пряме титрування

Його проводять, якщо реакція комплексоутворення аналізуємого металу з розчином ЕДТА відповідає вимогам, що пред'являються до реакцій титриметрії (достатня швидкість, відсутність побічних реакцій, можливість фіксування ТЕ).

Прямим титруванням при правильно обраних умовах і правильно обраному металоіндикаторі можна визначити вміст близько 30 іонів металів. А якщо різниці логарифмів умовних констант стійкості:

$$(\Delta \lg K^{ef} = \lg K_{MY}^{ef} - \lg K_{M_2Y}^{ef})$$

відрізняються більш ніж на 4 одиниці, можна послідовно визначити кілька елементів у розчині.

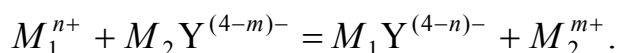
Селективність комплексометричного титрування можна підвищити шляхом поділу або маскуванню компонентів, що заважають (наприклад, маскуванню іонів, що заважають, Fe (III) проводять шляхом зв'язування їх у комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$).

Зворотне титрування

Його проводять у тих випадках, коли реакція утворення комплексу з ЕДТА протікає повільно, або комплекс з комплексом дуже стійкий і неможливо підібрати металоіндикатор, або в розчині присутні аніони, що в

умовах прямого титрування здатні утворювати з катіоном, що визначають, поганорозчинні сполуки. При зворотному титруванні до досліджуваного розчину додають надлишок розчину ЕДТА, витримують (іноді підігрівають) суміш до закінчення реакції, потім надлишок ЕДТА титрують стандартним розчином підходящої речовини.

Замісникове титрування (або титрування замісника) також використовують у випадках, коли немає відповідного метало індикатора. Цей метод заснований на реакції, при якій певний іон металу M_1^{n+} витиснює в еквівалентних кількостях іон металу M_2^{m+} з його менш стійкого комплексу з ЕДТА:



Іони M_2^{m+} титрують розчином ЕДТА з підходящим металоіндикатором. Наприклад, визначення іонів барію проводять шляхом витиснення цинку (II) з комплексів з ЕДТА в аміачному буферному розчині із рН 10.

Непряме титрування застосовують для визначення елементів, які не утворюють комплекси з ЕДТА. Наприклад, сульфід-, сульфат-, фосфат-аніони й ін., осаджують надлишком стандартного розчину будь-якого іона металу, осад відокремлюють, а у фільтраті визначають надлишок катіона-осаджувача шляхом титрування розчином ЕДТА.

Приклад 1. Визначте масову частку речовини Fe_2O_3 у досліджуваному зразку, наважку якого масою 0,2500 г (m_n) розчинили, об'єм розчину довели до 100 мл і аліквотну частину 15 мл його відтитрували 20 мл 0,02 н розчину ЕДТА (Y).

Розв'язання: 1) Визначаємо масу металу ($m(M)$) в аліквотній частині ($V_{ал}$) розчину за формулою: $m(M) = T_{Y/M} \cdot V_Y$,

де, $T_{Y/M}$ – титр розчину ЕДТА (трилона Б) за металом (у наведеному прикладі досліджуваний метал – залізо), який можна розрахувати за формулою:

$$T_{Y/Fe} = \frac{C_{екв}(Y) \cdot M_{екв}(Fe)}{1000} = \frac{0,02 \cdot 28}{1000} = 0,00056 \text{ г / см}^3;$$

$$m(Fe)_{ал} = T_{Y/Fe} \cdot V_Y = 0,00056 \cdot 20 = 0,0112 \text{ г.}$$

2) Визначаємо масу речовини, тобто Fe_2O_3 , що відповідає об'єму аліквоти за формулою: $m = m(M) \cdot F$, де, F фактор перерахунку:

$$F_{Fe_2O_3/Fe} = \frac{M(Fe_2O_3)}{2 \cdot M(Fe)} = \frac{160}{2 \cdot 56} = 1,43; \text{ тоді}$$

$$m(Fe_2O_3) = m(Fe) \cdot F_{Fe_2O_3/Fe} = 0,0112 \cdot 1,43 = 0,016 \text{ г.}$$

3) Визначимо масу аналізованої речовини за формулою:

$$m(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3) \cdot V_p}{V_{ал}} = \frac{0,016 \cdot 100}{15} = 0,1076 \text{ г,}$$

де, V_p – об'єм досліджуваного розчину.

4) Визначаємо масову частку Fe_2O_3 у наважці:

$$\omega(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{m_{нав.}} = \frac{0,1076}{0,2500} = 0,4304 (43,04\%).$$

Приклад 2. Визначте масу Zr^{4+} в розчині, якщо після додавання 25 см^3 (V_1) $0,01 \text{ н}$ розчину ЕДТА (Y) надлишок останнього відтитрували 10 см^3 (V_2) $0,01 \text{ н}$ розчином стандартної речовини $MgSO_4$.

Розв'язання: За законом еквівалентів:

1) Визначаємо загальну кількість ЕДТА:

$$n_{ек} \cdot (Y)_{заг} = V_1 \cdot C_{екв} = 25 \cdot 0,01 = 0,25 \text{ ммоль} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

2) Визначаємо надлишок ЕДТА:

$$n_{ек} (Y)_{надл.} = n_{ек} (MgSO_4) = V_2 \cdot C_{екв} = 10 \cdot 0,01 = 0,1 \text{ ммоль} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

3) Визначимо кількість моль-еквівалентів Zr^{4+} у розчині, що дорівнює кількості ЕДТА ($n_{ек}$), яка провзаємодіяла з Zr^{4+} :

$$n_{ек} (Zr^{4+}) = n_{ек}(Y)_г = n_{ек}(Y)_{заг} - n_{ек}(Y)_{надл.} = 2,5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

4) Визначаємо масу Zr^{4+} ($z_{екв}$ – фактор еквівалентності, який дорівнює $1/2$):

$$m (Zr^{4+}) = n_{ек} (Zr^{4+}) \cdot M (Zr^{4+}) \cdot z_{екв} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 91 \cdot 1/2 = 0,007 \text{ г}.$$

Приклад 3. Титр розчину ЕДТА (Y) за речовиною TiO_2 дорівнює $0,00040 \text{ г/см}^3$. Визначте молярну концентрацію й молярну концентрацію еквівалента розчину ЕДТА (Y).

Розв'язання: За формулою: $T(Y/TiO_2) = \frac{C(Y) \cdot M(TiO_2)}{1000}$, звідси

$$C(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{79,90} = 0,0055 \text{ моль/л};$$

$$C_{екв}(Y) = \frac{0,00040 \cdot 1000}{39,95} = 0,011 \text{ моль/л},$$

$$\text{або } C_{екв}(Y) = \frac{C(Y)}{z_{екв}} = \frac{0,0055}{1/2} = 0,011 \text{ (моль-екв/л)}.$$

Приклад 4. Магнію хлорид ($MgCl_2$) перевели в розчин загальним об'ємом 100 см^3 . На титрування аліквоти об'ємом $V_1(10 \text{ см}^3)$ пішло $V_2(6,9 \text{ см}^3)$ розчину ЕДТА (Y), концентрація якого дорівнює $0,03 \text{ моль-екв/дм}^3$. Визначте наважку речовини $MgCl_2$.

Розв'язання: Визначаємо кількість моль катіона металу (Mg^{2+}) в аліквоті за законом еквівалентів:

$$n_{ек} (Mg^{2+}) = n_{ек} (Y) = V_2 \cdot C_{ек} (Y) = 6,9 \cdot 0,03 = 0,207 \text{ ммоль} \cdot \text{екв}.$$

Визначаємо масу катіонів Mg^{2+} в аліквоті:

$$m(\text{Mg}^{2+})_{ал} = n_{екв}(\text{Mg}^{2+}) \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \cdot z_{екв} = 0,207 \cdot 24,3 \cdot \frac{1}{2} = 2,5 \text{ мг}.$$

Визначаємо масу катіонів Mg^{2+} у наважці

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{m(\text{Mg}^{2+})_{ал} \cdot V_{заг}}{V_{ал}} = \frac{2,5 \cdot 100}{10} = 25 \text{ мг}.$$

Визначаємо масу наважки речовини $\text{A}(\text{MgCl}_2)$:

$$m(\text{MgCl}_2) = m(\text{Mg}^{2+}) \cdot F = 25 \cdot 3,92 = 98 \text{ мг} = 0,0980 \text{ г}.$$

$$F = \frac{M(\text{MgCl}_2)}{M(\text{Mg})} = \frac{95,3}{24,3} = 3,92$$

Запитання, задачі, вправи

1. Метод осадження. Робочі розчини. Основні положення методу.
2. Основні вимоги до реакцій, які використовуються в методі осаджувального титрування.
3. Як залежить величина стрибка титрування на кривій титрування в методі осадження від температури, добутка розчинності, іонної сили, концентрації розчинів?
4. Аргентометрія. Метод Мора. Метод Фаянса-Ходакова.
5. Тіоціанатометрія (роданометрія або метод Фольгарда) Умови застосування методу.
6. Меркурометрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.
7. Методи комплексоутворення. Комплексиметрія (Меркуриметричне титрування).
8. Комплексонометрія (трилонометрія). Застосування методу.
9. Металохромні індикатори, механізм їх дії.
10. Які вимоги до реакцій в методі комплексонометричного титрування?
11. Скільки грамів Аргентуму необхідно взяти для приготування 200 мл розчину, що необхідний для встановлення титру 0,1 н. NH_4SCN ?
12. Наважка KCl 1,4960 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. Скільки мл 0,1 н. AgNO_3 необхідно використати для титрування 25,00 мл розчину KCl .
13. Наважку NaCl 2,9010 г розчинили в мірній колбі на 1000 мл. 25 мл цього розчину відтитрували 25,80 мл розчину AgNO_3 . Визначте нормальність та титр розчину AgNO_3 .
14. Для визначення вмісту основного продукту в калію бромиді 0,3038 г його розчинили в воді. Розчин, що отримали, відтитрували 23,80 мл розчину AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = 0,003546$ г/мл). Визначте вміст KBr у зразку у відсотках.
15. Розрахувати нормальність розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, якщо на титрування наважки NaCl 0,0585 г витратили 20,00 мл цього розчину.

16. Скільки грамів KCl міститься в 250 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл його витратили 26,45 мл 0,0500 н. $AgNO_3$?
- 17.3 наважки $NaCl$ приготували розчин в колбі ємністю 500 мл. До 25 мл цього розчину додали 50 мл 0,1н розчину роданіду. Розрахувати наважку $NaCl$.
18. Скільки мілілітрів 0,105 н. KCN необхідно для титрування 20,00 мл розчину $AgNO_3$ ($T_{AgNO_3} = 0,01126$ г/мл)?
19. Скільки мілілітрів 0,05 н. $AgNO_3$ необхідно для титрування 25,00 мл розчину, який отримали при розчиненні 0,1052г $NaCl$ у воді.
- 20.3 наважки хлориду натрію приготували розчин в колбі на 500 мл. До 25 мл розчину прилили 50,0 мл 0,1 н. розчину $AgNO_3$. На титрування надлишку $AgNO_3$ витратили 25 мл 0,1 н. розчину NH_4SCN . Яка повинна бути маса наважки $NaCl$?
21. Розрахувати кількість Al^{3+} , якщо до розчину додали 15,00 мл 0,110 н Na -ЕДТА. Надлишок останнього відтитрували 3мл 0,101 н. розчину $ZnSO_4$.
22. Яку наважку силікату з масовою часткою оксиду заліза (III) 4% необхідно взяти для прямого комплексонометричного титрування заліза (III), щоб витратити 20 мл 0,02М розчину ЕДТА.
23. Розрахувати значення pCl та pAg в точці еквівалентності при титруванні 0,1М розчину KCl 0,1М розчину $AgNO_3$.
24. Який об'єм 0,046 М розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ необхідний на титрування 23 мл 0,1051М розчину $ZnSO_4$?
25. На титрування 20 мл розчину, який приготували з 1,525 г $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ в мірній колбі на 500 мл, витратили 19,55 мл розчину трилону Б. Визначте його нормальність та титр.
26. На титрування розчину, який приготували розчиненням 0,1021 г $NaCl$, використали 38,40 мл розчину $Hg(NO_3)_2$. Визначте нормальність розчину $Hg(NO_3)_2$ та $T_{Hg(NO_3)_2/Cl}$.
27. Для встановлення титру робочого розчину трилону Б взято 1,325 г сухого карбонату кальція $CaCO_3$ та розчинено в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25 мл цього розчину витрачено 26,47 мл розчину трилону Б. Визначте титр по кальцію та нормальність розчину трилону Б.
28. Розрахувати нормальну концентрацію цирконію в розчині, якщо при титруванні 20 мл цього розчину з хромогеном чорним до синього кольору пішло 10,15мл 0,1н розчину трилону Б.
29. Розрахувати нормальну концентрацію магнію у воді, якщо при титруванні 100 мл води трилоном Б з хромогеном чорним до синього кольору пішло 19,20 мл 0,1012 н розчину трилону Б.
30. Визначте рН для кількісного визначення комплексонометричним методом іонів а) Магнію; б) Купруму; в) Кальцію, використовуючи константи нестійкості цих металів.

**Тестові завдання для контролю знань з теми:
Титриметричні методи аналізу**

1. У методах окисно-відновного титрування використовують для визначення кінцевої точки титрування (КТТ) органічний розчинник для витягу надлишку титранта. Назвіть метод.
 - A. Йодометрія
 - B. Нітритометрія
 - C. Церіметрія
 - D. Броматометрія
 - E. Аскорбінометрія
2. Підберіть відповідний індикатор для фіксування кінцевої точки титрування в методі нітритометрії:
 - A. Тропеолін 00+метиленовий синій
 - B. Метиленовий синій
 - C. Метилловий жовтогарячий
 - D. Розчин крохмалю
 - E. Дифеніламін
3. Запропонуйте редокс-метод кількісного визначення солей феруму (II) у розчині, що містить хлороводневу кислоту:
 - A. Дихроматометрія
 - B. Йодометрія
 - C. Перманганатометрія
 - D. Нітритометрія
 - E. Аскорбінометрія
4. Визначення галогенід-іонів за методом Фольгарда варто проводити в:
 - A. Азотнокислому середовищі
 - B. Оцтовокислому середовищі
 - C. Нейтральному середовищі
 - D. Слабко лужному середовищі
 - E. Сильно лужному середовищі
5. У якому з титриметричних методів аналізу використовують зовнішні й внутрішні індикатори:
 - A. Комплексонометрія
 - B. Алкаліметрія
 - C. Нітритометрія
 - D. Перманганатометрія
 - E. Аргентометрія
6. Методом прямій комплексонометрії визначають концентрацію:
 - A. Іонів водню
 - B. Аніонів сильних кислот
 - C. Аніонів слабких кислот

- D. Гідроксид-іонів
E. Катіонів металів
7. Який з наведених розчинів використовують як титрант у методі алкаліметрії:
A. Хлороводнева кислота
B. Калію гідроксид
C. Щавлева кислота
D. Натрію тетраборат
E. Амонію гідроксид
8. Вкажіть, у якому методі окисно-відновного титрування використовують для фіксування кінцевої точки титрування зовнішні індикатори
A. Нітритометрія
B. Перманганатометрія
C. Йодометрія
D. Церіметрія
E. Броматометрія
9. Вкажіть, у якому методі окисно-відновного титрування використовують для фіксування кінцевої точки титрування специфічний індикатор крохмаль.
A. Йодометрія
B. Перманганатометрія
C. Нітритометрія
D. Церіметрія
E. Броматометрія
10. Вкажіть, у якому методі окисно-відновного титрування використовують для фіксування кінцевої точки титрування специфічні рН-індикатори
A. Броматометрія
B. Перманганатометрія
C. Нітритометрія
D. Церіметрія
E. Йодометрія
11. Підберіть первинний стандарт для титранта: розчину KMnO_4
A. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
B. NaNO_2
C. KBrO_3
D. Na_2CO_3
E. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
12. Підберіть первинний стандарт для титранта: розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
A. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
B. NaNO_2
C. Na_2CO_3
D. As_2O_3

Е. KMnO_4

13. Підберіть правильний спосіб титриметричного аналізу, якщо речовина, визначається летка:

- А. Спосіб зворотного титрування
- В. Спосіб прямого титрування
- С. Титрування за заміщенням
- Д. Титрування з інструментальним фіксуванням точки еквівалентності
- Е. Метод окремих наважок

14. Підберіть правильний спосіб титриметричного аналізу, якщо речовина реагує з титрантом стехіометрично, але повільно:

- А. Спосіб зворотного титрування
- В. Титрування за заміщенням
- С. Спосіб прямого титрування
- Д. Титрування з інструментальним фіксуванням точки еквівалентності
- Е. Метод окремих наважок

15. Для визначення масової частки натрію хлориду у фізіологічному розчині хімік-аналітик застосував метод Мору, титрантом якого служить:

- А. Амонію тиоцианат
- В. Аргентуму нітрат
- С. Натрію тетраборат
- Д. Гідраргіруму(I) нітрат
- Е. Гідраргіруму (II) нітрат

16. Для визначення масової частки хлорид-іонів у зразку повареної солі досліджуваний розчин відтитрували розчином аргентуму нітрату в присутності індикатора калію хромату. Який метод аналізу був використаний ?

- А. Меркурометричне титрування
- В. Метод Фольгарда
- С. Метод Фаянса-Ходакова
- Д. Метод Мора
- Е. Трилонометрія

17. Кількісний вміст пероксида водню можна визначити безіндикаторним методом:

- А. Аргентометрії
- В. Броматометрії
- С. Йодометрії
- Д. Нітритометрії
- Е. Перманганатометрії

18. У контрольно-аналітичній лабораторії хімікові необхідно провести стандартизацію розчину натрію гідроксида. Який первинний стандартний розчин він може для цього використовувати:

- А. Оцтової кислоти
- В. Щавлевої кислоти
- С. Хлороводневої кислоти

- D.** Натрію тетрабората
E. Натрію хлориду
- 19.** У лікарському препараті визначають кількісний вміст кальцію хлориду методом прямого комплексонометрического титрування. Виберіть індикатор для фіксації кінцевої точки титрування:
- A.** Флуоресцеїн
B. Крохмаль
C. Еріохром чорний Т
D. Калію хромат
E. Еозин
- 20.** Досліджуваний препарат містить калію нітрат і калію хлорид. Запропонуйте метод кількісного визначення калію хлориду:
- A.** Перманганатометрія
B. Нітритометрія
C. Аргентометрія
D. Йодометрія
E. Йодхлориметрія
- 21.** Який метод аналізу хімік-аналітик може застосувати для визначення вмісту алюмінію в лікарському препараті алюмаг (маалокс) способом зворотного титрування:
- A.** Меркурометрія
B. Дихроматометрія
C. Аргентометрія
D. Комплексонометрія
E. Йодометрія
- 22.** Для кількісного визначення аргентуму у фармацевтичному препараті застосували метод Фольгарда. Для фіксації кінцевої точки титрування використовують індикатор :
- A.** Натрію еозинат
B. Залізо-амонійні галуни
C. Калію хромат
D. Крохмаль
E. Дифенілкарбазон
- 23.** У методах редоксометрії при визначенні окислювачів і відновників фіксацію точки кінця титрування здійснюють :
- A.** З використанням інструментальної індикації.
B. Безіндикаторним методом.
C. З використанням специфічних індикаторів
D. З використанням редокс-індикаторів
E. Всіма перерахованими способами

24. При титриметричному аналізі методом окислювання-відновлення до реакційної системи додають індикатори, які реагують на зміну:
- A. Ступеня іонізації досліджуваної речовини
 - B. Концентрації іонів гідроксиду
 - C. Іонної сили розчину
 - D. Редокс-потенціалу системи
 - E. Концентрації іонів водню
25. Для стандартизації розчину натрію тіосульфату використовують розчин калію дихромату. При цьому проводять:
- A. Зворотне титрування в лужному середовищі
 - B. Пряме титрування в сильно кислому середовищі
 - C. Зворотне титрування в кислому середовищі
 - D. Титрування замісника
 - E. Пряме титрування в лужному середовищі
26. Для стандартизації титрованого розчину трилона Б використовують стандартний розчин:
- A. Натрію хлориду
 - B. Натрію тетрабората
 - C. Цинку сульфату
 - D. Калію дихромату
 - E. Щавлевої кислоти
27. Для кількісного визначення магнію сульфату в розчині можна використовували метод:
- A. Тіоціанатометрії
 - B. Нітритометрії
 - C. Аргентометрії
 - D. Комплексонометрії
 - E. Ацидиметрії
28. Вкажіть розчин титранта для стандартизації розчину йоду монохлорида:
- A. Натрію тіосульфату
 - B. Натрію тетрабората
 - C. Натрію хлориду
 - D. Натрію карбонату
 - E. Йоду
29. Виберіть одну з наведених пар методів кількісного визначення щавлевої кислоти:
- A. Кислотно-основне титрування, перманганатометрія
 - B. Кислотно-основне титрування, аргентометрія

- C. Кисотно-основне титрування, трилонометрія
D. Перманганатометрія, меркурометрія
E. Перманганатометрія, меркуриметрія
30. Виберіть пари титрантів для визначення CH_3COOH методом зворотного титрування:
- A. NaOH , HCl
B. NH_4NCS , AgNO_3
C. NaOH , AgNO_3
D. KOH , K_2CO_3
E. Na_2CO_3 , NaCl
31. Аналізовані розчини містять натрію хлорид і одну із солей, зазначену нижче. У якому випадку можливе визначення хлоридів за методом Мора?
- A. Na_2CO_3
B. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
C. NaCH_3COO
D. Na_3PO_4
E. Na_3AsO_4
32. Аналізована суміш містить калію хромат і калію хлорид. Запропонуйте індикаторний метод кількісного визначення калію хлориду.
- A. Аргентометрія (за методом Мора)
B. Йодометрія
C. Йодхлориметрія
D. Перманганатометрія
E. Броматометрія
33. Розчин містить суміш соляної й азотної кислот. Запропонуйте метод кількісного визначення соляної кислоти.
- A. Меркурометрія
B. Аргентометрія (за методом Мора)
C. Комплексонометрія
D. Пряме кислотно-основне титрування
E. Зворотне кислотно-основне титрування
34. Для стандартизації розчину титранта – натрію гідроксида – використовують стандартний розчин:
- A. Кислоти хлороводневої
B. Натрію броміду
C. Феруму (II) сульфату
D. Гідраргірису (II) нітрату
E. Калію бромата
35. Для стандартизації розчину аргентуму нітрату використовують стандартну речовину:
- A. Натрію хлорид
B. Калію гідроксид

- C. Вісмуту нітрат
 - D. Калію хромат
 - E. Калію перманганат
36. Кількісний вміст кальцію хлориду визначають методом прямого комплексонометрического титрування. Виберіть індикатор для фіксування кінцевої точки титрування:
- A. Еріохром чорний Т
 - B. Фенолфталеїн
 - C. Метилловий червоний
 - D. Мурексид
 - E. Крохмаль
37. Кількісний вміст стрептоциду визначають методом броматометричного титрування. Виберіть титрант методу:
- A. Розчин калію бромата
 - B. Розчин калію йодиду
 - C. Розчин калію перманганату
 - D. Розчин натрію тіосульфату
 - E. Розчин крохмалю
38. У пробі міститься натрію гідрокарбонат і натрію хлорид. Запропонуйте метод кількісного визначення натрію гідрокарбонату:
- A. Кислотно-основний
 - B. Дихроматометрія
 - C. Цериметрія
 - D. Трилонометрія
 - E. Меркурометрія
39. Для стандартизації розчину хлороводневої кислоти використовують стандартну речовину:
- A. Натрію тетраборат
 - B. Цинку оксид
 - C. Натрію хлорид
 - D. Калію бромат
 - E. Щавлеву кислоту
40. При застосуванні метода нітритометрії, точну концентрацію титранта натрію нітриту встановлюють за такими речовинами:
- A. Сульфаніловою кислотою
 - B. Калію перманганата (зворотнє титрування)
 - C. Натрію броміда
 - D. Розчин йоду
 - E. Аргентуму нітрату

Розділ III ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Емісійні методи аналізу – емісійний спектральний аналіз, полуменева фотометрія. Люмінесцентний аналіз

Походження атомно-емісійних спектрів. Основи кількісного емісійного спектрального аналізу. Джерела збудження та приймачі випромінювання. Залежність інтенсивності спектральних ліній елемента від концентрації його в досліджуваному зразку. Візуальні методи спектрального аналізу: фотографічні, фотоелектричні. Полуменева фотометрія або спектрофотометрія полум'я. Принципові схеми приладів для емісійного спектрального аналізу, принцип їх дії. Застосування емісійних методів аналізу для контролю хімічних і фармацевтичних виробництв та аналізу об'єктів довкілля.

Теоретичні основи люмінесцентного аналізу, його можливості. Закон Стокса. Класифікація люмінесцентних методів. Правило Каши. Закон Стокса-Ломмеля. Залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації, температури, рН та вмісту домішок. Гасіння люмінесценції. Принципова схема приладу для люмінесцентного аналізу, принцип його дії. Застосування люмінесцентного аналізу для контролю хімічних і фармацевтичних виробництв та аналізу об'єктів довкілля.

До найбільш розповсюджених фізико-хімічних методів відносяться оптичні. Оптичні методи засновані на визначенні оптичних властивостей розчинів.

Віповідно до корпускулярної природи електромагнітного випромінювання для його описання як потоку часточок (фотонів, або квантів світла) служить співвідношення, виведене Ейнштейном: $\Delta E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$,

де h – стала Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);

ν – частота випромінювання, що поглинається, вимірюється в зворотних секундах (s^{-1}), герцах (Гц). $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$;

c – швидкість поширення випромінювання (швидкість світлової хвилі у вакуумі $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с);

λ – довжина хвилі, вимірюється в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8}$ см), мікрометрах або мікронах ($1 \text{ мкм} = 1 \text{ мк} = 1 \cdot 10^{-6}$ м), нанометрах або мілімікронах ($1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 10 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-9}$ м).

Відповідно до положень квантової механіки *світло – це потік часточок, які називають квантами або фотонами*. Енергія кожного кванта визначається певною довжиною хвилі випромінювання λ .

Для характеристики ділянки спектра часто використовують також *хвильове число* θ (см^{-1}), що вказує, яка кількість довжин хвиль доводиться на 1 см шляху випромінювання у вакуумі, і визначається співвідношенням: $\theta = \frac{1}{\lambda}$.

В залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням оптичні методи аналізу поділяють на:

- 1) *емісійні* (емісійний спектральний аналіз, полуменева фотометрія та люмінесцентний аналіз) – це група методів, які засновані на

вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною. Ці методи аналізу застосовуються головним чином для визначення незначних кількостей речовини;

- 2) *абсорбційні* (колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційні методи) – це група методів, які засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання.

В результаті поглинання випромінювання молекула поглинаючої речовини переходить із основного стану з мінімальною енергією E_n до більш високого енергетичного стану E_m :

$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu$$

Електронні переходи, викликані поглинанням певних квантів світлової енергії, характеризуються наявністю певних смуг поглинання в електронних спектрах поглинаючих молекул.

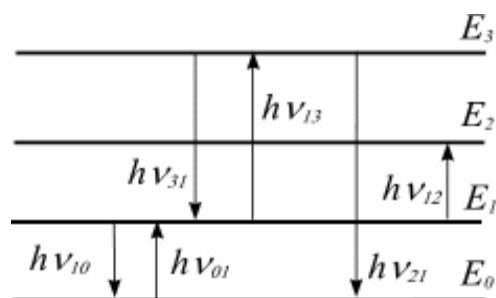


Схема енергетичних рівнів та можливих переходів

Атомна емісійна спектроскопія – це метод визначення досліджуваної речовини за спектрами випромінювання його атомів.

Під дією високих температур джерела збудження (полум'я, електрична дуга, плазма) відбувається плавлення та випаровування речовини, а молекули, що потрапили в газову фазу, дисоціюють на атоми, які при зіткненнях з електронами переходять у збуджений стан.

Вільні атоми, іони, електрони та молекули знаходяться у зоні збудження в постійному русі. Зіштовхуючись один з одним, вони обмінюються енергією.

При проведенні якісного атомно-емісійного спектрального аналізу ідентифікація елементів проводиться за *останніми спектральними лініями*. «*Останньою*» називається спектральна лінія, яка при зменшенні кількості (концентрації) елемента зникає в спектрі останньою при даному способі збудження спектра.

Останніми, тобто найбільш яскравими, найчастіше є спектральні лінії *резонансної серії*, що відповідають переходу електрона з найближчого збудженого рівня до незбудженого.

Інтенсивність спектральних ліній I_{mn} наближено виражається залежністю:

$$I_{mn} = N_m \cdot A_{mn} \cdot h \cdot \nu_{mn}$$

де N_m – кількість атомів у збудженому стані m ;

A_{mn} – ймовірність переходу зі збудженого стану m до більш низького енергетичного стану n ;

ν_{mn} – частота, яка відповідає даному переходу.

Інтенсивність спектральних ліній залежить від температури. Якщо режим роботи джерела збудження достатньо стабільний і швидкість подачі речовини у плазму постійна, то настає стаціонарний стан, при якому кількість атомів елемента є пропорційною концентрації цього елемента в пробі.

Інтенсивність спектральних ліній залежить від концентрації (С) елемента в речовині описується рівнянням Ломакіна:

$$I = a \cdot C^b,$$

де a – коефіцієнт, який залежить від режиму роботи джерела збудження;
 b – коефіцієнт самопоглинання, який враховує поглинання квантів світла незбудженими атомами.

Джерела збудження переводять пробу речовини з конденсуючої фази в газоподібну у збудженому стані. Збудження атомів відбувається, головним чином, за рахунок віддачі енергії часточками, частіше всього електронами, якщо їх енергія достатня для збудження. Якщо кінетична енергія часточок менше ніж енергія збудження першого збудженого рівня, то при зіткненні відбувається лише перерозподіл енергії. Це так звані пружні зіткнення. Щоб атом перейшов в збуджений стан, необхідна енергія, яка щонайменше дорівнює енергії резонансного рівня атома. Зіткнення, що супроводяться збудженням атома, називаються непружними зіткненнями першого роду.

Найбільше застосування як джерела збудження одержали: полум'я різного складу, електрична дуга (3000-6000⁰С) та високовольтна іскра (7000-10000⁰С).

Таблиця 3.1 Температура полум'я суміші горючих газів

Горюча суміш	Температура полум'я, ⁰ С	Горюча суміш	Температура полум'я, ⁰ С
Пропан – повітря	1925	Пропан – кисень	2850
Водень – повітря	2000-2045	Ацетилен – кисень	3100-3140
Ацетилен – повітря	2125-2400	Водень – фтор	4027
Водень – кисень	2550-2660	Диціан – озон	4927

Для визначення концентрації елемента в досліджуваній речовині застосовуються методи: калібрувального графіка; порівняння; трьох еталонів та ін. В методі калібрувального графіка за серією стандартних розчинів з відомою концентрацією будується пряма лінія в координатах $I_{\text{відн.}} - C$ і визначається C_x при перетинанні з цією прямою.

Люмінесценція (лат. *lumen* – світло) – спонтанне випромінювання тіла, яке є надлишковим при певній температурі тіла над тепловим випромінюванням (Е. Відман), і тривалість якого значно перевищує період світлових хвиль (С.І. Вавілов).

Період світлових хвиль становить 10^{-15} с, а тривалість люмінесценції як мінімум – 10^{-10} с.

В залежності від способу збудження види люмінесценції поділяють на:

- 1) фотолюмінесценція – світіння під дією світла (видимого та УФ-світла):
 - флуоресценція (тривалість $10^{-9} - 10^{-6}$ с);
 - фосфоресценція (від 10^{-6} с і більше).

- 2) *хемілюмінесценція* – світіння, що використовує енергію хімічних реакцій;
- 3) *катодолюмінесценція* – викликана опроміненням швидкими електронами (катодними променями);
- 4) *сонолюмінесценція* – люмінесценція під дією ультразвуку;
- 5) *рентгенолюмінесценція* – світіння під дією рентгенівських променів;
- 6) *радіолюмінесценція* – при збудженні речовини γ -випромінюванням;
- 7) *триболюмінесценція* – люмінесценція, яка виникає при розтиранні, роздавленні або розколюванні люмінофорів.

Під впливом кванта випромінювання ($h\nu_0$) молекули і атоми переходять у збуджений стан.

Через деякий проміжок часу ($\sim 10^{-12}$ с) молекули повертаються у основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді кванта теплового випромінювання $h\nu_\tau$, що призводить до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім відбувається випромінювання кванта $h\nu$ внаслідок повернення молекули у основний стан.

Таким чином, енергія (частота) люмінесцентного випромінювання стає меншою, ніж енергія (частота) збуджуючого випромінювання ($h\nu_0$):

$$h\nu = h\nu_0 - h\nu_\tau$$

Це явище було відкрито Стоксом і назване *законом Стокса*.

Правило Каши: спектр люмінесценції не залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання.

Закон Стокса-Ломмеля: спектр люмінесценції та його максимум завжди зсунуті у порівнянні зі спектром погли-

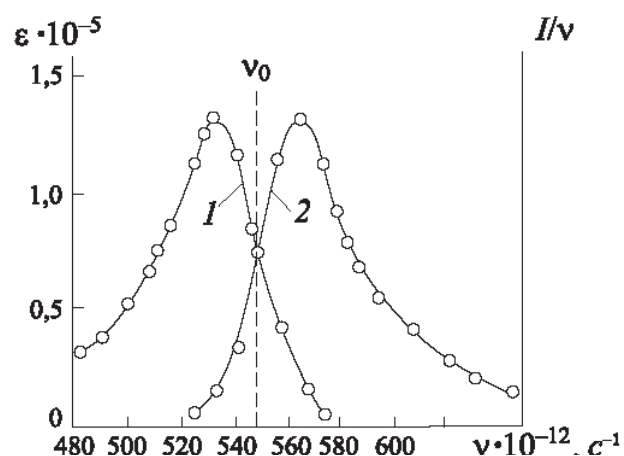
нання та його максимумом у область більш довгих хвиль, тобто, середня енергія квантів люмінесценції менше середньої енергії квантів, які поглинаються.

Відношення величин енергії, що випромінюється (E_e) та енергії, що поглинається (E_n), називають *енергетичним виходом*:

$$B_e = \frac{E_e}{E_n}$$

Відношення квантів, які випромінюються збудженою молекулою (N_e) до числа квантів, які поглинаються (N_n), називають *квантовим виходом*:

$$B_k = \frac{N_e}{N_n}$$



Дзеркальна симетрія спектрів поглинання (2) і флуоресценції (1) родаміна 6Ж в ацетоні

Залежність інтенсивності люмінесценції F від концентрації речовини у відповідності до основного закону світлопоглинання та визначення квантового виходу люмінесценції, виражається формулою:

$$B_e = \frac{E_e}{E_n} = \frac{h \cdot \nu \cdot N_e}{h \cdot \nu \cdot N_n} = \frac{\nu_e}{\nu_n} B_k = \frac{\lambda_n}{\lambda_e} B_k.$$

Залежність інтенсивності люмінесценції F від концентрації речовини у відповідності до основного закону світлопоглинання та визначення квантового виходу люмінесценції, виражається формулою:

$$F = B_k \cdot I_S \cdot (1 - T) = B_k \cdot I_S \cdot (1 - 10^{-klC}),$$

- де I_S – інтенсивність збуджуючого випромінювання, *квант* · s^{-1} ;
 T – пропускання речовини при довжині хвилі збуджуючого випромінювання, %;
 k – коефіцієнт поглинання речовини при довжині збуджуючого випромінювання, *моль/л*.

Якщо частка збуджуючого випромінювання, яка поглинається речовиною незначна ($klC < 0,05$), то рівняння має вигляд:

$$F = 2,303 \cdot B_k \cdot I_S \cdot k \cdot l \cdot C.$$

Інтенсивність люмінесценції істотно залежить від:

- *природи та концентрації речовини* – при високих концентраціях речовини відбувається *концентраційне гасіння люмінесценції* за рахунок зменшення відстані між атомами і збільшення частоти зіткнень (особливо сильно ефект гасіння проявляється в конденсованих середовищах або газах при високому тиску);
- *температури* – у більшості випадків із підвищенням температури вихід та інтенсивність флуоресценції зменшується – *температурне гасіння флуоресценції*;
- *pH середовища* – залежність носить складний характер;
- *присутності у розчині домішок речовин, які здатні гасити люмінесценцію*.

У багатьох випадках спектральні характеристики флуоресценції органічних речовин дозволяють ідентифікувати ці сполуки за їх спектрами. В найпростішому випадку якісне визначення речовин може бути проведене за кольором флуоресцентного випромінювання.

При високих концентраціях (10^{-4} моль/л) лінійна залежність руйнується, тому що спостерігається *концентраційне гасіння флуоресценції*, що й відокремлює верхню межу концентрацій, які визначаються.

Приклад 1. Для визначення довжини хвилі певної лінії λ_x обрали дві лінії в спектрі заліза з відомими довжинами хвиль: $\lambda_1=325,436$ та $\lambda_2=328,026$ нм. На шкалі мікроскопа були одержані наступні значення: $b_1=9,12$; $b_2=10,48$; $b_x=10,13$ мм. Визначте довжину хвилі цієї лінії в спектрі досліджуваного зразка.

Розв'язання: Довжину характеристичної лінії розраховуємо за рівнянням:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{a_1}{a_1 + a_2} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Розраховуємо значення a_1 та a_2 :

$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм};$$

$$a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм}.$$

Тоді, $\lambda_x = 325,436 + \frac{1,01}{1,01 + 0,35} (328,026 - 325,436) = 327,360$ нм.

Приклад 2. Вміст Хрому в зразку визначали на мікрофотометрі за методом трьох еталонів. Було встановлено почорніння ліній гомологічної пари при $\lambda_{Cr}=279,216$ та $\lambda_{Fe}=279,388$ нм та одержано такі дані:

Показник	Еталон		
	1	2	3
ϖ (Cr), %	0,50	1,23	4,17
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg \varpi$ та визначити вміст (у %) Хрому в зразку, якщо для досліджуваної пари $S_{Cr}=0,61$; $S_{Fe}=0,25$.

Розв'язання: В методі трьох еталонів використовується залежність різниці почорніння ΔS ліній гомологічної пари від логарифма концентрації досліджуваного елемента.

Визначаємо значення ΔS ($\Delta S = S_{Cr} - S_{Fe}$) для трьох еталонів:

$$\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20;$$

$$\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14;$$

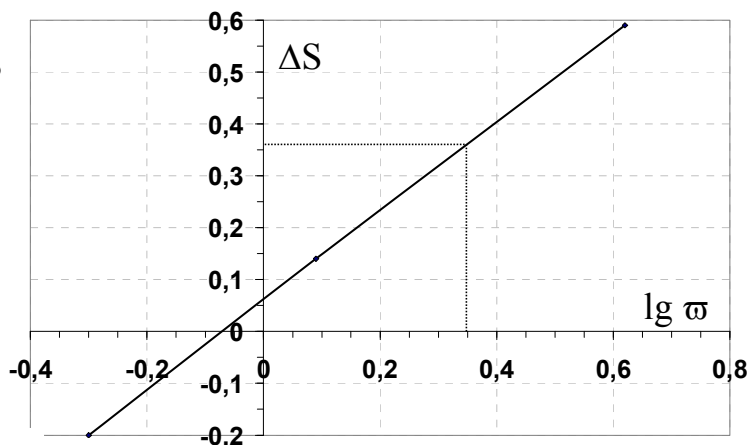
$$\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Визначаємо логарифми та за одержаними даними будемо залежність $\Delta S - \lg \varpi$:

$$\lg \varpi_1 = -0,30; \quad \lg \varpi_2 = 0,09;$$

$\lg \varpi_3 = 0,62$. Розраховуємо $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$ і за калібрувальним графіком визначаємо $\lg \varpi$ (Cr).

За графіком $\lg \varpi$ (Cr) = 0,35. Тоді, ϖ (Cr) = $10^{0,35} = 2,24\%$.

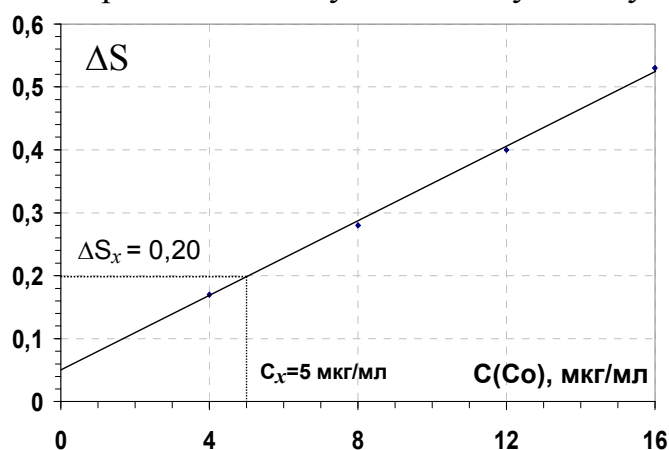


Приклад 3. При визначенні вмісту Кобальту хемілюмінесцентним фотографічним методом розчинили наважку зразку масою 0,9816 г. В кювету відібрали 5 см³ одержаного розчину, додали натрій саліцилат, H₂O₂ та витримали до повного припинення світіння, після чого фотографічну пластинку фотометрували. В аналогічних умовах проводили визначення інтенсивності люмінесценції для чотирьох стандартних розчинів, що містять кобальт. Одержали такі дані:

C(Co ²⁺), мкг/мл	4	8	12	16
ΔS	0,17	0,28	0,40	0,53

Побудувати калібрувальний графік в координатах ΔS – C та визначити вміст (у %) Кобальту в зразку, якщо для досліджуваного зразку ΔS_x = 0,20.

Розв'язання: Будуємо калібрувальний графік залежності ΔS – C і за графіком визначаємо концентрацію кобальту в досліджуваному зразку.



За графіком концентрація кобальту в зразку дорівнює 5 мкг/мл. Визначаємо вміст кобальту в наважці:

$$\omega(\text{Co}) = \frac{C(\text{Co}) \cdot V_a}{m_{\text{нав}}} 100\% = \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot 5}{0,9816} 100 = 2,55 \cdot 10^{-4} \%$$

Приклад 4. Для визначення рибофлавіну (вітаміну B₂) за методом добавок наважку зразку масою 0,2000 г розчинили і після відповідної обробки визначили інтенсивність люмінесценції одержаного розчину I_x=30. Після додавання стандартного розчину, який містить 40 мкг вітаміну B₂, інтенсивність люмінесценції збільшилася до I_{x+cm} = 80. Визначити вміст вітаміну B₂ у досліджуваному зразку, якщо інтенсивність люмінесценції контрольного розчину дорівнює I₀ = 5.

Розв'язання: Визначаємо вміст вітаміну B₂ за методом добавок:

$$\omega = \frac{m_{cm} (I_x - I_0)}{m_{\text{нав}} (I_{x+cm} - I_x)} 100\% = \frac{40 \cdot 10^{-6} (30 - 5)}{0,2000 (80 - 30)} 100 = 0,01 \%$$

Тестові завдання для контролю знань

1. До методів, які засновані на вимірюванні інтенсивності світла, що випромінюється речовиною відносяться:
 - a) колориметрія;
 - b) люмінесцентний аналіз;
 - c) полуменева фотометрія;
 - d) атомно-абсорбційні методи.
2. Яке з наведених формулювань виражає закон Стокса-Люммеля?
 - a) вихід флуоресценції залежить від довжини хвилі збуджуючого випромінювання, концентрації речовини, сторонніх домішок та температури;
 - b) спектр люмінесценції та його максимум зсунуті відносно спектру поглинання та його максимуму у бік більш довгих хвиль;
 - c) спектри поглинання і люмінесценції дзеркально симетричні відносно прямої, що проходить перпендикулярно до осі частот через точку перетинання обох спектрів;
 - d) спектр люмінесценції завжди має більшу довжину хвилі, ніж збуджуюче випромінювання.
3. Що таке спектр флуоресценції?
 - a) графічна залежність інтенсивності флуоресценції від частоти (довжини хвилі) випромінювання;
 - b) графічна залежність інтенсивності флуоресценції від частоти (довжини хвилі) збуджуючого випромінювання;
 - c) графічна залежність інтенсивності збуджуючого світла від частоти (довжини хвилі) випромінювання.
4. До якої з класифікацій відносяться терміни: фотолюмінесценція, рентгенолюмінесценція, хемілюмінесценція, катодоллюмінесценція?
 - a) за механізмом світіння;
 - b) за способом збудження;
 - c) за спектральним складом та тривалістю світіння.
5. Як змінюється інтенсивність люмінесценції більшості речовин зі зниженням температури?
 - a) зменшується;
 - b) зменшується тільки фотолюмінесценція;
 - c) збільшується;
 - d) спочатку зменшується, а потім залишається постійною.
6. Що є спектром збудження і що він характеризує?
 - a) графічна залежність інтенсивності флуоресценції від частоти або довжини хвилі збуджуючого випромінювання світла; ефективність поглинання флуоресціюючими молекулами збуджуючого випромінювання;
 - b) графічна залежність інтенсивності флуоресценції від частоти або довжини хвилі випромінювання; спектральне випромінювання флуоресціюючих часточок.
 - c) графічна залежність інтенсивності збудливого світла від його частоти або довжини хвилі; активне збудження флуоресціюючих часточок.

Запитання, задачі, вправи

1. Поясніть походження спектрів випромінювання (емісійних) та спектрів поглинання (абсорбції) атомів і молекул з позиції квантової теорії.
2. Якими величинами характеризуються лінії і смуги, які спостерігаються в спектрах випромінювання і поглинання?
3. Які електронні переходи називають резонансними? Чому при визначенні елементів методом полуменевої фотометрії використовують резонансні лінії, відповідні переходам з першого збудженого рівня?
4. Охарактеризуйте фактори, які впливають на інтенсивність флуоресценції.
5. Що розуміють під терміном гасіння люмінесценції? Які види гасіння існують?
6. Чому при проведенні люмінесцентного аналізу пред'являються підвищені вимоги до чистоти реактивів та посуду?
7. Визначте частоту в зворотних секундах (Герцах), яка відповідає наведеним довжинам хвиль електромагнітного випромінювання: а) 222 нм; б) 17 Å; в) 3,2 см; г) $1,3 \cdot 10^{-7}$ см; д) 6,1 мкм.
8. Визначте хвильове число (у см^{-1}) для таких довжин хвиль: а) 261,5 нм; б) 2615 Å; в) 0,030 см; г) 8,0 мкм. До якої області спектру належать значення кожного з цих хвильових чисел?
9. Визначте довжини хвиль (у см), які відповідають наведеним частотам електромагнітного випромінювання: а) $1,97 \cdot 10^9$ Гц; б) $4,86 \cdot 10^{15}$ Гц; в) $7,32 \cdot 10^{19}$ Гц.
10. Визначте хвильове число (у см^{-1}) для наведених частот: а) $1,07 \cdot 10^9$ Гц; б) $4,5 \cdot 10^{15}$ Гц; в) $7,5 \cdot 10^{19}$ Гц. Визначте область спектру до якої вони відносяться.
11. Для визначення довжини хвилі певної лінії в спектрі досліджуваного зразка було обрано дві смуги поглинання в спектрі заліза з довжиною хвиль $\lambda_1=373,713$ і $\lambda_2=374,556$. Значення показників мікроскопу для цих ліній відповідно дорівнюють $b_1=5,08$ та $b_2=6,14$. Визначте довжину хвилі цієї лінії, якщо $b_x=5,62$.
12. Для визначення довжини хвилі певної лінії в спектрі досліджуваного зразка було обрано дві смуги поглинання в спектрі заліза з довжиною хвиль $\lambda_1=486,370$ і $\lambda_2=487,130$. Значення показників мікроскопу для цих ліній відповідно дорівнюють $b_1=13,36$ та $b_2=15,23$. Визначте довжину хвилі цієї лінії, якщо $b_x=14,17$.
13. Для визначення довжини хвилі певної лінії в спектрі досліджуваного зразка було обрано дві смуги поглинання в спектрі заліза з довжиною хвиль $\lambda_1=248,327$ і $\lambda_2=249,064$. Значення показників мікроскопу для цих ліній відповідно дорівнюють $b_1=8,22$ та $b_2=9,48$. Визначте довжину хвилі цієї лінії, якщо $b_x=8,76$.

14. Вміст Мангану в зразку визначали на мікрофотометрі за методом трьох еталонів. Було встановлено почорніння ліній гомологічної пари при $\lambda_{\text{Fe}}=293,690$ і $\lambda_{\text{Mn}}=293,306$ нм та одержано такі дані:

Показник	Еталон		
	1	2	3
ϖ (Mn), %	0,33	0,89	3,03
S_{Fe}	1,33	1,24	1,14
S_{Mn}	0,95	1,06	1,20

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg \varpi$ та визначити вміст (у %) Мангану в зразку сталі, якщо $S_{\text{Fe}}=1,08$; $S_{\text{Mn}}=0,96$.

15. Вміст Молибдену в зразку сталі визначали на мікрофотометрі за методом трьох еталонів. Було встановлено почорніння ліній гомологічної пари при $\lambda_{\text{Fe}}=364,581$ і $\lambda_{\text{Mo}}=365,428$ нм та одержано такі дані:

Показник	Еталон		
	1	2	3
ϖ (Mo), %	0,10	0,38	1,90
S_{Fe}	0,98	0,94	0,99
S_{Mo}	0,71	0,90	1,24

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg \varpi$ та визначити вміст (у %) Молибдену в зразку сталі, якщо $S_{\text{Fe}}=0,75$; $S_{\text{Mo}}=0,61$.

16. Вміст Вольфраму в зразку сталі визначали на мікрофотометрі за методом трьох еталонів. Було встановлено почорніння ліній гомологічної пари при $\lambda_{\text{Fe}}=327,984$ і $\lambda_{\text{W}}=327,897$ нм та одержано такі дані:

Показник	Еталон		
	1	2	3
ϖ (W), %	0,05	0,21	0,30
S_{Fe}	0,72	0,74	0,78
S_{W}	0,53	0,90	10,3

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg \varpi$ та визначити вміст (у %) Вольфраму в зразку сталі, якщо $S_{\text{Fe}}=0,73$; $S_{\text{W}}=0,91$.

17. При флуориметричному визначенні пеніциліну в сечі його попередньо екстрагували хлороформом. До екстракту додали суміш бензолу, ацетону, оцтової кислоти і похідне акридину. Останній утворив з пеніциліном продукт конденсації, який реекстрагували підкисленим водним розчином. При цьому реекстракт набув інтенсивного жовтого флуоресцентного забарвлення. При аналізі за вказаним способом двох проб сечі ($V_a = 10,0$ см³) з добавками 1,00 та 2,00 мкг пеніциліну значення інтенсивності флуоресценції відповідно дорівнювали $I_{cm1} = 59,5$ та $I_{cm2} = 77,5$. Визначте концентрацію пеніциліну (у мкг/мл) в пробі сечі, якщо інтенсивність флуоресценції у досліджуваному розчині дорівнює $I_x = 9,5$.

18. Дві наважки SiHCl_3 масою по 10,00 г, до одної з яких додали 0,02 мкг Ta_2O_5 , розклали HF , додали родамін 6Ж і бензолом проекстрагували іонні асоціати $[\text{BH}^+][\text{TaF}_6^-]$, що утворилися. Інтенсивність флуоресценції одержаних екстрактів (I_x, I_{x+cm}), а також екстракту контрольного досліду (I_0) виміряли на флуориметрі і отримали такі дані: $I_0 = 4,0$; $I_x = 16,0$; $I_{x+cm} = 22,0$. Визначте вміст (у %) Ta_2O_5 в SiHCl_3 .

19. При визначенні вмісту (%) Магнію, наважку $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою 0,1054 г розчинили в колбі об'ємом 100 см^3 . Аліквоту $1,0 \text{ см}^3$ цього розчину розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Для приготування стандартних розчинів відміряли певні об'єми останнього розчину, додали розчин люмомагнезола та розбавили в колбі об'ємом 50 см^3 . При визначенні інтенсивності флуоресценції стандартних розчинів одержали такі дані:

$V_{\text{станд.}}$	1,50	2,50	3,50	5,00
I_x	37	56	75	103

$10,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Аліквоту цього розчину $5,0 \text{ см}^3$ перенесли в колбу об'ємом 50 см^3 , обробили, і розбавили до мітки. Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у мг/мл) Магнію в розчині, якщо інтенсивність флуоресценції дорівнює $I_x = 95$.

20. При визначенні вмісту Плюмбуму в етиловому спирті аналізуємий розчин масою 1,544 г випарили, сухий залишок розчинили в хлоридній кислоті. Для приготування стандартних розчинів наважку свинцю масою 0,1020 г розчинили в HCl і розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Аліквоту $1,0 \text{ см}^3$ цього розчину розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Потім в мірні колби об'ємом 100 см^3 відміряли певні об'єми стандартних розчинів ($V_{\text{станд.}}$), довели до мітки і в аналогічних умовах визначили інтенсивність люмінесценції стандартних розчинів. Одержали такі дані:

$V_{\text{станд.}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
I_x	11	20	29	40	49

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) Плюмбуму в розчині, якщо інтенсивність люмінесценції досліджуваного розчину дорівнює $I_x = 28$.

21. При визначенні вмісту H_2O_2 хемілюмінесцентним методом розчинили наважку зразку масою 1,010 г в колбі об'ємом 100 см^3 . В кювету відібрали $0,20 \text{ см}^3$ досліджуваного та стандартного розчинів і додали суміш лужного розчину люмінолу та купрум сульфату. В результаті хемілюмінесцентного фотометрування одержали такі дані:

$m (\text{H}_2\text{O}_2)$, мкг	0,4	0,6	0,8	1,0
ΔS	0,35	0,55	0,77	1,00

Побудувати калібрувальний графік в координатах $\Delta S - C$ та визначити вміст (у %) H_2O_2 в зразку, якщо для досліджуваного зразку $\Delta S_x = 0,50$.

Абсорбційні методи аналізу: колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційні методи

Походження спектрів поглинання. Закони поглинання світлових променів та їх застосування в абсорбційній спектроскопії. Оптична густина розчинів. Основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера. Поглинання світла розчинами. Молярний коефіцієнт поглинання. Відхилення від основного закону поглинання.

Абсорбційний спектральний аналіз у видимій та ультрафіолетовій областях спектра. Принцип метода диференціальної спектроскопії. Принципові схеми приладів, що використовуються для спектрофотометричного аналізу. Джерела випромінювання. Фотоелементи, їх використання, принцип дії. Світлофільтри, їх вибір. Приймачі випромінювання. Кювети, їх вибір.

Принципові схеми фотоелектроколориметрів та спектрофотометрів, застосування спектрофотометричних методів аналізу для контролю хімічних і фармацевтичних виробництв та аналізу об'єктів довкілля.

В основі фотометричного аналізу лежить здатність речовини поглинати або відбивати електромагнітне випромінювання оптичного діапазону.

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною (λ) від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області:

- ультрафіолетову (УФ) – (100-380 нм);
- видиму – (380-760 нм);
- інфрачервону (ІЧ) – (760-10000 нм).

Таблиця 3.2 Область оптичних спектрів

Спектральна область	Довжина хвиль λ , нм	Енергія E, eV
Ультрафіолетова		
вакуумна	100 – 200	
близька	200 – 380	100 – 10
Видима	380 – 760	10 – 1
Інфрачервона		
близька	760 – 1500	
фундаментальна	1500 – 7500	1 – 0,01
дальня	7500 – 10000	

Метод аналізу, заснований на вибіркового поглинанні світлового випромінювання часточками, молекулами, або іонами речовини в розчині, називається *абсорбційною спектроскопією*.

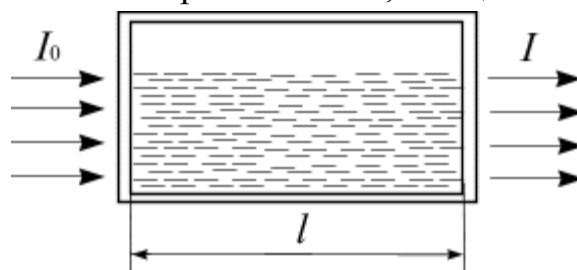
При певних довжинах хвиль відбувається інтенсивне світлопоглинання часточками (молекулами або іонами) речовини в розчині, а при деяких – світло не поглинається. Характер поглинання залежить від природи речовини, на цьому заснований якісний аналіз. Для кількісного визначення речовини користуються залежністю світлопоглинання від її концентрації. Забарвлені речовини поглинають випромінювання у видимій області спектра – від 380 до 760 нм.

Таблиця 3.3 Колір розчину в залежності від поглинаючої частини спектра

Уявний колір розчину (забарвлення поглинаючого середовища)	Інтервал довжин хвиль поглинання світла, нм	Колір поглинаючої частини спектра
жовто-зелений	380 – 440	фіолетовий
жовтий	440 – 480	синій
оранжевий	480 – 490	зеленувато-синій
червоний	490 – 500	синьо-зелений
пурпурний	500 – 560	зелений
фіолетовий	560 – 575	жовто-зелений
синій	575 – 595	жовтий
зеленувато-синій	595 – 605	оранжевий
синьо-зелений	605 – 730	червоний
зелений	730 – 760	пурпурний

Між кількістю поглиненого електромагнітного випромінювання, товщиною шару поглинаючої речовини та її концентрацією існує визначена залежність, яка виражається об'єднаним законом світлопоглинання – законом Бугера-Ламберта-Бера, математичним виразом якого є:

$$D = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$



- де: D – оптична густина розчину;
 T – світлопропускання розчину;
 I_0 та I – початкова інтенсивність та інтенсивність, що пройшла через розчин, відповідно;
 C – концентрація розчину, моль/л;
 l – товщина шару (або товщина кювети), см;
 ε – молярний коефіцієнт поглинання (константа для певної речовини при певній довжині хвилі світлового випромінювання).

Якщо C – вагооб'ємна концентрація, коефіцієнт поглинання називають *питомим коефіцієнтом поглинання* із відповідним позначенням $E_{1\text{см}}^{1\%}$. Зв'язок між ε і E виражають залежністю: $\varepsilon = E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}$.

Відношення $\frac{I}{I_0} \cdot 100\% = T$ відповідає відсотку пропускання світла розчином і називається пропусканням розчину, %. Тому, $D = \lg \frac{I_0}{I} = \frac{\lg 100}{T}$.

$$\frac{C_x}{C_{cm}} = \frac{D_x}{D_{cm}}, \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}, \quad \lg I_0 - \lg I = \varepsilon \cdot l \cdot C ;$$

де: C_x та C_{cm} – концентрація досліджуваного та стандартного розчинів відповідно, моль/л;

D_x та D_{cm} – оптична густина досліджуваного та стандартного розчинів відповідно.

Закон адитивності: при певній довжині хвилі оптична густина суміші компонентів, не взаємодіючих між собою, дорівнює сумі оптичних густин окремих компонентів при тій же довжині хвилі:

$$D = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i$$

Спектр поглинання – це крива з чітко вираженим максимумом (або максимумами) при певних значеннях довжин хвиль λ .

Найбільше значення молярного коефіцієнта поглинання, а відповідно, максимальна чутливість визначення, відповідає максимуму світлопоглинання λ_{max} .

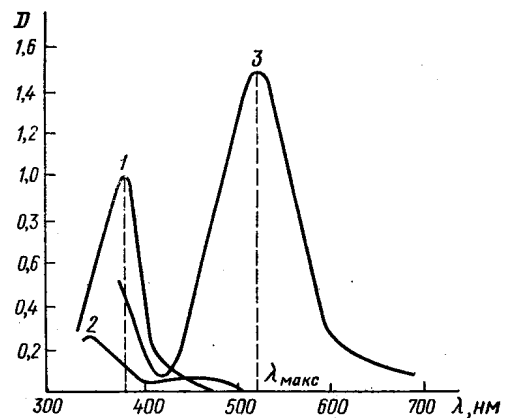
Положення максимуму спектра поглинання є важливою оптичною характеристикою речовини, а характер і вид спектра поглинання характеризують його якісну індивідуальність.

Суворе підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера має місце тільки для розведених розчинів і при дотриманні певних умов:

- сталість складу поглинаючих часточок у розчині, що визначається обраною аналітичною реакцією та умовами її проведення (рН тощо);
- монохроматичність, обмежена інтенсивність і паралельність світлового потоку, що проходить через розчин, яка забезпечується конструкційними параметрами фотометричного приладу, зокрема, способом монохроматизації випромінювання;
- сталість температури.

Відхилення від закону можуть бути пов'язані з процесами, які відбуваються у розчинах (*асоціація, іонізація, комплексоутворення, гідроліз, таутомерія*). При цьому зв'язок між концентрацією та оптичною густиною виражають за допомогою експериментально визначеної залежності.

При візуальному порівнянні інтенсивності забарвлення стандартного і аналізованого розчинів в методі колориметрії, якщо інтенсивності забарвлення при однаковій товщині співпадають, то концентрації їх також будуть однаковими. За *методом порівняння* порівнюють забарвлення досліджуваного та стандартного розчинів, змінюючи товщину шару до одержання забарвлення однакової інтенсивності. Розрахунок концентрації досліджуваного розчину C_x проводять за формулою:



Спектри поглинання водних розчинів хромату (1), дихромату (2) та перманганату (3) калію

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_{cm}}{h_x}$$

де C_{cm} – концентрація стандартного розчину;

h_{cm} і h_x – товщина шару стандартного та досліджуваного розчинів відповідно.

При визначенні оптичної густини розчинів, склад яких є складним, до аналізованого розчину додають певну кількість стандартного розчину з відомою концентрацією (*метод добавок*), а концентрацію досліджуваної речовини розраховують за формулою: $C_x = C_{cm} \frac{D_x}{D_{x+cm} - D_x}$.

У випадку багатоконпонентних систем, коли неможна виділити аналітичні смуги поглинання для кожного компоненту, використовують метод так званої *багатохвильової* спектрофотометрії. Для двоконпонентної системи, у якій спектри компонентів накладаються один на одного, визначення концентрації компонентів 1 та 2 – C_1 та C_2 проводять за допомогою розв'язання системи рівнянь:

$$\begin{cases} D_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l \\ D_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l \end{cases}$$

де D_{λ_1} і D_{λ_2} – оптичні густини досліджуваного розчину суміші при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 відповідно;

$\varepsilon_{1\lambda_1}$, $\varepsilon_{2\lambda_1}$, $\varepsilon_{1\lambda_2}$, $\varepsilon_{2\lambda_2}$ – молярні коефіцієнти поглинання компонентів

1 і 2 при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 відповідно;

l – товщина шару розчину, см.

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot \varepsilon_{2\lambda_1}}, \quad C_2 = \frac{\varepsilon_{1\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l} - \varepsilon_{1\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot \varepsilon_{2\lambda_1}}.$$

Величини коефіцієнтів $\varepsilon_{1\lambda_1}$, $\varepsilon_{2\lambda_1}$, $\varepsilon_{1\lambda_2}$, $\varepsilon_{2\lambda_2}$ визначають експериментальним шляхом. Для цього визначають оптичні густини стандартних розчинів речовин 1 і 2 при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 .

У випадку багатоконпонентної суміші речовин оптичну густину визначають за законом адитивності світлопоглинання:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n = (\varepsilon_1 \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot C_2 + \varepsilon_3 \cdot C_3 + \dots + \varepsilon_n \cdot C_n) \cdot l$$

Визначення концентрацій фотоколориметричними методами найбільш часто проводиться за методом *калібрувального графіку*, який будують у координатах залежності оптичної густини стандартних розчинів від концентрації речовини у розчині $D - C$. Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину і за графіком визначають концентрацію досліджуваної речовини.

Приклад 1. При фотометричному визначенні титану з хромотроповою кислотою в розчині, що містить 0,45 мкг титану в 1 см³, в кюветі з товщиною шару 5 см одержали відхилення за шкалою гальванометра 90 мкА. Для початкового потоку світла відхилення за шкалою гальванометра становить 155 мкА. Визначте молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу.

Розв'язання: За рівнянням основного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad \text{або} \quad \lg I_0 - \lg I = \varepsilon \cdot l \cdot C.$$

Розраховуємо молярну концентрацію титану:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,45 \cdot 10^{-6}}{47,9 \cdot 0,001} = 0,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

З наведеного вище рівняння Бугера-Ламберта-Бера одержуємо:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0 - \lg I}{l \cdot C} = \frac{\lg 155 - \lg 90}{5 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5}} = 5023,2.$$

Приклад 2. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу берилію з ацетилацетоном у хлороформі при довжині хвилі 295 нм дорівнює 31600. Який мінімальний вміст Берилію (у %) можна визначити в наважці масою 1 г, що розчинили в 50 см³, в кюветі з товщиною шару 5 см, якщо мінімальна оптична густина, яку реєструє фотометр, дорівнює 0,025?

Розв'язання: За законом Бугера-Ламберта-Бера визначаємо молярну концентрацію берилію:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

$$\text{звідки} \quad C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,025}{31600 \cdot 5} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо вміст Берилію в колбі об'ємом 50 см³:

$$m = \frac{C_M \cdot M \cdot V_K}{1000} = \frac{1,58 \cdot 10^{-7} \cdot 9,01 \cdot 50}{1000} = 7,19 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

Звідси вміст Берилію (у %) дорівнює:

$$\omega(\%) = \frac{m \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{7,19 \cdot 10^{-8} \cdot 100}{1} = 7,91 \cdot 10^{-6} \text{ \%}.$$

Приклад 3. Визначте константу дисоціації реактиву HR, якщо при рН=7,33 оптична густина D_{cm} дорівнює 0,422. У кислому середовищі при рН < 2 оптична густина D_{HR} дорівнює 0,017, а у лужному середовищі при рН > 11 оптична густина D_R дорівнює 0,705.

Розв'язання: Скористаємося рівнянням:

$$K_{HR} = \frac{D_{cm} - D_{HR}}{D_R - D_{cm}} \cdot [H^+].$$

Розрахуємо концентрацію $[H^+]$ при рН=7,33:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,33} = 4,67 \cdot 10^{-8}.$$

Звідки константа дисоціації реактиву HR:

$$K_{HR} = \frac{0,422 - 0,017}{0,705 - 0,422} \cdot 4,67 \cdot 10^{-8} = 7,55 \cdot 10^{-8}.$$

Приклад 4. Молярний коефіцієнт поглинання лікарського препарату ретинолу ацетату ($C_{22}H_{32}O_2$) у спиртовому розчині при $\lambda = 326$ нм дорівнює 50900. Розрахуйте оптимальну концентрацію в $г/дм^3$ ретинолу ацетату в спиртовому розчині при товщині поглинаючого шару $l = 1$ см.

Розв'язання: При проведенні аналітичних фотометричних вимірювань максимально відтворювані результати при мінімальній помилці визначення мають місце, коли значення оптичної густини знаходиться у межах 0,2-0,8.

Тому, оптимальним робочим інтервалом зміни оптичної густини є 0,2-0,6 одиниць, при цьому якнайменша похибка вимірювань має місце, якщо значення оптичної густини $D = 0,434$.

За законом Бугера-Ламберта-Бера визначаємо молярну концентрацію ретинолу ацетату: $D = \varepsilon \cdot l \cdot C$,

$$\text{звідки, } C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,434}{50900 \cdot 1} = 8,53 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо оптимальну концентрацію ретинолу ацетату, якщо $M(C_{22}H_{32}O_2) = 328$ г/моль:

$$C = C_M \cdot M = 8,53 \cdot 10^{-6} \cdot 328 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3.$$

Приклад 5. Наважку Na_2HPO_4 масою 0,25 г обробили хлоридною кислотою і розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . В мірні колби об'ємом 25 см^3 додали 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 см^3 цього розчину, обробили розчином амонію молібдату і довели об'єм до мітки. Оптичну густину визначили відносно першого розчину і одержали такі дані:

$V_{\text{ст.}}, \text{ см}^3$	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5
$D_{\text{відн.}}$	0,03	0,07	0,13	0,24	0,36

Наважку сплаву масою 0,50 г, після відповідної обробки, розчинили в колбі об'ємом 100 см^3 . Одержаний розчин фотометрували як стандартні розчини. Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) фосфору в сплаві, якщо оптична густина досліджуваного розчину дорівнює $D_{\text{відн.}} = 0,16$.

Розв'язання: Розраховуємо концентрацію натрію гідрофосфату у стандартному розчині: $C = \frac{m_n}{100} = \frac{0,25}{100} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$

Розраховуємо концентрацію натрію гідрофосфату в еталонних розчинах:

$$C_1 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{25} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл} = 10 \text{ мкг/мл;}$$

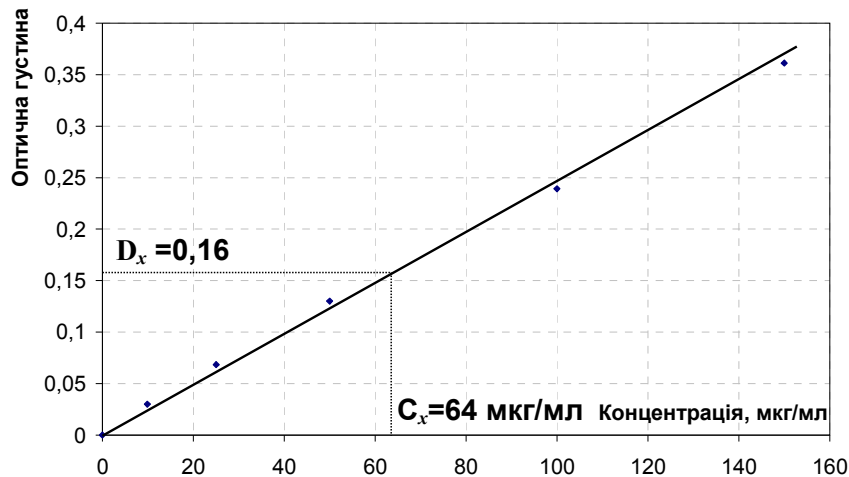
$$C_2 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25}{25} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Г/МЛ} = 25 \text{ МКГ/МЛ};$$

$$C_3 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5}{25} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Г/МЛ} = 50 \text{ МКГ/МЛ};$$

$$C_4 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0}{25} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Г/МЛ} = 100 \text{ МКГ/МЛ};$$

$$C_5 = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5}{25} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Г/МЛ} = 150 \text{ МКГ/МЛ}.$$

За розрахованими даними будемо залежність D – C.



За калібрувальним графіком концентрація фосфору досліджуваного розчині дорівнює 64 мкг/мл.

Розраховуємо вміст фосфору в колбі об'ємом 100 см³:

$$m = 64 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ Г}.$$

Звідси вміст фосфору (у %) в сплаві дорівнює:

$$\omega(\%) = \frac{m \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,5} = 1,28\%.$$

Тестові завдання для контролю знань

- Який діапазон довжин електромагнітних хвиль відноситься до оптичного діапазону:
 - від 100 до 380 нм;
 - від 380 до 760 нм;
 - від 760 до 10000 нм;
 - від 100 до 10000 нм.
- Який фактор не впливає на величину молярного коефіцієнта поглинання?
 - температура;
 - довжина хвилі;
 - концентрація розчину;
 - природа речовини.

3. Залежність оптичної густини від концентрації речовини і товщини шару розчину описується:
- законом Релея;
 - законом Стокса;
 - законом Бугера-Ламберта-Бера;
 - законом Снелліуса.
4. Визначте, який з нижченаведених виразів, характеризує зв'язок між коефіцієнтом пропускання (Т) і оптичною густиною (D):
- $D = 2 - \ln T$;
 - $D = -\lg T$;
 - $D = 2 - \lg T$;
 - $D = 2 \cdot \lg T$.
5. До методів, які засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання відносяться:
- нефелометрія;
 - флюориметрія;
 - полуменева фотометрія;
 - атомно-абсорбційні методи.
6. Який розчин використовують як розчин порівняння у диференціальному фотометричному методі за умов дотримання основного закону світлопоглинання?
- чистий розчинник;
 - розчин реагенту;
 - розчин поглинаючої речовини певної концентрації.
7. Який з наведених методів, заснований на візуальному порівнянні забарвлень розчинів різних концентрацій:
- фотоколориметрія;
 - спектрофотометрія;
 - колориметрія;
 - полуменева фотометрія.
8. Одним із вузлів є монохроматори в:
- рефрактометрах;
 - фотоелектроколориметрах;
 - поляриметрах;
 - спектрофотометрах.
9. Принцип атомно-абсорбційного методу заснований на:
- поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами або іонами досліджуваної речовини в оптичному діапазоні довжин хвиль;
 - резонансному поглинанні характеристичного випромінювання незбудженими атомами, які знаходяться в атомно-паровому стані;
 - на вимірюванні поглинання немонахроматичного світла, яке проходить крізь розчин.
10. Вкажіть, в яких випадках зберігається лінійна залежність оптичної густини від концентрації:
- при розведенні розчину відбувається гідроліз досліджуваної речовини;
 - склад аналізованого розчину з розведенням не змінюється;
 - при розведенні розчину відбувається дисоціація досліджуваної речовини;
 - із зміною рН розчину відбувається зміна зміщення рівноваги.

Запитання, задачі, вправи

1. Як зміниться оптична густина та пропускання розчину при збільшенні товщини поглинаючого шару?
2. Яких умов слід дотримуватися, щоб при фотометруванні розчинів купруму (II) аміаку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ одержати лінійну залежність?
3. Як зміниться оптична густина та пропускання розчину KMnO_4 , якщо його концентрація зменшиться вдвічі?
4. Чи буде зберігатися лінійна залежність $D-C$, якщо при розведенні розчину відбувається дисоціація: $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^-$?
5. Оптичні густини трьох розчинів дорівнюють: 0,10; 0,40; 0,88. В якому випадку відносна похибка вимірювань буде найменшою?
6. Визначте оптичну густина, яка відповідає наступним значенням пропускання: а) 36,8 %; б) 22,0 %; в) 82,3 %; г) 100 %.
7. Визначте пропускання (y %), які відповідають наступним значенням оптичної густини: а) 0,800; б) 0,215; в) 0,585; г) 1,823.
8. Фотометрування розчинів бісмуту (III) з тіосечовиною можна проводити при $\lambda=470$ нм ($\epsilon=9 \cdot 10^3$) та при $\lambda=322$ нм ($\epsilon=35 \cdot 10^3$). За якої довжини хвилі межа визначення Бісмуту буде нижчою?
9. Яку сполуку $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ($\epsilon_{620}=1 \cdot 10^3$) або $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\epsilon_{530}=10$) слід вибрати для визначення «слідів» (10^{-4} моль/л) кобальту (II)?
10. Студент побудував два калібрувальних графіка, вимірявши оптичну густина стандартних розчинів KMnO_4 відносно води та відносно розчину порівняння з відомою концентрацією KMnO_4 . В яких випадках слід використовувати першу, а в яких випадках другу залежність?
11. Яка товщина шару розчину необхідна для ослаблення початкового потоку світла в 10 разів, якщо молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $\epsilon = 4750$, а концентрація $4,21 \cdot 10^{-5}$ моль/л?
12. Пропускання проби розчину, що містить часточки, які здатні поглинати, в кюветі спектрофотометра товщиною 5,0 см, дорівнює 24,7%. Чому дорівнює пропускання (y %) тієї ж самої проби в кюветах з товщиною: 10,0 мм, 30,0 мм, 50,0 мм?
13. Наважку сплаву масою 1,0 г обробили розчином дитизонату в CCl_4 і розчинили в колбі об'ємом на 25,0 cm^3 . Визначте вміст (y %) купруму в наважці сплаву, якщо молярний коефіцієнт поглинання купруму (II) в CCl_4 ($\lambda=550$ нм) $\epsilon_\lambda=4,52 \cdot 10^4$, а оптична густина розчину в кюветі з товщиною шару 5,0 см дорівнює 0,020.
14. Для визначення вмісту Нікелю наважку сталі розчинили в диметилглюксимі та розбавили розчин в колбі об'ємом на 100,0 cm^3 . Аліквотну частину 5,0 cm^3 одержаного розчину розбавили водою в колбі на 50 cm^3 і фотометрували при $\lambda=470$ нм в кюветі товщиною 1,0 см. Визначте масу розчиненої наважки сталі, якщо вміст (y %) нікелю

дорівнює 5,0 %, молярний коефіцієнт поглинання $\epsilon_{\lambda}=1,30 \cdot 10^4$, а оптична густина розчину дорівнює 0,435.

15-20. Використавши рівняння об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера визначте параметр, позначений «X» у вказаних одиницях:

Варіант	Досліджувана речовина	Молярний коефіцієнт поглинання, ϵ	Товщина шару, l , cm^{-1}	Концентрація, C	Оптична густина, D
1	MnO_4^-	2420	1,0	1,5 г/л	x
2	Al^{3+}	6700	x	$2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0,837
3	Хінолін	4500	2,0	3 мг/л	x
4	Азобензол	1100	5,0	x моль/л	0,356
5	Fe^{3+}	1800	3,0	x мг/мл	0,652

21. У дві мірні колби об'ємом 100 cm^3 додали по $10,0 \text{ cm}^3$ стічної води. В другу колбу додали $10,0 \text{ cm}^3$ розчину CuSO_4 ($T_{\text{Cu}}=0,001$). Потім в дві мірні колби додали розчин аміаку, рубеановодневої кислоти і розбавили до мітки. Одержані розчини фотометрували і одержали такі значення оптичної густини: $D_x=0,240$; $D_{x+cm}=0,380$. Визначте концентрацію (у г/л) купруму в пробі стічної води.
22. Наважку сталі масою 0,50 г розчинили в колбі об'ємом 50 cm^3 . В дві колби об'ємом 50 cm^3 додали аліквотні частини (по $20,0 \text{ cm}^3$) досліджуваного розчину. В другу колбу додали наважку солі, що містить 0,003 г ванадію, потім в дві колби додали пероксиду водню і довели об'єм дистильованою водою до мітки. Одержані розчини фотометрували і одержали такі значення оптичної густини: $D_x=0,200$; $D_{x+cm}=0,480$. Визначте вміст (у %) ванадію в сталі.
23. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу феруму з сульфосаліциловою кислотою при довжині хвилі 416 нм дорівнює 4000. Визначте, яку наважку $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ необхідно розчинити в 50 cm^3 води, щоб з 5 cm^3 цього розчину після відповідної обробки і розбавлення до 25 cm^3 одержати забарвлений розчин, оптична густина якого в кюветі з товщиною шару 2 см дорівнює 1,5.
24. Наважку сталі масою 0,460 г розчинили в колбі об'ємом 50 cm^3 . В дві колби об'ємом 50 cm^3 додали по 20 cm^3 досліджуваного розчину. В другу колбу додали наважку солі, що містить 0,001 г титану, потім в дві колби додали пероксиду водню і довели об'єм дистильованою водою до мітки. Одержані розчини фотометрували і одержали такі значення оптичної густини: $D_x=0,200$; $D_{x+cm}=0,420$. Визначте вміст (у %) титану в сталі.
25. Визначте мінімальну кількість (у мг) феруму (III) за реакцією з сульфосаліциловою кислотою в аміачному середовищі при товщині

- поглинаючого шару 5 см і мінімальному об'ємі забарвленого розчину 15 см³. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу дорівнює 4000. Мінімальна оптична густина, яку реєструє фотометр дорівнює 0,01.
26. Відносна оптична густина розчину ферум (III) сульфосаліцилату, визначеного в кюветі товщиною $l=5$ см, дорівнює $D_{x \text{ відн.}} = 0,290$. Визначте концентрацію (у мг/мл) феруму, якщо молярний коефіцієнт поглинання розчину ферум (III) сульфосаліцилату, що містить 0,0576 мг Fe в 50 см³, дорівнює $\epsilon = 3000$.
 27. Для визначення вмісту феруму в промисловій воді зі 100 см³ води після упарювання і обробки о-фенантроліном одержали 25 см³ забарвленого розчину. Оптична густина розчину при товщині шару в 1 см дорівнює 0,460. Визначте вміст заліза в промисловій воді (у мг/дм³), якщо молярний коефіцієнт поглинання цього забарвленого комплексу дорівнює 1100.
 28. Для визначення міді наважку кольорового сплаву масою 0,3250 г розчинили, обробили аміаком і одержали 250,0 см³ забарвленого розчину. Оптична густина одержаного розчину в кюветі з товщиною шару 2 см дорівнює 0,254. Визначте вміст міді у сплаві (у %), якщо молярний коефіцієнт поглинання ϵ аміакату міді дорівнює 423.
 29. Визначте величину молярного коефіцієнта поглинання аміакату міді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, якщо оптична густина 0,005 М розчину з товщиною шару 3 см дорівнює 0,545.
 30. Визначте молярний коефіцієнт поглинання (ϵ) міді, якщо оптична густина розчину, що містить 0,24 мг Cu^{+2} в 250 см³, з товщиною шару 2 см дорівнює 0,14.
 31. Молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу нікелю з α -бензоїлдіоксимом при довжині хвилі 406 нм дорівнює 12000. Визначте мінімальну концентрацію Ni (у мг/мл), яку можна визначити фотометрично в кюветі товщиною 5 см, якщо мінімальна оптична густина, яку реєструє фотометр, дорівнює 0,02.
 32. Наважку металу масою 1 г, що містить олово, розчинили в кислоті і розбавили водою до 100 см³. З одержаного розчину відібрали 5 аліквотних проб по 10 см³, обробили їх дитіолом і одержали по 25 см³ забарвлених розчинів, оптична густина яких дорівнює: 0,32; 0,35; 0,30; 0,31; 0,33. Для приготування стандартного розчину 1 г металу, що містить 4,56 % олова, розчинили і обробили в тих самих умовах. Оптична густина одержаних розчинів відповідно дорівнює 0,20; 0,23; 0,23; 0,21; 0,24. Визначте вміст (у %) олова в металі.
 33. Для приготування стандартного розчину 0,258 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ розчинили в 250 см³ води. Після обробки дитизоном 5 см³ цього розчину одержали 50 см³ забарвленого розчину. Забарвлену сполуку екстрагували хлороформом, оптична густина хлороформного шару дорівнює 0,35. Наважку 1 г досліджуваного сплаву розчинили в кислоті і розбавили водою до 100 см³. Після обробки 10 см³ цього розчину дитизоном

одержали 25 см³ забарвленого розчину. Забарвлену сполуку екстрагували хлороформом, оптична густина при однаковій товщині хлороформного шару дорівнює 0,14. Визначте вміст свинцю (у %) у сплаві.

34. Для визначення домішок алюмінію в MgSiO₃ наважку магнію силікату масою 0,2 г сплавили з содою і після обробки кислотою одержали 200 см³ розчину. З аліквотної частини цього розчину об'ємом 20 см³ після додавання алюмінію одержали 50 см³ забарвленого розчину. Оптичні густини цього розчину і розчину з добавкою 5 см³ 5·10⁻⁴ М розчину AlCl₃ в кюветі товщиною шару 2 см відповідно дорівнюють 0,25 і 0,55. Визначте вміст алюмінію (у %) в безводному магній силікаті, якщо відомо, що магнію силікат містить 5% води.

35. В мірні колби об'ємом 250 см³ додали наведені в таблиці об'єми стандартного розчину, що містить 1,25 мг/мл мангану, і після відповідної обробки довели об'єми до мітки. Приготовлені розчини фотометрували та одержали такі дані:

V _{ст.} , см ³	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
D _{відн.}	0,200	0,400	0,600	0,800	1,010

Наважку руди масою 0,50 г, після відповідної обробки, розчинили в колбі об'ємом 1000 см³. Аліквотну частину розчину об'ємом 50 см³ розбавили в колбі об'ємом 250 см³ і фотометрували як стандартний розчин. Побудувати графік залежності D_{відн.} – C_{Mn} і визначити вміст (у %) мангану в руді, якщо відносна оптична густина досліджуваного розчину дорівнює D_{відн.}=0,320.

36. Наважку Na₂HPO₄·12H₂O масою 0,5046 г обробили хлоридною кислотою і розбавили в колбі об'ємом 1000 см³. В мірні колби об'ємом 50 см³ внесли 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 см³ цього розчину, обробили розчином амонію молібдату і довели об'єм до мітки. Оптичну густина визначили відносно першого розчину і одержали такі дані:

V _{ст.} , см ³	20,0	25,0	30,0	35,0
D _{відн.}	0,186	0,285	0,380	0,475

Наважку добрива масою 0,30 г, після відповідної обробки, розчинили в колбі об'ємом 250 см³. Аліквоту розчину об'ємом 20,0 см³ розбавили в колбі об'ємом 50 см³ і фотометрували як стандартний розчин. Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) P₂O₅ в пробі, якщо відносна оптична густина досліджуваного розчину дорівнює D_{відн.}=0,365.

37. Наважку руди масою 1,020 г розчинили і, після відповідної обробки, відтитрували фотометрично іони Fe²⁺ розчином калію перманганату (T=0,003109). Одержали такі дані:

V(KMnO ₄), см ³	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
D _{відн.}	0,010	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) феруму в зразку.

38. Наважку сплаву масою 0,5112 г розчинили і, після відповідної обробки, відтитрували спектрофотометрично іони Cu^{2+} 0,09842 М розчином ЕДТА при $\lambda=620$ нм. Одержали такі дані:

$V_{\text{ЕДТА}}, \text{см}^3$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
D	0,160	0,250	0,350	0,440	0,450	0,450

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) купруму в зразку.

39. Для визначення вмісту циклогексанону в циклогексані приготували стандартні розчини в колбах об'ємом 50 см^3 в які додали певні наважки циклогексанону і розбавили до мітки циклогексаном. Одержані стандартні розчини фотометрували і одержали такі дані:

$m_{\text{циклогексанону}}, \text{г}$	0,0625	0,125	0,250	0,500	1,000
D	0,060	0,085	0,140	0,265	0,480

$100,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину розбавили циклогексаном в колбі об'ємом 250 см^3 . Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у г/л) циклогексанону, якщо оптична густина його дорівнює $D = 0,258$.

40. Наважку натрію саліцилату ($M(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})=160,1$ г/моль) масою 0,0515 г розчинили в льодяній оцтовій кислоті і фотометрично відтитрували при $\lambda=540$ нм 0,100 М розчином HClO_4 . Одержали такі дані:

$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	0,0	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,6
D	0,020	0,040	0,040	0,050	0,070	0,110	0,150
	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4	3,6	4,0
	0,230	0,440	0,680	1,040	1,070	1,070	1,070

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) натрію саліцилату в зразку.

41. При фотометричному дослідженні фарбувальної ванни після 100-кратного розбавлення для двох барвників, позначених А і В, були одержані такі значення оптичної густини D_1 та D_2 в кюветі з товщиною 5 см при двох довжинах хвиль λ_1 і λ_2 : до фарбування $D_1=2,2$; $D_2=1,6$; після фарбування $D_1=0,4$; $D_2=0,25$. Визначте вміст (у %) барвників у ванні, якщо для барвника А молярний коефіцієнт поглинання відповідно дорівнює $\epsilon_1=3400$ і $\epsilon_2=1500$, а для барвника В дорівнює: $\epsilon_1=1300$ і $\epsilon_2=2500$.

42. Молярні коефіцієнти світлопоглинання 8-оксихінолятів кобальту (II) та нікелю (II) в розчині: хлоридна кислота+ацетон при $\lambda=365$ нм дорівнюють $\epsilon_{\text{Co}}=3530$ та $\epsilon_{\text{Ni}}=323$. При $\lambda=700$ нм світло поглинає тільки кобальт (II) оксихінолят $\epsilon_{\text{Co}}=429$. Аліквоту $10,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину обробили відповідними реактивами, а одержані осадки оксихінолятів кобальту (II) та нікелю (II) розчинили в $25,0 \text{ см}^3$ суміші HCl +ацетон. Визначте концентрацію (у мкг/мл) Co^{2+} та Ni^{2+} в досліджуваному розчині, якщо оптична густина розчину при 365 та 700 нм в кюветі товщиною $l=1,0$ см дорівнює $D_{365}=0,820$; $D_{700}=0,083$.

43. Наважку лікарського препарату масою 4,49 мг розчини в етанолі в колбі об'ємом 250 см³. Спектрофотометричні вимірювання проводили в кюветі товщиною 1 см. Визначте значення молярних коефіцієнтів поглинання для максимумів в УФ-області ($\lambda_{max} = 240$ нм; $D = 0,88$) і у видимій області ($\lambda_{max} = 500$ нм; $D = 0,28$) для забарвленого у червоний колір проти-пухлинного антибіотика рубоміцину ($M = 563,5$ г/моль).
44. Вміст антрацену в розчині визначали за його поглинанням при довжині хвилі $\lambda = 253$ нм. Відносна оптична густина стандартного розчину, що містить 35 мг/л антрацену, дорівнює 0,412. Для досліджуваного розчину оптична густина дорівнює 0,396. Як розчин порівняння в обох випадках використали розчин з вмістом антрацену 30 мг/л. Визначте вміст (у мг/л) антрацену в досліджуваному розчині.
45. Пропускання проби, яка містить поглинаючі часточки в кюветі спектрофотометра товщиною 5,0 см, дорівнює 24,7 %. Чому дорівнює пропускання (у %) тієї самої проби в кюветах з товщиною: 1,0 см; 10,0 см та 1,0 мм?
46. Наважку добрива масою 2,00 г обробили насиченим розчином амонію оксалату; після охолодження розчин перенесли в мірну колбу на 500,0 см³ і розбавили до мітки. Аліквотну частину фільтрата об'ємом 5,0 см³ розбавили до 250,0 см³ і одержаний розчин фотометрували у полум'ї так, як і стандартні розчини КСl. Одержали такі дані:

C(K), мг/л	5,0	10,0	15,0
I _{відн.}	8,0	15,0	24,2

Побудувати калібрувальний графік та визначити вміст (у %) калію в зразку, якщо $I_{відн.} = 12,7$.

47. Порцію досліджуваного розчину стічної води об'ємом 25,0 см³ розбавили в мірній колбі на 500,0 см³ і одержаний розчин фотометрували у полум'ї так, як і стандартні розчини CaCl₂. Одержали такі дані:

C(Ca), мг/л	10,0	30,0	50,0	70,0
I _{відн.}	16,0	47,6	80,2	111,0

Побудувати калібрувальний графік та визначити вміст (у мг/л) кальцію в пробі, якщо $I_{відн.} = 32,0$.

48. Наважку скла масою 0,100 г розчинили в суміші H₂SO₄ і HF, розчин випарили, а залишок обробили HCl, перенесли в мірну колбу на 250 см³ і розбавили до мітки. Одержаний розчин фотометрували у полум'ї так, як і стандартні розчини NaCl. Одержали такі дані:

C(Na), мг/л	10,0	20,0	30,0
I _{відн.}	16,0	31,5	47,5

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) Na в зразку, якщо $I_{відн.} = 35,0$.

Рефрактометричний аналіз. Поляриметричний аналіз

Теоретичні основи рефрактометричного методу аналізу. Закон заломлення Снелліуса. Показник заломлення світла, його фізичний зміст. Абсолютний та відносний показник заломлення. Залежність показника заломлення від різних факторів. Формула Лоренц-Лорентца. Дисперсія речовини і молекулярна рефракція. Аналіз багатоконпонентних систем. Визначення концентрації речовини за значенням показника заломлення. Застосування рефрактометричного методу аналізу для ідентифікації та тотожності речовин, переваги та недоліки. Апаратура для рефрактометричних вимірювань. Рефрактометри типу Аббе і типу Пульфриха, їх оптичні схеми, принцип дії та застосування.

Теоретичні основи поляриметричного методу аналізу. Закон Малюса. Оптично активні речовини, природа оптичної активності. Визначення кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла. Направлення обертання площини поляризації, розрахунок питомого кута обертання для різних речовин та розчинів. Ідентифікація та дослідження внутрішньої будови речовини поляриметричним методом, переваги та недоліки. Оптичні схеми сучасних поляриметрів, принцип їх дії та застосування в якісному та кількісному аналізах.

Заломленням, або рефракцією (лат. *refractus* – заломлений) називається змінення первісного напрямку променя світла при переході з одного оптично прозорого середовища в інше.

Напрямок розповсюдження променя світла в середовищах 1 і 2 визначається *законом заломлення Снелліуса*: промінь, що падає, нормаль до поверхні розділу і заломлений промінь лежать в одній площині, а відношення синусів кута падіння α і кута заломлення β є сталою величиною для даної пари середовищ:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2} = \text{const},$$

де v_1 – швидкість променя світла в середовищі 1;

v_2 – швидкість променя світла в середовищі 2.

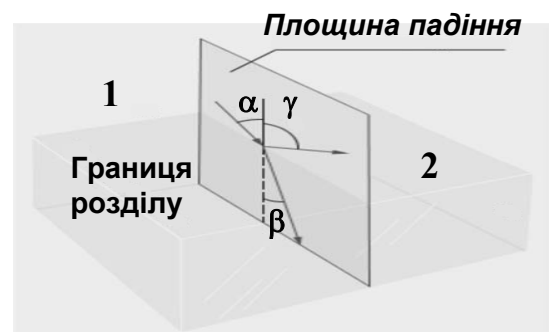
Фізичним змістом показника заломлення є відношення швидкостей розповсюдження світла при переході з одного оптично прозорого середовища в інше.

Абсолютний показник заломлення N для певного прозорого середовища – це відношення швидкості розповсюдження світла у вакуумі до швидкості світла в цьому середовищі:

$$N_{\text{абс}} = \frac{v_{\text{вак}}}{v_{\text{серед}}}.$$

Відносний показник заломлення по відношенню до повітря називається просто показником заломлення n . За нормальних умов: $N_{\text{абс}} = 1,00027 \cdot n$.

На практиці досліджено, що якщо промінь світла переходить з повітря до більш конденсованого середовища (середовища, в якому відбувається більше заломлення), то кут падіння завжди є більшим ніж кут заломлення. При переході променя світла із середовища з більшим заломленням до середовища з



меншим заломленням, навпаки, кут падіння α є меншим ніж кут заломлення β . Якщо кут заломлення $\beta=90^\circ$, то заломлення взагалі не відбувається: $n = \sin \alpha$.

Кут падіння α , при якому не відбувається заломлення променя світла, називається *кутом повного внутрішнього відбиття*, або *граничним кутом*.

Розповсюдження світла в середовищі пов'язане з поляризацією молекул певної речовини. Під дією електричного поля електрони атомів або молекул речовини починають коливатися. При збігу частоти коливання поля електромагнітної хвилі та власної частоти коливань електронів виникає резонанс і поглинання світла. На частотах, близьких до резонансних, проявляється сильна залежність ε від λ .

Залежність фазової швидкості розповсюдження світлової хвилі в речовині від довжини хвилі називають *дисперсією світла*, або *рефрактометричною дисперсією*. Середовища, в яких така залежність існує, називають диспергуючими.

Величина, яка визначає відношення зміни коефіцієнта заломлення від зміни довжини хвилі в речовині, називається

дисперсією речовини: $D_n = \frac{dn}{d\lambda}$.

Наприклад, дисперсію кварцу при довжині хвилі 300 нм можна визначити з наведеного рисунку. Для цього необхідно провести дотичну до кривої в крапці $\lambda = 300$ нм, визначити величину Δn і $\Delta \lambda$ та розрахувати дисперсію:

$$D_n = \frac{1,55 - 1,4}{(600 - 100) \cdot 10^{-9}} = \frac{0,15}{5 \cdot 10^{-7}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^{-1}.$$

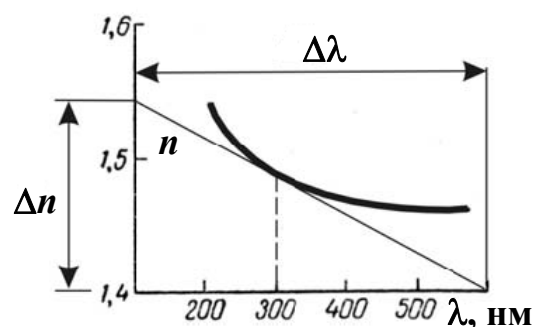
Для всіх оптично прозорих речовин показник заломлення n монотонно зростає зі зменшенням довжини хвилі λ .

Рефрактометрія (від лат. *refractus* – заломлений і греч. *metreo* – міряю) – це метод дослідження речовин, заснований на визначенні показника заломлення і деяких його функцій. Рефрактометричний аналіз застосовується для ідентифікації хімічних сполук, кількісного і структурного аналізу, визначення фізико-хімічних параметрів речовин.

Для рідин та твердих речовин показник заломлення n найчастіше визначають відносно повітря, а для газів – відносно вакууму.

Значення n залежать від довжини хвилі l світла та температури. Наприклад, показник заломлення при 20°C для D-лінії спектра атома Натрію ($l = 589,3$ нм) – n_D^{20} . Для газів необхідно враховувати залежність n від тиску.

Вплив температури на показник заломлення визначається двома факторами: зміною концентрації речовини та залежністю поляризуємості молекул від температури. Температурний коефіцієнт показника заломлення пропорційний температурному коефіцієнту густини. Оскільки усі рідини при нагріванні розширюються, то їхні показники заломлення зменшуються при



Залежність показника заломлення n від довжини хвилі λ для кварца

підвищенні температури. Температурний коефіцієнт залежить від температури рідини, але для незначних температурних інтервалів може вважатися сталим. Тиск майже не впливає на показник заломлення рідин.

В основі рефрактометричного аналізу є формула Лоренц-Лорентца, яка пов'язує показник заломлення n ізотропної речовини із кількістю молекул N в

одиниці об'єму та поляризуємостью α молекул речовини:
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} N \cdot \alpha.$$

Формула Лоренц-Лорентца дозволяє визначати поляризуємість α за вимірними показниками заломлення речовини n .

Існує емпіричне правило, відповідно до якого рефракцію складної хімічної сполуки можна розрахувати додаванням рефракції складових його елементів.

Питому рефракцію для певної хімічної речовини (при певній довжині хвилі l світла) можна визначити за формулою:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

де ρ – густина речовини, пропорційна концентрації молекул N .

Атомну рефракцію розраховують за формулою:

$$R = A \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{A}{\rho},$$

де A – атомна маса елемента.

Молярну рефракцію розраховують за формулою:

$$R_M = M \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} N_A \cdot \alpha,$$

де M – молекулярна маса;

N_A – стала Авогадро.

Правило адитивності: $R = R_1 + R_2 + \dots + R_n$, де $R_{1,2,3,\dots}$ – атомні рефракції елементів і рефракції хімічних зв'язків в молекулі (наведені в довідниковій літературі).

В основі рефрактометричних визначень розчинів лежить *залежність між концентрацією речовини у розчині та його показником заломлення*, яку виражають формулою:

$$n = n_0 + F \cdot C,$$

де n – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – фактор перерахунку, що дорівнює приросту показника заломлення при збільшенні концентрації на 1% (встановлюють експериментальним шляхом або розраховують за таблицями показників заломлення).

Поляризацією називається виділення з природного світла пучка променей поляризованих в одній площині. В джерелах світла елементарні процеси випромінювання світла атомами відбуваються незалежним чином, тому в білому світлі осі електромагнітних хвиль орієнтовані хаотично і світло, що випромінюється звичайними джерелами (сонячне світло, випромінювання ламп розжарювання тощо), є *неполяризованим*. Неполіаризоване світло називають також *природним світлом*.

Кристали, в яких при проходженні променя світла відбувається подвійне променезаломлення, називаються *анізотропними*.

Якщо пропустити світло послідовно через дві однакові пластинки анізотропних кристалів (наприклад, турмаліну), що повертаються одна відносно другої на кут φ , то інтенсивність світла, що пройшла є прямо пропорційною $\cos^2\varphi$:

$$I \sim \cos^2\varphi \text{ (закон Малюса).}$$

Промінь, коливання якого відбуваються тільки в одній площині, називається *поляризованим*; площина, в якій він коливається, називається *площиною коливання* поляризованого променя світла, а площина, перпендикулярна до неї – *площиною його поляризації*.

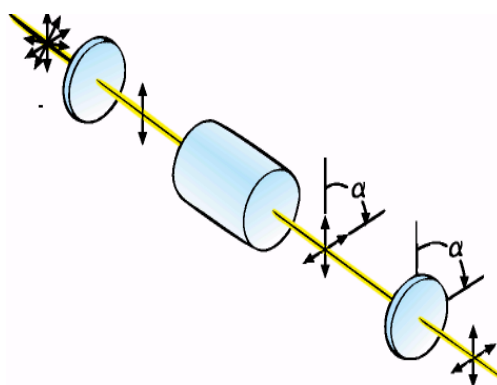
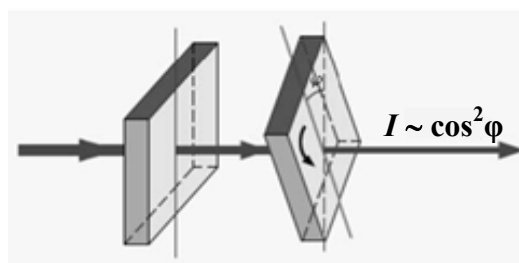
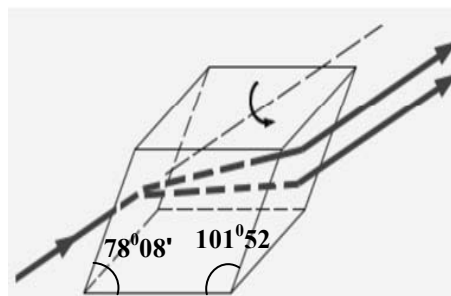
Властивість речовин обертати площину поляризації одержала назву *оптична активність*, а відповідні речовини були названі *оптично активними*.

Оптична активність речовин обумовлена двома факторами:

- 1) *особливістю кристалічної решітки* (тверді речовини – кристали, наприклад, кварц, натрію хлорид, натрію хлорат тощо – втрачається при розчиненні або розплавленні);
- 2) *особливостями будови молекули речовини* (властива багатьом розчинам, головним чином, органічних речовин: глюкози, винної кислоти, морфіну тощо).

Залежно від природи речовини, обертання площини поляризації може мати *різне направлення та величину*: площина поляризації обертається вправо (за годинниковою стрілкою) – *речовина правообертаюча* (перед назвою індекс *D-* або знак «+»), а якщо обертається вліво – *речовина лівообертаюча* (перед назвою індекс *L-* або знак «-»).

Кутом обертання (α) площини поляризації поляризованого променя світла називають відхилення площини поляризації від початкового положення і виражають його в кутових градусах.



Величина кута обертання залежить від:

- природи речовини;
- концентрації речовини у розчині;
- товщини шару розчину;
- довжини хвилі світла;
- температури.

Оптичну активність речовини характеризують величиною *питомого обертання*, яку визначають розрахунковим шляхом як кут обертання площини поляризації при проходженні поляризованого світла через шар розчину товщиною в 1 дм^3 концентрацією 1 г/см^3 .

Визначення стандартного питомого обертання проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D-лінії спектру атома Натрію ($\lambda_D=589,3 \text{ нм}$) і позначають α_D^{20} .

Значення величини питомого обертання є сталими для певної оптично активної речовини і наводяться в довідниковій літературі.

Величину питомого обертання для рідких речовин розраховують за

формулою:
$$[\alpha_D^{20}] = \frac{\alpha}{l \cdot \rho},$$

де, α – кут обертання в градусах;
 l – товщина шару розчину, дм ;
 ρ – густина розчину, кг/дм^3 .

Для розчинів величина питомого обертання залежить від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини і розраховується за

формулою:
$$[\alpha_D^{20}] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C},$$

де, α – кут обертання в градусах;
 l – товщина шару, дм ;
 C – концентрація розчину, г/100 см^3 .

Приклад 1. Визначте молярну рефракцію пентану C_5H_{12} , якщо показник заломлення n дорівнює 1,3577, а густина дорівнює 0,6262. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

Розв'язання: Молекулярна маса пентану $M(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 72 \text{ г/моль}$.

Молярну рефракцію пентану розраховуємо за формулою:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{(1,3577^2 - 1)}{(1,3577^2 + 2)} \cdot \frac{72}{0,6262} = \frac{0,8433 \cdot 72}{3,8433 \cdot 0,6262} = 25,23.$$

За таблицями атомних рефракцій: $R_C = 2,418$; $R_H = 1,100$, тоді

$$R_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 5 \cdot 2,418 + 12 \cdot 1,100 = 12,09 + 13,20 = 25,29$$

Графічна формула пентану $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, за таблицями рефракцій зв'язків: $R_{\text{C--C}}=1,296$; $R_{\text{C--H}}=1,676$, тоді за правилом адитивності:

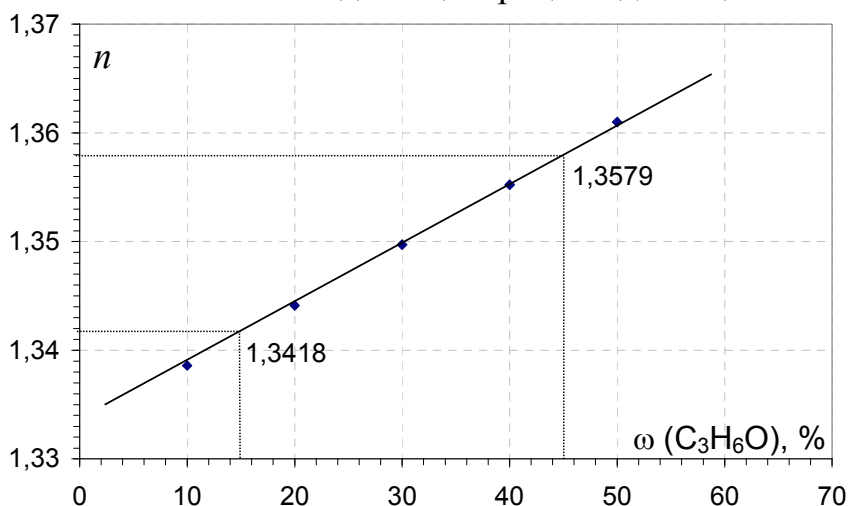
$$R_{\text{C}_{5\text{H}_{12}}} = 4 \cdot R_{\text{C--C}} + 12 \cdot R_{\text{C--H}} = 4 \cdot 1,296 + 12 \cdot 1,676 = 5,184 + 20,11 = 25,29.$$

Приклад 2. Для визначення складу водно-ацетонового розчину були виміряні показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

$\omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}), \%$	10	20	30	40	50
n	1,3386	1,3442	1,3496	1,3552	1,3610

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст ($y \%$) ацетону, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3500$.

Розв'язання: За наведеними даними будуюмо калібрувальний графік залежності показника заломлення від концентрації водно-ацетонового розчину:



Рівняння залежності показника заломлення від концентрації визначаємо за методом обраних точок: для концентрації 15% показник заломлення $n = 1,3418$, а для концентрації 45% – $n = 1,3579$. Складаємо рівняння:

$$\begin{cases} 1,3418 = n_0 + F \cdot 15; \\ 1,3579 = n_0 + F \cdot 45. \end{cases}$$

Розв'язавши систему рівнянь знаходимо $n_0 = 1,3339$, а $F = 0,00053$. Тоді рівняння залежності має вигляд:

$$n = 1,3339 + 0,00053 \cdot C.$$

За графіком знаходимо, що показнику заломлення $n_x=1,3500$ відповідає концентрація 30,4 %, а підставивши значення показника заломлення у рівняння одержуємо:

$$C = \frac{n - n_0}{F} = \frac{1,3500 - 1,3339}{0,00053} = \frac{0,0161}{0,00053} = 30,38\%.$$

Приклад 3. Показник заломлення стандартного 50%-го водного розчину етиленгліколю дорівнює $n_{ст.}=1,3831$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначити концентрацію (у моль/л) водного розчину етиленгліколю, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3536$, густина дорівнює $\rho=1,05$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

Розв'язання: За рівнянням залежності між концентрацією стандартного розчину речовини та його показником заломлення визначаємо коефіцієнт приросту показника заломлення: $n = n_0 + F \cdot C$, звідси

$$F = \frac{n - n_0}{C} = \frac{1,3831 - 1,3330}{50} = \frac{5,01 \cdot 10^{-2}}{50} = 1,002 \cdot 10^{-3}.$$

Визначаємо масову (у %) концентрацію досліджуваного розчину етиленгліколю:

$$C = \frac{n - n_0}{F} = \frac{1,3536 - 1,3330}{1,002 \cdot 10^{-3}} = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{1,002 \cdot 10^{-3}} = 21,56 \%$$

Розраховуємо об'єм, який займає 100 г досліджуваного розчину:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,05} = 95,24 \text{ см}^3, \quad \text{тоді}$$

$$\begin{array}{l} 21,56 \text{ г} \quad \text{—————} \quad 95,24 \text{ см}^3 \\ x \text{ г} \quad \text{—————} \quad 1000 \text{ см}^3 \end{array}$$

$$x = \frac{21,56 \cdot 1000}{95,24} = 226,37 \text{ г/л.}$$

Розраховуємо молярну концентрацію етиленгліколю:

$M(C_2H_6O_2) = 62$ г/моль, тоді

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{226,37}{62 \cdot 1} = 3,65 \text{ моль/л.}$$

Приклад 4. Визначте величину питомого обертяння площини поляризації рафінози $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, якщо розчин товщиною шару розчину 25 см, що містить 5 г рафінози в 1 л, обертає площину поляризації вправо на $1,3^{\circ}$.

Розв'язання: Величина питомого обертяння розраховується за формулою:

$$[\alpha_D^{20}] = \frac{\alpha \cdot 1000}{l \cdot C},$$

де α – кут обертяння площини поляризації в градусах;

l – товщина шару розчину, дм;

C – концентрація, г/дм³.

$$[\alpha_D^{20}] = \frac{1,3 \cdot 1000}{2,5 \cdot 5} = 104^{\circ}.$$

Приклад 5. Величина питомого обертання площини поляризації нікотину $C_{10}H_{14}N_2$ визначена при довжині хвилі D-лінії спектру атома Натрію ($\lambda_D=589,3$ нм) дорівнює 162° . Визначте концентрацію нікотину (у моль/л) якщо розчин нікотину товщиною шару розчину 10 см обертає площину поляризації вліво на $0,52^\circ$.

Розв'язання: Величина питомого обертання розраховується за формулою:

$$[\alpha_D^{20}] = \frac{\alpha \cdot 1000}{l \cdot C}, \quad \text{звідси}$$

$$C = [\alpha_D^{20}] = \frac{\alpha \cdot 1000}{[\alpha_D^{20}] \cdot l} = \frac{0,52 \cdot 1000}{162 \cdot 1} = 3,2 \text{ г/л.}$$

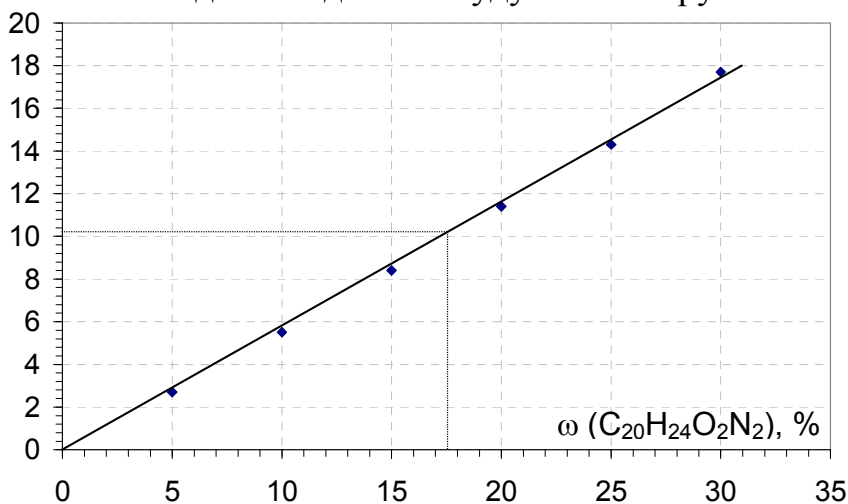
$$M(C_{10}H_{14}N_2) = 162 \text{ г/моль}, \quad \text{тоді} \quad C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,2}{162 \cdot 1} = 0,020 \text{ моль/л.}$$

Приклад 6. Для визначення складу розчину хініну поляриметричним методом приготували серію стандартних розчинів та провели вимірювання на кліновому поляриметрі. Одержали такі дані:

$\omega(C_{20}H_{24}O_2N_2), \%$	5	10	15	20	25	30
Покази поляриметра, мм	2,7	5,5	8,4	11,4	14,3	17,7

Побудувати калібрувальний графік та визначити кількість хініну, яку необхідно розчинити в 250 см^3 спирту для одержання значення на поляриметрі, що дорівнює 10,2 мм.

Розв'язання: За наведеними даними будемо калібрувальний графік:



За графіком значенню поляриметра 10,2 мм відповідає концентрація 17,5% хініну. Розрахуємо наважку хініну:

$$\omega(\%) = \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 100\%}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 100\%}{m_{\text{р.р.}} + m_{\text{р-ка}}}, \quad \text{звідси}$$

$$m_{\text{р.р.}} = \frac{m_{\text{р-ка}} \cdot \omega}{100 - \omega} = \frac{250 \cdot 17,5}{100 - 17,5} = 53,03 \text{ г.}$$

Тестові завдання для контролю знань

1. Аналітичне застосування рефрактометричного аналізу засноване на:
 - a) визначенні оптичної густини розчину;
 - b) визначенні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла;
 - c) визначенні показника заломлення.
2. Фізичним змістом показника заломлення є:
 - a) зменшення інтенсивності початкового світла при переході з одного оптично активного середовища в інше;
 - b) відношення швидкостей розповсюдження світла при переході з одного оптично прозорого середовища в інше;
 - c) здатність речовини обертати площину поляризації поляризованого променя світла.
3. Як впливає підвищення тиску на показник заломлення для газоподібних та рідких речовин:
 - a) для газоподібних та рідких – показник заломлення збільшується;
 - b) для газоподібних та рідких – показник заломлення зменшується;
 - c) для газоподібних – збільшується, а для рідких – не впливає;
 - d) для газоподібних – не впливає, а для рідких – збільшується;
 - e) для газоподібних – не впливає, а для рідких – зменшується.
4. Дія рефрактометрів типу Аббе заснована на:
 - a) визначенні кута повного внутрішнього відбиття в білому світлі;
 - b) визначенні показника заломлення в монохроматичному світлі.
5. Інтенсивність випромінювання, що пройшла через оптично активну речовину, при проведенні поляриметричного методу підпорядковується:
 - a) закону Релея;
 - b) закону Стокса;
 - c) закону Малюса;
 - d) об'єднаному закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера.
6. Площина, яка перпендикулярна площині коливання поляризованого променя світла називається:
 - a) площиною поляризації поляризованого променя світла;
 - b) площиною коливання поляризованого променя світла.
7. Які оптично активні речовини можна визначати поляриметричним методом:
 - a) речовини, оптична активність яких обумовлена будовою кристалічної решітки та будовою молекул;
 - b) речовини, оптична активність яких обумовлена будовою кристалічної решітки;
 - c) лише речовини, які обертають площину поляризації вправо;
 - d) речовини, які обертають площину поляризації в будь-яку сторону.
8. Який з наведених методів, заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище:
 - a) турбідиметрія;
 - b) поляриметрія;
 - c) спектрофотометрія;
 - d) інтерферометрія.

Запитання, задачі, вправи

1. Що називається абсолютним та відносним показником заломлення речовини? Який показник заломлення визначають рефрактометричним методом?
2. Які типи рефрактометрів використовують для проведення рефрактометричного аналізу?
3. Які фактори впливають на величину показника заломлення при рефрактометричних дослідженнях?
4. Яке світло називають поляризованим? Чи поляризованим є природне світло?
5. За допомогою яких пристроїв можна одержати поляризоване світло? Наведіть приклади.
6. Що таке поляризатор та аналізатор? В яких приладах вони застосовуються?
7. Визначте молярну рефракцію чотирихлористого вуглецю CCl_4 , якщо показник заломлення n дорівнює 1,4603, а густина дорівнює 1,604. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
8. Визначте молярну рефракцію йодистого метилу CH_3I , якщо показник заломлення n дорівнює 1,5257, а густина дорівнює 2,2790. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
9. Визначте молярну рефракцію бромбензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5197, а густина дорівнює 1,4950. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
10. Визначте молярну рефракцію оцтової кислоти CH_3COOH , якщо показник заломлення n дорівнює 1,3698, а густина дорівнює 1,0493. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
11. Визначте молярну рефракцію піридину $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5056, а густина дорівнює 0,9831. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
12. Визначте молярну рефракцію пропілового спирту $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, якщо показник заломлення n дорівнює 1,3832, а густина дорівнює 0,8035. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.
13. Визначте молярну рефракцію нітробензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5455, а густина дорівнює 1,2034. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

14. Для визначення складу водних розчинів пропілового спирту були виміряні показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

ω (C ₃ H ₈ O), %	10	20	30	40	50
n	1,3396	1,3464	1,3532	1,3598	1,3664

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (y %) пропілового спирту, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3498$.

15. Для визначення складу водних розчинів аскорбінової кислоти показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

ω (C ₆ H ₈ O ₆), %	5	10	15	20	25
n	1,3410	1,3490	1,3570	1,3650	1,3730

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (y %) аскорбінової кислоти, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,34598$.

16. Для визначення вмісту гліцерину рефрактометричним методом відміряли наступні об'єми води і гліцерину і виміряли їх показники заломлення. Одержали такі дані:

V(H ₂ O), см ³	10	8	6	4	2	0
V(C ₃ H ₈ O ₃), см ³	0	2	4	6	8	10
n	1,3330	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,4740

Побудувати калібрувальний графік залежності $n - C$ (%) і визначити вміст (y %) гліцерину, якщо показник заломлення досліджуваного розчину дорівнює $n_x=1,4580$, а густина гліцерину $1,26$ г/см³.

17. Показник заломлення стандартного 6%-го водного розчину натрій хлориду NaCl дорівнює $n_{cm.}=1,3433$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (y г/мл) водного розчину натрій хлориду, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3382$, густина дорівнює $\rho=1,07$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.
18. Показник заломлення стандартного 8,2%-го водного розчину ацетону C₃H₆O дорівнює $n_{cm.}=1,3473$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (y моль/л) водного розчину ацетону, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3524$, густина дорівнює $\rho=0,96$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.
19. Показник заломлення стандартного 20%-го водного розчину гліцерину C₃H₈O₃ дорівнює $n_{cm.}=1,3575$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (y моль/л) водного розчину гліцерину, якщо відомо, що показник

заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3785$, густина дорівнює $\rho=1,07 \text{ г/см}^3$, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

20. Показник заломлення стандартного 19,25%-го водного розчину оцтової кислоти CH_3COOH дорівнює $n_{\text{ст.}}=1,3468$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у %) водного розчину оцтової кислоти, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3385$, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.
21. Показник заломлення досліджуваного розчину гексаметилентетраміну при 20°C дорівнює $n_x=1,3890$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте вміст (у %) гексаметилентетраміну в цьому розчині, якщо показники двох еталонних розчинів з вмістом $\omega_1 = 30,45\%$ та $\omega_2 = 32,70\%$ відповідно дорівнюють $n_1=1,3870$ та $n_2=1,3910$.
22. Для двох еталонних водних розчинів кальцію хлориду з вмістом CaCl_2 відповідно $\omega_1 = 2,40\%$ та $\omega_2 = 4,00\%$ були визначені показники заломлення, значення яких відповідно дорівнювали: $n_1=1,3360$ та $n_2=1,3380$, а показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3370$. Визначте вміст (у %) кальцію хлориду в досліджуваному розчині, якщо показник заломлення розчинника, визначений за тих самих умов, дорівнює $n_0 = 1,3330$.
23. Для двох водних розчинів аскорбінової кислоти з вмістом відповідно $\omega=4,44\%$ та $\omega_2=6,36\%$ були визначені показники заломлення, значення яких відповідно дорівнювали: $n_1 = 1,3346$ та $n_2 = 1,3346$. Визначте вміст (у %) аскорбінової кислоти, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3420$, а показник заломлення розчинника, який визначено за тих самих умов дорівнює $n_0 = 1,3330$.
24. Величина питомого обертання площини поляризації аспарагінової кислоти $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ визначена при довжині хвилі $\lambda_D=589,3 \text{ нм}$ дорівнює $25,5^\circ$. Визначте концентрацію аспарагінової кислоти (у г/л) якщо розчин аспарагінової кислоти товщиною шару 20 см обертає площину поляризації вліво на $0,45^\circ$.
25. Величина питомого обертання площини поляризації бромбурштинової кислоти $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ визначена при довжині хвилі $\lambda_D=589,3 \text{ нм}$ дорівнює $41,9^\circ$. Визначте концентрацію бромбурштинової кислоти (у моль/л), якщо розчин бромбурштинової кислоти товщиною шару 10 см обертає площину поляризації вправо на $2,3^\circ$.
26. Визначте величину питомого обертання площини поляризації спиртового розчину стрихніну, якщо розчин товщиною шару розчину 25 см, що містить 4,5 г стрихніну в 1 л, обертає площину поляризації вліво на $1,17^\circ$.
27. Визначте величину кута обертання площини поляризації розчину *D*-винної кислоти $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, якщо величина питомого обертання 0,55 моль/л розчин товщиною шару 15 см дорівнює $11,98^\circ$.

28. Величина питомого обертання площини поляризації спиртового розчину *L*-борнеолу визначена при довжині хвилі $\lambda_D=589,3$ нм дорівнює $37,7^\circ$. Визначте концентрацію *L*-борнеолу (y г/л), якщо розчин *L*-борнеолу товщиною шару 25 см обертає площину поляризації вліво на $1,25^\circ$.
29. Визначте величину питомого обертання площини поляризації спиртового розчину хініну $C_{20}H_{24}O_2N_2$, якщо 0,017 моль/л розчин товщиною шару 20 см, обертає площину поляризації вліво на $1,9^\circ$.
30. Для розчинів, що містять 3,5 г та 6,8 г аскорбінової кислоти ($C_6H_8O_6$) у 25 см^3 розчину, були проведені поляриметричні визначення. На шкалі клінового поляриметра одержали значення відповідно 6,7 та 13,4 мм. Визначте концентрацію (y моль/л) розчину аскорбінової кислоти, якщо для цього розчину значення поляриметра дорівнюють 10,3 мм.
31. Визначте величину питомого обертання площини поляризації спиртового розчину *L*-морфіну, якщо розчин, що містить 0,45 г *L*-морфіну у 35 см^3 метилового спирту товщиною шару розчину 20 см, обертає площину поляризації вліво на $4,92^\circ$.
32. Величина питомого обертання площини поляризації спиртового розчину стрихніну $C_{21}H_{22}O_2N_2$ з концентрацією 22,5 г/л дорівнює $139,3^\circ$, а для розчину з концентрацією 25,4 г/л – $104,3^\circ$. Визначте концентрацію стрихніну (y моль/л) якщо розчин стрихніну товщиною шару розчину 25 см обертає площину поляризації вправо на $4,85^\circ$.

33. Для визначення складу розчину *D*-винної кислоти $C_4H_6O_6$ поляриметричним методом приготували серію стандартних розчинів та провели вимірювання на кліновому поляриметрі. Одержали такі дані:

ω ($C_4H_6O_6$), %	10	20	30	40
Покази поляриметра, мм	9,9	19,1	27,3	34,9

Побудувати калібрувальний графік та визначити кількість хініну, яку необхідно розчинити в 100 см^3 води для одержання на поляриметрі значення, що дорівнює 23,5 мм.

34. Для *D*-манози $C_6H_{12}O_6$ при 20°C величина питомого обертання площини поляризації для α -форми дорівнює $+29,3^\circ$, а для β -форми – $(-17,0^\circ)$. Зразок масою 3,68 г, що містить обидві форми, розчинили в 15 см^3 розчинника. Кут обертання площини поляризації одержаного розчину при товщині шару 15 см дорівнює $+3,86^\circ$. Визначте вміст (y %) α -форми у зразку.

35. Величини питомого обертання площини поляризації виноградного сахару при різних довжинах хвиль відповідно дорівнюють:

Довжина хвилі, нм	447	479	508	535	656
Питоме обертання, град	+96,62	+83,88	+73,61	+65,35	+41,89

Побудувати калібрувальний графік та визначити величини питомого обертання площини поляризації для характерних ліній атома Гідрогену $\lambda_D=589$ нм; $\lambda_F=486$ нм та $\lambda_H=434$ нм.

Нефелометричний та турбідиметричний аналіз

Теоретичні основи та сутність методів нефелометричного та турбідиметричного аналізів. Формула Релея. Поняття мутність та її вимірювання. Залежність характеру розсіювання від відношення довжини хвилі світла до розмірів та форми завислих часточок. Ефект Тиндаля. Фактори, які впливають на інтенсивність флуоресценції.

Принципові схеми приладів для нефелометричних та турбідиметричних вимірювань, їх оптичні схеми, основні вузли приладів. Фототурбідиметричне титрування. Нефелометричне та турбідиметричне визначення мутності питної, стічної та технологічної води (контроль процесу водопідготовки) різних хімічних виробництв.

Нефелометричний аналіз заснований на визначенні інтенсивності світлового потоку, що виникає внаслідок розсіювання падаючого на суспензію світла (вимірювання I_p).

Турбідиметричний аналіз заснований на визначенні ослаблення світлового потоку, що пройшов через суспензію (вимірювання I).

При проходженні світла через дисперсну систему (суспензії, емульсії, колоїдні розчини), спостерігається бічне розсіювання світла. Завислі у дисперсній системі тверді частки порушують проходження світла і створюють кількісну характеристику – мутність.

При проходженні світла через абсолютно чисту рідину, навіть в абсолютно чистій воді, молекули викликають розсіювання світла на деякий, хоч і дуже малий, кут – в результаті, жоден розчин не має нульову мутність.

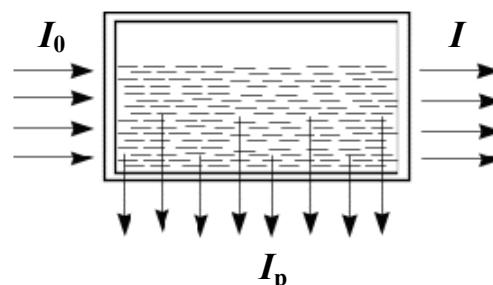


Схема вимірювання світлових потоків в нефелометрії (I_p) та турбідиметрії (I)

Характер розсіювання залежить від відношення довжини хвилі (λ) світла до розмірів ($d_{\text{част.}}$) та форми завислих часточок:

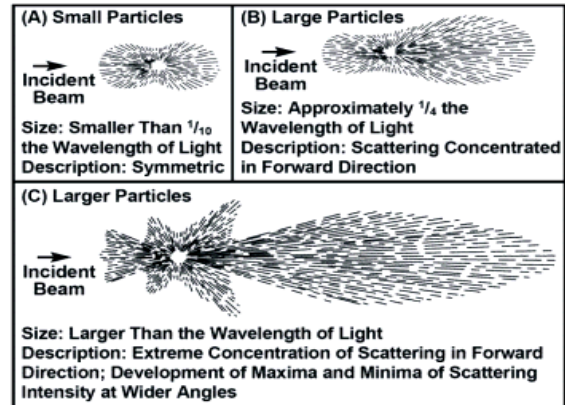
- якщо $d_{\text{част.}} > \lambda$, то розсіювання світла обумовлене заломленням світла на границі розділу часточка – розчинник і відбиттям світла часточками;
- якщо $d_{\text{част.}} < \lambda$, то спостерігається дифракція світлової хвилі, а саме, огинання нею часточки (*ефект Тиндаля*);
- сферичні часточки розсіюють «вперед» більше світла, ніж часточки круглої форми або у вигляді голок;
- чим більше різниця між коефіцієнтами заломлення розчину і завислих часточок – тим сильнішим є розсіювання;
- забарвлені часточки і розчин поглинають світло в певних діапазонах видимої області, в результаті чого частина розсіяного світла не потрапляє на детектор.

Схеми інтенсивності розсіяного світла часточками різних розмірів:

(А) – розсіювання симетричне ($d_{\text{част.}} < 1/10 \lambda$);

(В) – переважає розсіювання в напрямку падаючого світла ($d_{\text{част.}} \sim 1/4 \lambda$);

(С) – розсіювання дуже нерівномірне, має виражені максимуми і мінімуми ($d_{\text{част.}} > \lambda$).



Суспензією для нефелометричного (турбідиметричного) аналізу є дисперсні системи, що містять певну кількість

малорозчинних речовин у сильно розбавлених розчинах (100 мг/л і менше), і які здатні відбивати сталу кількість світла впродовж певного проміжку часу, якого вистачає для вимірювання інтенсивності світла.

Інтенсивність світлового потоку, що розсіюється дрібними часточками суспензії, описується рівнянням Релея:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{n_1^2 - n^2}{(n_1^2 + 2n^2)} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 d^2} (1 + \cos^2 \beta),$$

де, I_p і I_0 – інтенсивність розсіяного та початкового світла, відповідно;

n_1 і n – коефіцієнти заломлення часточок і середовища;

N – загальна кількість часточок;

V – об'єм часточок;

λ – довжина хвилі світла;

d – відстань до спостерігача;

β – кут між початковим та розсіяним світлом.

При нефелометричних визначеннях величини V , n_1 , n , λ , d і β відомі та є сталими для досліджуваної речовини;

$N = C \cdot l$, де C – концентрація речовини, l – товщина розчину (const).

Тому для певного кута β формула Релея має наступний вид:

$$\frac{I_p}{I_0} = k \cdot C, \quad \text{де } k \text{ – коефіцієнт, який об'єднує наведені параметри.}$$

При турбідиметричних визначеннях зв'язок між інтенсивністю світла, що проходить через суспензію, та розміром часточок суспензії описується наближеним рівнянням:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot \frac{l \cdot C \cdot d^3}{d^4 + \alpha \lambda^4},$$

де, D – здатність до розсіювання;

d – середній діаметр часточок;

k – коефіцієнт, що залежить від природи суспензії та методу вимірювань;

α – стала, яка залежить від методу вимірювання.

Приклад 1. При визначенні вмісту п्लумбуму у промисловій воді турбідиметричним методом для приготування стандартного розчину наважку п्लумбум нітрату $Pb(NO_3)_2$ масою 0,25 г розчинили в колбі об'ємом 100 см^3 . В мірні колби об'ємом 50 см^3 відібрали 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 цього розчину, додали сульфатну кислоту та розчин стабілізатору для одержання суспензії у вигляді $PbSO_4$ і довели об'єм до мітки. Оптичну густину визначили на фотоелектроколориметрі і одержали такі дані:

$V(Pb(NO_3)_2), \text{см}^3$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
D	0,102	0,196	0,293	0,394	0,485

Пробу промислової води об'ємом 50 см^3 розвели в колбі об'ємом 250 см^3 і аліквотну частину цього розчину об'ємом 5 см^3 обробили так само, як і еталонні розчини для одержання суспензії $PbSO_4$. Оптична густина досліджуваного розчину дорівнювала $D_x=0,35$. Побудувати калібрувальний графік залежності $D - C(PbSO_4)$ та визначити вміст (у г/м^3) п्लумбуму в промисловій воді.

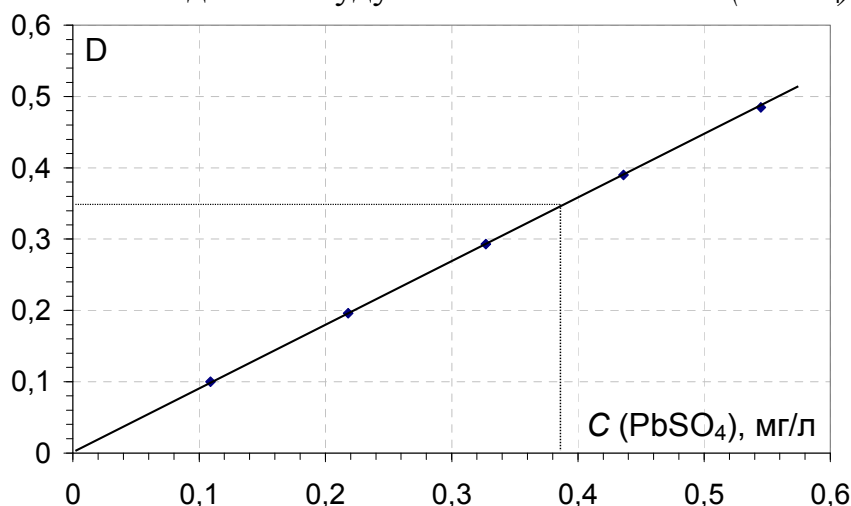
Розв'язання: Для побудову калібрувального графіку розраховуємо концентрацію суспензії $PbSO_4$ у еталонних розчинах:

$$C_1 = \frac{m_{Pb(NO_3)_2} \cdot V_a \cdot M(PbSO_4) \cdot 1000}{V_{1к} \cdot V_{2к} \cdot M(Pb(NO_3)_2)} = \frac{0,25 \cdot 2 \cdot 331 \cdot 1000}{100 \cdot 50 \cdot 303} = 0,109 \text{ мг/л};$$

$$C_2 = \frac{0,25 \cdot 4 \cdot 331 \cdot 1000}{100 \cdot 50 \cdot 303} = 0,218 \text{ мг/л}; \quad C_3 = \frac{0,25 \cdot 6 \cdot 331 \cdot 1000}{100 \cdot 50 \cdot 303} = 0,327 \text{ мг/л};$$

$$C_4 = \frac{0,25 \cdot 8 \cdot 331 \cdot 1000}{100 \cdot 50 \cdot 303} = 0,436 \text{ мг/л}; \quad C_5 = \frac{0,25 \cdot 10 \cdot 331 \cdot 1000}{100 \cdot 50 \cdot 303} = 0,545 \text{ мг/л}.$$

За розрахованими даними будуюмо залежність $D - C(PbSO_4)$:



За графіком значенню оптичної густини $D_x=0,35$ відповідає концентрація $0,385\text{ мг/л PbSO}_4$. Розрахуємо вміст п्लумбуму у пробі промислової води:

$$C(Pb) = \frac{C_x \cdot V_k \cdot M(Pb)}{V_a \cdot M(PbSO_4)} = \frac{0,385 \cdot 250 \cdot 107}{5 \cdot 331} = 6,22 \text{ мг/л} = 6,22 \text{ г/м}^3.$$

Приклад 2. Для проведення нефелометричного визначення сульфатів у розчині приготували стандартний розчин, що містить 7,5 г безводного барію сульфату $BaSO_4$ в 250 см^3 води. Після відповідної обробки одержали суспензії стандартного та досліджуваного розчинів. На нефелометрі порівнювали інтенсивність розсіювання досліджуваного розчину з інтенсивністю розсіювання стандартного розчину. Одержали наступні значення товщини шарів розчинів: $l_{cm.}=5,0$; $l_x= 4,25$; $4,20$; $4,27$. Визначте вміст (у мг/мл) сульфату в досліджуваному розчині.

Розв'язання: Розраховуємо концентрацію барію сульфату у стандартному розчині: $C_{cm} = \frac{m}{V} = \frac{7,5}{0,25} = 30 \text{ г/л}$.

Визначаємо середнє значення товщини шару досліджуваного розчину:

$$l_x = \frac{l_1 + l_2 + l_3}{3} = \frac{4,25 + 4,20 + 4,27}{3} = \frac{12,72}{3} = 4,24.$$

За законом еквівалентів: $C_x = \frac{C_{cm} \cdot l_{cm}}{l_x} = \frac{30 \cdot 5,0}{4,24} = 35,37 \text{ г/л} = 35,37 \text{ мг/мл}$.

Приклад 3. Для проведення нефелометричного визначення хлоридів у розчині приготували розчин, що містить 0,25 г калію хлориду KCl в 1 л води. Аліквотну частину цього розчину об'ємом $7,5 \text{ см}^3$ обробили і одержали 50 см^3 суспензії стандартного розчину аргентум хлориду $AgCl$. Наважку солі масою 5 г розчинили в мірній колбі об'ємом 250 см^3 . Аліквотну частину цього розчину об'ємом $5,0 \text{ см}^3$ обробили і одержали 50 см^3 суспензії аргентум хлориду $AgCl$. Інтенсивність розсіювання стандартного розчину дорівнювала $I_{cm}=0,68$, а інтенсивність розсіювання досліджуваного розчину $I_x=0,42$. Визначте вміст (у %) хлоридів в досліджуваному розчині.

Розв'язання: Розраховуємо концентрацію калію хлориду KCl у розчині:

$$C_{KCl} = \frac{m}{V} = \frac{0,25}{1} = 0,25 \text{ г/л}$$

Розраховуємо концентрацію аргентум хлориду $AgCl$ в суспензії стандартного розчину: $C_{AgCl} = \frac{0,25 \cdot 7,5 \cdot 143,5}{50 \cdot 74,5} = 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$.

За методом порівняння визначаємо концентрацію $AgCl$ в суспензії досліджуваного розчину: $C_x = \frac{C_{cm} \cdot I_x}{I_{cm}} = \frac{7,22 \cdot 10^{-2} \cdot 0,42}{0,68} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$.

Тоді, вміст $AgCl$ в 50 см^3 суспензії: $m_{AgCl} = \frac{4,46 \cdot 10^{-2} \cdot 50}{1000} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

Така сама кількість $AgCl$ міститься в $5,0 \text{ см}^3$ аліквотної частини розчину.

Розраховуємо вміст хлоридів у досліджуваному розчині:

$$\omega (\%) = \frac{m_{AgCl} \cdot V_k \cdot M(Cl) \cdot 100}{V_a \cdot M(AgCl) \cdot m_{нав.}} = \frac{2,23 \cdot 10^{-3} \cdot 250 \cdot 35,5 \cdot 100}{5 \cdot 143,5 \cdot 5} = 0,552 \%$$

Тестові завдання для контролю знань

1. Турбідиметричний метод аналізу заснований на:
 - a) вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання;
 - b) вимірюванні інтенсивності світла, що випромінюється речовиною;
 - c) вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незбарвленою суспензією;
 - d) заснована на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище;
 - e) вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини, розчинником та крізь коліматор.
2. В чому полягає відмінність молярного коефіцієнта мутності (в турбідиметричному аналізі) від молярного коефіцієнта світлопоглинання (фотометричний аналіз)?
 - a) коефіцієнт поглинання залежить від довжини хвилі λ , а коефіцієнт мутності не залежить;
 - b) коефіцієнт поглинання збільшується при підвищенні температури, а коефіцієнт мутності зменшується;
 - c) коефіцієнт поглинання не залежить від розміру поглинаючих часточок, а коефіцієнт мутності залежить;
 - d) коефіцієнт поглинання не залежить від інтенсивності початкового світлового потоку, а коефіцієнт мутності залежить.
3. Інтенсивність світлового потоку, що розсіюється завислими часточками суспензії, описується:
 - a) законом Стокса;
 - b) рівнянням Релея;
 - c) законом Снелліуса;
 - d) рівнянням Лоренц-Лорентца.
4. Як впливає довжина оптичного шляху на результати нефелометричного аналізу:
 - a) довжина оптичного шляху не впливає на результати аналізу;
 - b) зі збільшенням довжини шляху підвищується чутливість, але порушується лінійність одержаних результатів;
 - c) зі збільшенням довжини шляху – збільшується лінійність, але зменшується чутливість приладу в області низьких концентрацій.
5. Який характер розсіювання буде спостерігатися, якщо діаметр завислих часточок більше ніж довжина хвилі світла:
 - a) розсіювання симетричне;
 - b) переважає розсіювання в напрямку початкового потоку світла;
 - c) розсіювання дуже нерівномірне, має виражені максимуми і мінімуми.

6. Який з наведених методів, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається (або розсіюється) забарвленою або незабарвленою суспензією:
- a) інтерферометрія;
 - b) нефелометрія;
 - c) полуменева фотометрія;
 - d) турбідиметрія.
7. Яка залежність в нефелометричному аналізі інтенсивності відбитого світла від довжини хвилі λ світла?
- a) інтенсивність відбитого світла не залежить від довжини хвилі λ ;
 - b) інтенсивність відбитого світла прямо пропорційна довжині хвилі λ ;
 - c) інтенсивність відбитого світла обернено пропорційна довжині хвилі λ ;
 - d) між інтенсивністю відбитого світла та довжиною хвилі λ існує логарифмічна залежність.
8. В нефелометричному аналізі детектор вимірювання інтенсивності світлового потоку розташовують:
- a) по відношенню до джерела випромінювання під кутом 180° ;
 - b) по відношенню до джерела випромінювання під кутом 90° ;
 - c) по відношенню до джерела випромінювання під кутом 135° ;
 - d) по відношенню до джерела випромінювання під кутом 45° ;
9. Досліджуваною речовиною для нефелометричного (турбідиметричного) аналізу є:
- a) забарвлені сполуки, які здатні поглинати електромагнітне випромінювання у певному діапазоні довжин хвиль;
 - b) дисперсні системи, які містять певну кількість малорозчинних речовин у сильно розбавлених розчинах і які здатні відбивати сталу кількість світла впродовж певного проміжку часу, якого вистачає для вимірювання інтенсивності світла;
 - c) оптично активні речовини, які здатні обертати площину поляризації поляризованого променя світла.
10. З якою метою при приготуванні суспензій для нефелометричних (турбідиметричних) визначень необхідно до робочих розчинів додавати стабілізуючі реагенти, дотримуватися певного порядку додавання компонентів, підтримувати постійну температуру та проводити вимірювання через певний проміжок часу:
- a) щоб кількість часточок в усіх розчинах була однаковою;
 - b) щоб уникнути відбування побічних реакцій;
 - c) щоб уникнути поглинання часточками осаду електромагнітного випромінювання;
 - d) щоб часточки осаду в усіх розчинах мали однаковий розмір.

Запитання, задачі, вправи

1. Наведіть фактори, які впливають на величину інтенсивності розсіяного світла та світла, яке поглинається дисперсними системами при проведенні нефелометричних і турбідиметричних визначень.
2. Наведіть фактори, які впливають на характер розсіювання світла часточками дисперсних систем.
3. Які джерела випромінювання використовують при проведенні нефелометричних (турбідиметричних) визначень.
4. На якому обладнанні та при дотриманні яких вимог проводять нефелометричне та турбідиметричне титрування? Наведіть переваги і недоліки цих методів у порівнянні із прямою нефелометрією та турбідиметрією.
5. Для визначення аргентуму наважку сплаву масою 1,000 г розчинили кислотою в колбі об'ємом 50 см³. Аліквоту 10,0 см³ цього розчину внесли в колбу об'ємом 100 см³ і після відповідної обробки одержали суспензію у вигляді AgCl. Оптична густина одержаного розчину дорівнювала $D_x=0,35$. Після додавання до досліджуваного розчину стандартного розчину об'ємом 10 см³, що містить 1,5 мг/л Ag₂SO₄, оптична густина збільшилася до $D_{x+cm}=0,82$. Визначте вміст (у %) аргентуму у сплаві.
6. При визначенні хлоридів, які містяться у нітратній кислоті, приготували серію стандартних розчинів, які містять 0,05; 0,1; 0,14; 0,19 та 0,24 мг/мл хлорид-іонів. На фотонфелометрі провели визначення оптичної густини цих розчинів та одержали такі дані:

C (Cl ⁻), мг/мл	0,05	0,1	0,14	0,19	0,24
D	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40

Пробу нітратної кислоти об'ємом 100 см³ ($\rho=1,5$ г/см³) розбавили в мірній колбі об'ємом 250 см³. Аліквоту 5,0 см³ цього розчину перенесли в колбу об'ємом 50 см³. Після додавання аргентуму нітрату та стабілізуючого розчину одержали 50 см³ суспензії AgCl. Оптична густина одержаного розчину дорівнювала $D_x=0,35$. Побудувати калібрувальний графік залежності $D - C$ та визначити вміст (у %) Cl⁻-іонів у нітратній кислоті.

7. При визначенні хлорид-іонів турбідиметричним методом в колбу об'ємом 100 см³ внесли 20,0 см³ розчину KCl ($T=1,051$ мг/мл). Для приготування стандартних розчинів відміряли певні об'єми ($V_{cm.}$), додали реактиви для одержання суспензії AgCl та розбавили в колбі об'ємом 50 см³. Одержали такі дані:

$V_{cm.}$, см ³	2,0	4,0	6,0	8,0
D	0,220	0,470	0,700	0,940

Пробу води для басейнів об'ємом 50,0 см³ розбавили в колбі об'ємом 100 см³. З аліквоти 5,0 см³ цього розчину одержали суспензію AgCl в колбі об'ємом 50 см³. Побудувати калібрувальний графік залежності $D - C(\text{AgCl})$ та визначити вміст (у мг/л) Cl⁻-іонів у воді, якщо оптична густина досліджуваного розчину дорівнює $D_x=0,820$.

8. Наважку піриту FeS_2 масою 0,556 г розчинили в мірній колбі об'ємом 250 см^3 . Аліквотну частину цього розчину об'ємом $5,0 \text{ см}^3$ обробили і одержали 50 см^3 суспензії BaSO_4 . Оптична густина D одержаної суспензії дорівнювала $D_x=0,45$. Для побудови калібрувального графіку використали наведені дані:

$C(\text{SO}_3)$, мг/мл	0,05	0,10	0,16	0,22	0,27
D	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Визначте концентрацію (у %) сульфуру (S) в піриті.

9. При нефелометричному визначенні вмісту сульфуру в кам'яному вугіллі, як стандартний використали $0,010 \text{ M}$ розчин H_2SO_4 . Для приготування стандартних розчинів $2,50 \text{ см}^3$ цього розчину розбавили в колбі об'ємом 1000 см^3 , відміряли певні об'єми ($V_{\text{см.}}$), додали відповідні реактиви для одержання суспензії BaSO_4 та розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Одержали такі дані:

$V_{\text{см.}}$, см^3	2,0	4,0	8,0	12,0	15,0	20,0
$D_{\text{уяв.}}$	0,920	0,800	0,600	0,420	0,330	0,210

Із наважки кам'яного вугілля масою 5,040 г приготували 100 см^3 розчину, аліквоту $20,0 \text{ см}^3$ якого перенесли в колбу об'ємом 250 см^3 , приготували суспензію BaSO_4 і розбавили до мітки. Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) сульфуру у наважці, якщо уявна оптична густина цього розчину дорівнює $D_x=0,300$.

10. Для приготування серії стандартних розчинів у колби об'ємом 25 см^3 відміряли певні об'єми ($V_{\text{см.}}$) розчину NaCl ($T=0,100 \text{ мг/мл}$), додали реактиви для одержання суспензії AgCl та розбавили водою до мітки. Одержали такі дані:

$V_{\text{см.}}$, см^3	0,3	0,5	0,8	1,5
$D_{\text{уяв.}}$	0,670	0,550	0,390	0,150

Для визначення натрію хлориду в розчині натрію гідроксиду наважку цього розчину масою 21,74 г нейтралізували розчином нітратної кислоти, перенесли у мірну колбу об'ємом 50 см^3 та довели водою об'єм до мітки. З $5,0 \text{ см}^3$ цього розчину одержали суспензію AgCl в колбі об'ємом 50 см^3 . Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (у %) натрію хлориду у розчині, якщо уявна оптична густина цього розчину дорівнює $D_x=0,420$.

11. 10 дм^3 повітря виробничого приміщення, що містить хлороводень, пропустили крізь 20 дм^3 води. Для проведення нефелометричного визначення 5 см^3 цього розчину внесли у мірну колбу об'ємом 10 см^3 , обробили HNO_3 і AgNO_3 , одержали 10 см^3 суспензії AgCl , перемішали та через 10 хв порівняли помутніння стандартного та досліджуваного розчинів. Одночасно приготували стандартний розчин в таких самих умовах, як і досліджуваний, з 3 см^3 розчину NaCl ($T=0,100 \text{ мг/мл}$). Визначте концентрацію (у мг/м^3) хлороводню у повітрі, якщо інтенсивність помутніння стандартного та досліджуваного розчинів була однаковою.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Кондуктометричний метод аналізу

Теоретичні основи кондуктометричного аналізу. Принципи експериментального визначення електропровідності розчинів електролітів. Залежність електропровідності від природи речовини, температури, концентрації та природи розчинника. Молярна еквівалентна та питома електропровідність, зв'язок між ними. Рухливість іонів у розчині.

Види кондуктометрії, області їх застосування. Пряма кондуктометрія і кондуктометричне (низькочастотне та високочастотне) титрування. Апаратура для кондуктометричних вимірювань. Кондуктометричні комірки. Стала кондуктометричної комірки. Види кривих кондуктометричного титрування, визначення точки еквівалентності. Практичне застосування кондуктометричних методів в аналітичній практиці для контролю якості води, контролю виробництва у хімічній промисловості. Переваги кондуктометричного титрування.

Кондуктометричний метод аналізу заснований на визначенні залежності електропровідності водних, змішаних та неводних розчинів електролітів від їх концентрації.

Залежно від природи речовини, а саме від здатності часточок речовини проводити електричний струм, всі речовини можна умовно поділити на:

- *провідники I роду* – метали та їхні розплави, в яких електричний струм переноситься електронами.
- *провідники II роду* – розчини та розплави електролітів з іонним типом провідності.

Закон Ома: будь-який провідник, по якому протікає струм, має певний опір R , який є прямо пропорційним довжині провідника l і обернено пропорційним площі перетину S .

Розчини електролітів, як і всі провідники електричного струму, характеризуються певним опором.

Електропровідність розчинів L є результатом дисоціації розчиненої речовини і міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги і є величиною, оберненою електричному опору розчину R (Ом):

$$L = \frac{1}{R}, \quad (1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1})$$

У полі електричного струму іони, що рухаються у розчині, зазнають гальмуючої дії з боку молекул розчинника і протилежно заряджених іонів, які оточують їх, що зумовлює *релаксаційний* і *електрофоретичний ефекти*.

Результатом такої гальмуючої дії є *опір розчину електроліту* R , який на ділянці l із перерізом S визначається співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

де, ρ – *питомий опір розчину* (Ом·см), опір який виникає між електродами площею 1 см^2 та на відстані 1 см^2 .

Величина, обернена питомому опору, називається *питомою електропровідністю*: $\chi = \frac{1}{\rho}$, (Ом⁻¹·см⁻¹ або См·см⁻¹).

Питома електропровідність χ – електропровідність 1 см³ розчину, що знаходиться між електродами площею 1 см² кожний, відстань між якими 1 см при напрузі електричного поля 1 В/см:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-),$$

де, α – ступінь дисоціації електроліту;

C – концентрація електроліту, моль/см³;

F – стала Фарадея (96 500 Кл);

U_+ , U_- , Z_+ , Z_- – рухомості та заряди катіонів і аніонів, відповідно (см²/В·с).

Електропровідність для розведених розчинів електролітів залежить від:

- *природи електроліту та розчинника* – у водних розчинах при нескінченно великих розведеннях, електропровідність є найбільшою у кислот, потім у лугів і, нарешті, у солей;
- *концентрації* – від кількості заряджених іонів та від значення заряду іонів;
- *швидкості руху однаково заряджених іонів* до катода або анода під дією електричного поля;
- *температури* – з підвищенням температури електропровідність розчину спочатку збільшується до певного максимуму, а потім знову зменшується;
- *тиску* – для більшості сильних електролітів при підвищенні тиску над розчином електропровідність спочатку зростає, досягає певного максимуму, а потім знову зменшується, найчастіше до значень більш низьких, ніж ті, які спостерігаються при звичайному тиску.

Молярна еквівалентна електропровідність λ – це провідність шару електроліту товщиною 1 см і між електродами такої площі, щоб між ними об'єм електроліту містив 1 моль розчиненої речовини.

Питома та молярна еквівалентна електропровідності пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V, \quad (\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв})$$

Кондуктометричні визначення найчастіше проводять з використанням струму змінної частоти, рідше – постійного струму.

В залежності від застосованого аналітичного сигналу кондуктометричний аналіз поділяється на:

- *пряму кондуктометрію* (частота струму 50-10000 Гц);
- *низькочастотну кондуктометрію* (частота струму < 10⁵ Гц);
- *високочастотну кондуктометрію* (частота струму > 10⁵ Гц).

В залежності від наявності або відсутності контакту між електролітом і електродами кондуктометрію поділяють на:

- контактну (пряма та низькочастотна);
- безконтактну (високочастотна).

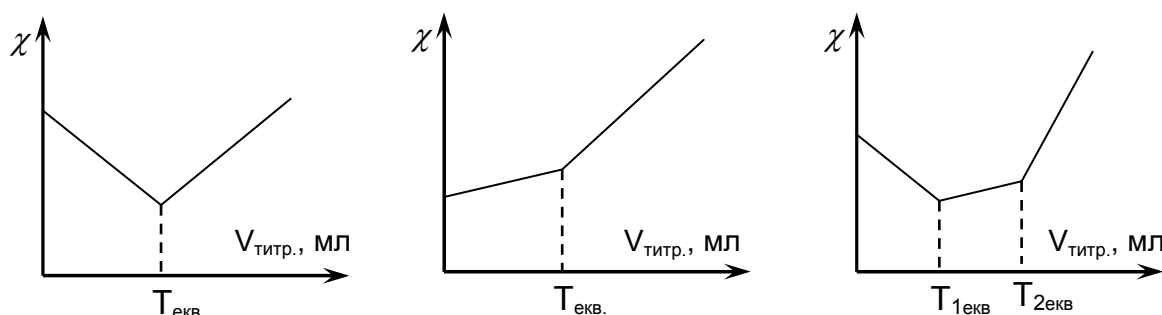
Найпоширенішими є контактний низькочастотний та безконтактний високочастотний методи.

Пряма кондуктометрія застосовується для оцінки чистоти розчинників, для визначення констант дисоціації електролітів, складу і констант стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних електролітів.

Кондуктометричне титрування застосовується для кількісного визначення компонентів у сумішах кислот або основ; титрування непрозорих, мутних або забарвлених розчинів; титрування солей, які слабо гідролізуються.

У кондуктометричному титруванні застосовують реакції: нейтралізації, комплексоутворення, окисно-відновні, осадження.

Залежність електропровідності розчину від об'єму доданого титранту називається кривою кондуктометричного титрування.



Види кривих кондуктометричного титрування:

- (а) – сильної кислоти сильною основою;
- (б) – слабкої кислоти сильною основою;
- (в) – суміші сильної та слабкої кислот сильною основою.

Вимірювання електропровідності або електричного опору досліджуваного розчину проводять в кондуктометричних комірках різної конструкції. Конструкція комірки повинна відповідати інтервалу вимірюваних електричних опорів, а константа комірки при вимірюваннях повинна залишатися сталою. Як джерело змінного струму з частотою 50–10000 Гц використовуються генератори звукових частот.

Константа кондуктометричної комірки K (см^{-1}) визначається площею електродів S (см^2), відстанню між ними l (см) і залежить від форми посудини та об'єму розчину: $K = \frac{l}{S}$, відповідно $R = \rho \cdot K$.

Для визначення константи комірки використовують стандартні розчини КСІ з відомими значеннями електричної провідності при різних температурах.

Гранична електропровідність залежить від природи електроліту та температури і дорівнює сумі граничних молярних електричних провідностей катіонів та аніонів: $\lambda^0 = \lambda_{\text{катіона}}^0 + \lambda_{\text{аніона}}^0$.

Приклад 1. Опір 0,1 н. розчину NaCl в кондуктометричній комірці з електродами площею 1,5 см² на відстані 0,75 см дорівнює 46,8 Ом. Визначте питому та молярну еквівалентну електропровідності NaCl.

Розв'язання: Питому електропровідність розчину натрій хлориду розраховуємо за формулою:

$$R = \frac{l}{\chi \cdot S}, \quad \text{звідси}$$

$$\chi = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{0,75}{46,8 \cdot 1,5} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ См/см.}$$

Тоді, молярна еквівалентна електропровідність дорівнює:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \frac{1,02 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,1} = 102 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$$

Приклад 2. Визначте питому електропровідність насиченого розчину плюмбуму сульфату, якщо добуток розчинності дорівнює $DP_{\text{PbSO}_4} = 2 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язання: Плюмбуму сульфат – малорозчинна у воді сполука, отже розчинність (або концентрація) його у насиченому розчині дорівнює:

$$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$S = \sqrt{DP_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Розчин такої концентрації є розбавленим, тому вважатимемо що:

$$\lambda \cong \lambda^0 = \lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0,$$

За табличними даними граничні еквівалентні електропровідності іонів дорівнюють:

$$\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 = 139,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль};$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 160,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль},$$

тоді, гранична еквівалентна електропровідність плюмбуму сульфату:

$$\lambda^0 = 139,0 + 160,0 = 299,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}.$$

Питома електропровідність плюмбуму сульфату дорівнює:

$$\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000} = \frac{299,0 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}}{1000} = 4,19 \cdot 10^{-5} \text{ См/см.}$$

Для одержання більш точного значення величини питомої електропровідності розчину плюмбуму сульфату до розрахованої величини необхідно додати значення електропровідності чистої води (за табличними даними питома електропровідність чистої води $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{18^0} = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ См/см};$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{25^0} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ См/см}).$$

Приклад 3. Визначте константу дисоціації розчину амоній гідроксиду NH_4OH , якщо відомо, що питома електропровідність його розчину з концентрацією $0,0109$ моль/л дорівнює $1,02 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Розв'язання: Константа дисоціації процесу $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Згідно закону розведення Оствальда константа дисоціації дорівнює:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha},$$

де, α – ступінь дисоціації слабого електроліту може бути розрахована як:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}.$$

Якщо відома питома електропровідність розчину з відомою концентрацією, то еквівалентну електропровідність розчину можна визначити за рівнянням:

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,358 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$$

За табличними даними розраховуємо граничну еквівалентну електропровідність:

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = 73,58 + 198,40 = 271,98 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв.}$$

Тоді, ступінь дисоціації: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{9,358}{271,98} = 3,44 \cdot 10^{-2} \approx 0,03$.

Отже, константа рівноваги:

$$K_{\text{рівн.}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(0,03)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,03} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

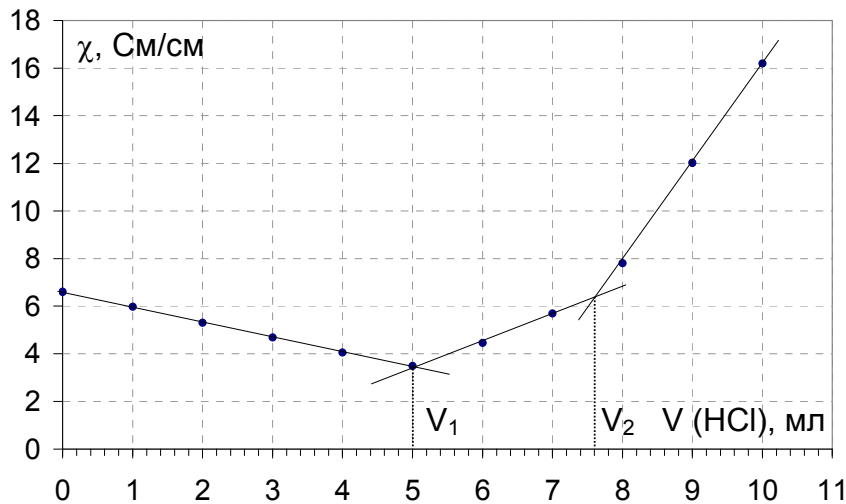
Приклад 4. Суміш об'ємом 50 см^3 , що містить NaOH та NH_4OH , кондуктометрично відтитрували $0,010 \text{ М}$ розчином HCl та одержали такі дані:

$V(\text{HCl}), \text{ мл}$	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
$\chi, \text{ См/см}$	6,60	5,98	5,30	4,68	4,05	3,49	4,45	5,70	7,80	12,02	16,20

Побудувати криву титрування та визначити вміст (г/л) NaOH та NH_4OH в досліджуваному розчині.

Розв'язання: За наведеними даними будуємо криву кондуктометричного титрування та знаходимо точки еквівалентності V_1 та V_2 .

За графіком об'єм розчину HCl , який витратився на нейтралізацію NaOH (сильної основи) дорівнює: $V_1=5 \text{ мл}$, а об'єм розчину HCl , який витратився на нейтралізацію NH_4OH (слабкої основи) дорівнює: $V_2-V_1=7,6-5=2,6 \text{ мл}$.



За законом еквівалентів:

$$1) \quad N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}, \quad \text{звідки}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,01 \cdot 5}{50} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{екв/л}, \quad \text{тоді}$$

$$C_{\text{NaOH}} = N_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 0,04 \text{ г/л.}$$

$$2) \quad N_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{OH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}, \quad \text{звідки}$$

$$N_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{0,01 \cdot (7,6 - 5)}{50} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{екв/л}, \quad \text{тоді}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = N_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 35 = 0,0182 \text{ г/л.}$$

Тестові завдання для контролю знань

1. Кондуктометричний метод аналізу заснований на:

- вимірюванні оптичної густини досліджуваного розчину;
- вимірюванні електрорушійної сили досліджуваного розчину;
- вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину;
- вимірюванні світлопоглинання досліджуваного розчину.

2. У дуже розведених розчинах:

- електропровідність прямо пропорційна кількості заряджених часточок (іонів);
- електропровідність обернено пропорційна кількості заряджених часточок (іонів);
- електропровідність не залежить від кількості заряджених часточок (іонів);
- електропровідність дорівнює нулю.

3. Гранична молярна еквівалентна електропровідність розчину електроліту дорівнює:
- різниці еквівалентних електропровідностей катіона і аніона;
 - добутку еквівалентних електропровідностей катіона і аніона;
 - сумі еквівалентних електропровідностей катіона і аніона;
 - відношенню еквівалентних електропровідностей катіона і аніона.
4. У розчинах слабких електролітів з підвищенням концентрації:
- знижується ступінь дисоціації молекул електроліту;
 - ступінь дисоціації молекул електроліту не змінюється;
 - ступінь дисоціації молекул електроліту спочатку короткочасно підвищується, а потім знову падає;
 - підвищується ступінь дисоціації молекул електроліту.
5. Електропровідність 1 см^3 розчину, що міститься між електродами площею 1 см^2 кожний, відстань між якими дорівнює 1 см , називається:
- загальною електропровідністю;
 - питомою електропровідністю;
 - молярною еквівалентною електропровідністю;
 - тимчасовою електропровідністю.
6. Електричний опір шару розчину електроліту між електродами розраховується за законом:
- $R = \frac{\chi \cdot S}{l}$;
 - $R = \frac{l}{\chi \cdot S}$;
 - $R = \frac{\chi \cdot l}{S}$;
 - $R = \frac{S}{\chi \cdot l}$.
7. За допомогою якого з наведених електрохімічних методів можна визначити загальний вміст солей у розчині:
- кулонометрія;
 - потенціометрія;
 - кондуктометрія;
 - електрогравіметрія;
 - вольтамперометрія.
8. Одним з електрохімічних методів аналізу є кондуктометрія. Кондуктометричне титрування не може бути використане для визначення складу розчину:
- сильних електролітів;
 - слабких електролітів;
 - малорозчинних речовин;
 - речовин, які мають окисно-відновні властивості;
 - речовин, які утворюють нерозчинні сполуки.

Запитання, задачі, вправи

1. Визначте фактори які впливають на рухомість іона у розчині:
а) концентрація іона; б) природа іона; в) температура; г) наявність фонового електроліта; д) швидкість перемішування розчину.
2. Як впливають природа речовини, концентрація іонів та їх швидкість руху, температура та тиск на електропровідність електролітів?
3. В яких розчинах: а) $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$; б) $\text{NaOH} + \text{KOH}$; в) $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ можна визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином HCl ? Схематично зобразіть наведені криві кондуктометричного титрування.
4. В яких розчинах: а) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$; г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ можна визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином NaOH ? Схематично зобразіть наведені криві кондуктометричного титрування.
5. Наведіть криві кондуктометричного титрування у реакціях:
а) нейтралізації; б) осадження; в) комплексоутворення; г) окиснення-відновлення.
6. Молярна еквівалентна електропровідність $0,01$ н. розчину BaCl_2 в кондуктометричній комірці з електродами площею $0,865 \text{ cm}^2$ на відстані $0,258 \text{ cm}$ дорівнює $123,94 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв}$. Визначте опір розчину BaCl_2 .
7. Опір 10% -го розчину сульфатної кислоти ($\rho=1,070 \text{ г}/\text{см}^3$) в кондуктометричній комірці з електродами площею $5,25 \text{ cm}^2$ на відстані $0,65 \text{ cm}$ дорівнює $0,342 \text{ Ом}$. Визначте питому та молярну еквівалентну електропровідності розчину H_2SO_4 .
8. Молярна еквівалентна електропровідність $1,03\cdot 10^{-3}$ н. розчину оцтової кислоти при 25°C дорівнює $48,15 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв}$. Визначте константу дисоціації оцтової кислоти, якщо електропровідність оцтової кислоти при бескінченному розведенні дорівнює $390,6 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{екв}$. Визначте опір розчину CH_3COOH .
9. Опір 5% -го розчину K_2SO_4 в кондуктометричній комірці з електродами площею $2,54 \text{ cm}^2$ на відстані $0,65 \text{ cm}$ дорівнює $5,61 \text{ Ом}$. Визначте питому та молярну еквівалентну електропровідності розчину. Вважати, що густина розчину дорівнює одиниці.
10. Питому та еквівалентна електропровідності водного розчину CH_3COOH при 25°C відповідно дорівнюють: $5,75\cdot 10^{-5} \text{ См}/\text{см}$ та $42,215 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Визначте молярну концентрацію оцтової кислоти в досліджуваному розчині.
11. Питому та еквівалентна електропровідності водного розчину BaCl_2 при 25°C відповідно дорівнюють: $1,191\cdot 10^{-3} \text{ См}/\text{см}$ та $119,1 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Визначте молярну та нормальну концентрації барію хлориду в досліджуваному розчині.

12. Питома електропровідність водного розчину етиламіну $C_2H_5NH_2$, отриманого розчиненням 1 моль сполуки в 16 л води, дорівнює $1,312 \cdot 10^{-3}$ См/см. Визначте константу дисоціації етиламіну.
13. Питома електропровідність насиченого розчину аргентум хлориду AgCl при $25^\circ C$ дорівнює $3,41 \cdot 10^{-6}$ См/см; питома електропровідність чистої води за тих же умов $\chi(H_2O) = 1,6 \cdot 10^{-6}$ См/см. Визначте розчинність (моль/л) та добуток розчинності AgCl при $25^\circ C$, якщо граничні рухливості іонів дорівнюють: $\lambda^0(Ag^+) = 62,2$ См·см²/моль; $\lambda^0(Cl^-) = 76,4$ См·см²/моль.
14. Визначте розчинність (моль/л) та добуток розчинності насиченого розчину барію сульфату при $25^\circ C$, якщо граничні рухливості іонів дорівнюють: $\lambda^0(Ba^{2+}) = 127,3$ См·см²/моль; $\lambda^0(SO_4^{2-}) = 160,1$ См·см²/моль, а питомий опір розчину дорівнює $0,417 \cdot 10^6$ Ом·см (питомий опір чистої води $\rho_{H_2O}^{25^\circ} = 1,21 \cdot 10^6$ Ом·см).
15. Визначте розчинність (моль/л) та добуток розчинності насиченого розчину кальцію оксалату при $25^\circ C$, якщо граничні рухливості іонів дорівнюють: $\lambda^0(Ca^{2+}) = 119,06$ См·см²/моль; $\lambda^0(C_2O_4^{2-}) = 148$ См·см²/моль, а питомий опір розчину дорівнює $0,104 \cdot 10^6$ Ом·см (питомий опір чистої води $\rho_{H_2O}^{25^\circ} = 1,21 \cdot 10^6$ Ом·см).
16. Визначте розчинність (моль/л) та добуток розчинності насиченого розчину кальцію фториду при $25^\circ C$, якщо граничні рухливості іонів дорівнюють: $\lambda^0(Ca^{2+}) = 119,06$ См·см²/моль; $\lambda^0(F^-) = 55,4$ См·см²/моль, а питомий опір розчину дорівнює $0,0217 \cdot 10^6$ Ом·см (питомий опір чистої води $\rho_{H_2O}^{25^\circ} = 1,21 \cdot 10^6$ Ом·см).
17. Кодеїн масою 20 мг розчинили у $25,0$ см³ льодяної оцтової кислоти. Опір R одержаного розчину в кондуктометричній комірці з електродами площею 4 см² на відстані $0,65$ см дорівнює 1920 Ом. Визначте, чи містяться у кодеїні домішки (сторонні солі)?
18. При кондуктометричному титруванні $100,0$ см³ розчину оцтової кислоти $0,5$ н. розчином NaOH було одержано такі дані:

V(NaOH), мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
R, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Побудувати криву титрування та визначити молярну еквівалентну концентрацію оцтової кислоти.

19. При титруванні $50,0$ см³ розчину хлоридної кислоти $0,5$ н. розчином KOH було одержано такі дані питомої електропровідності:

V(KOH), мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
χ , См/см	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Побудувати криву титрування та визначити молярну еквівалентну концентрацію хлоридної кислоти.

20. При кондуктометричному титруванні 25,0 см³ розчину барію хлориду 0,55 н. розчином сульфатної кислоти було одержано такі дані:

V(H ₂ SO ₄), мл	3,10	3,68	4,50	5,15	6,03	6,50	6,87	7,21
χ, См/см	58,1	61,0	65,5	68,1	65,7	58,5	53,8	50,0

Побудувати криву титрування та визначити молярну еквівалентну концентрацію розчину барію хлориду.

21. Суміш, що містить NaOH та NH₄OH, кондуктометрично відтитрували 0,010 М розчином HCl та одержали такі дані:

V(HCl), мл	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
χ, См/см	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5,85	6,93	9,00	12,08	15,13

Побудувати криву титрування та визначити вміст (у г/л) NaOH та NH₄OH в досліджуваному розчині.

22. Досліджуваний розчин, що містить суміш HCl та CH₃COOH, помістили в колбу об'ємом 50 см³ і розбавили водою до мітки. Аліквотний об'єм 10,0 см³ досліджуваного розчину відтитрували 0,1 М розчином NaOH ($k=1,104$) та одержали такі дані:

V(NaOH), мл	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
χ, См/см	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

Побудувати криву титрування та визначити вміст (у г) HCl та CH₃COOH в досліджуваному розчині.

23. Наважку технічного фенолу масою 2,604 г після відповідної обробки розчином NaOH перенесли в колбу об'ємом 100 см³ і розбавили водою до відмітки. При високочастотному кондуктометричному титруванні 1,0 см³ досліджуваного розчину 0,1180 М розчином HCl одержали такі дані:

V(HCl), мл	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00	5,00	5,30	5,60	6,00
χ, См/см	75	71	65	59	54	55	56	72	85	102

Побудувати криву титрування та визначити вміст (у %) фенолу в наважці.

24. Наважку органічної речовини масою 0,9982 мг спалили в кисні. Діоксид карбону, що утворився, пропустили в електрохімічній комірці крізь розчин Ba(OH)₂. В тих самих умовах обробили стандартні зразки, що містили від 200 до 1000 мкг Карбону, і одержали такі значення опору розчинів:

Вміст Карбону, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta R \cdot 10^{-6}$, Ом	80	150	220	285	355

Побудувати калібрувальний графік та визначити вміст (у %) Карбону в наважці органічної речовини, якщо опір досліджуваного розчину $\Delta R_x = 115 \cdot 10^{-6}$ Ом.

Потенціометричний метод аналізу

Теоретичні основи потенціометричного аналізу. Теорія виникнення електродного потенціалу та електрорушійної сили. Електроди, їх характеристика та класифікація. Рівняння Нернста. Потенціал (змішаний, рівноважний, граничний). Дифузійний потенціал. Стандартний електродний потенціал, методика вимірювання. Значення стандартних електродних потенціалів та їх використання в аналітичній хімії. Стандартний гальванічний елемент. Система електродів: індикаторні електроди і електроди порівняння.

Пряма потенціометрія і потенціометричне титрування. Криві потенціометричного титрування. Вимоги до реакцій та умов проведення потенціометричного титрування. Методи визначення точки еквівалентності за графіками в координатах: $E=f(V)$, $dE/dV=f(V)$, за методом Грана $dV/dE=f(V)$ та розрахунки в потенціометричному аналізі. Обладнання та прилади, які застосовуються при потенціометричних визначеннях: потенціометр, іономір, рН-метр, їх принципові схеми та області застосування.

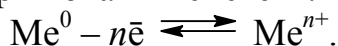
Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірюванні електродних потенціалів та електрорушійних сил (ЕРС) у розчинах електролітів. Потенціометричні методи аналізу поділяють на:

- пряму потенціометрію, або іонометрію;
- потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія використовується для безпосереднього визначення активності (a) іонів у розчині за умови оборотності електродного процесу (відбування процесу на поверхні електроду). Якщо відомі індивідуальні коефіцієнти активності компонентів (f), то можна визначити

безпосередньо концентрацію (C) компонента: $C = \frac{a}{f}$.

Електродний потенціал на границі розділу фаз «електрод-розчин» пов'язаний із встановленням рівноваги в системі:



Подвійний електричний шар, який утворюється на границі розділу «електрод-розчин», обумовлює стрибок потенціалу. Величина електродного потенціалу описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^+}{a^0},$$

де, E – потенціал при певній температурі та концентрації;

E^0 – стандартний електродний потенціал (наведений в ряду напруг);

a^+ , a^0 – активності іона Me^{n+} та молекул (атомів) електроду у розчині;

R – універсальна газова стала (8,313 Дж);

T – абсолютна температура (293⁰С);

F – стала Фарадея (96 500 К)

n – заряд іона (кількість електронів, які приймають участь у процесі).

При 25⁰С $\frac{RT}{F} = 0,059$, тому $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a^+}{a^0}$.

За стандартний електродний потенціал приймають потенціал певного електроду відносно водневого електроду, зануреного у розчин з одиничною концентрацією іонів H^+ .

В потенціометричних методах аналізу використовуються електрохімічні кола, що складаються з двох електродів: індикаторного та електрода порівняння. В аналізі використовують два типи електродів:

- електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції за участю електронів. Такі електроди називають *електроно-обмінними*, або *окисно-відновними*. В аналітичній практиці найбільше застосування знайшов платиновий точковий електрод;
- електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції обміну іонів. Такі електроди називають *іонообмінними*, *мембранними* або *іонселективними*.

Іони, від концентрації яких безпосередньо залежить потенціал електрода, називають *потенціалвизначаючими* для даного електрода.

За природою потенціалвизначаючих іонів електроди поділяють на:

- електроди I роду;
- електроди II роду;
- редокс-електроди (окисно-відновні);
- мембранні електроди.

Якщо стрибок електродного потенціалу є функцією концентрації катіона в розчині, то такі електроди називаються *електродами I роду* (металічні, амальгамні та газові). Вони є оборотними відносно катіонів. Електроди I роду найчастіше використовують як індикаторні.

Індикаторним називають електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину у відповідності з рівнянням Нернста.

Металічні електроди складаються з металу, зануреного в розчин, що містить його іони. Їх можна представити у вигляді схеми: Me^+/Me , наприклад Hg^{2+}/Hg . Їм відповідає оборотний редоксиперехід: $Me^+ + n\bar{e} \rightleftharpoons Me$.

У відповідності до рівняння, враховуючи, що активність твердої фази при певній температурі дорівнює одиниці, електродний потенціал системи можна представити у наступному вигляді:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Me^{n+}).$$

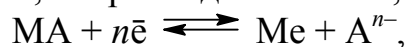
Амальгамні електроди складаються з амальгами металу, який контактує з розчином, що містить іони цього металу: $Me^+ / Me(Hg)$, наприклад $Cd^{2+} / Cd(Hg)$:

$$E_{Me^{n+}/Me(Hg)} = E_{Me^{n+}/Me(Hg)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Me^{n+})}{a(Me(Hg))}.$$

Газові електроди складаються з інертного металу (найчастіше платини), який контактує одночасно з газом і з розчином, що містить іони цієї газоподібної речовини. Наприклад, водневий електрод.

Якщо стрибок електродного потенціалу залежить від концентрації аніонів, то такі електроди називаються *електродами II роду*. Електроди II роду широко застосовуються як еталонні (електроди порівняння), тому що їх потенціал має сталі значення у часі і добре відтворюється, якщо концентрацію аніона підтримувати постійною.

Електроди II роду виготовлені за принципом – метал (Ag, Hg) занурений у розчин, насичений відносно його малорозчинної солі (AgCl, Hg₂Cl₂) – найчастіше ці солі наносять безпосередньо на метал і отримані в такий спосіб електроди занурюють у буферний розчин (насичений розчин KCl). Вони є оборотними відносно аніонів, наприклад Aⁿ⁻ / MeA, Me:

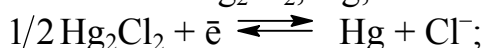


оскільки $a(\text{MeA}) = a(\text{Me}) = 1$, то

$$E_{A^{n-}/\text{MeA}, \text{Me}} = E_{A^{n-}/\text{MeA}, \text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(A^{n-}).$$

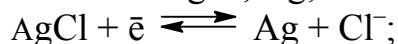
Найбільш розповсюдженими із електродів порівняння є каломельний та хлорсрібний електроди.

Каломельний електрод складається зі ртуті покритої пастою, що містить каломель (Hg₂Cl₂), зануреної у розчин розчин KCl (0,1M; 1M або насичений):



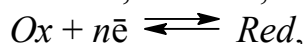
$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2678 - 0,0257 \ln a(\text{Cl}^-), \text{ при } 298 \text{ K.}$$

Хлорсрібний електрод – срібна пластинка, покрита AgCl і занурена в розчин KCl:



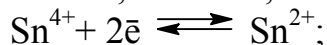
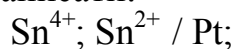
$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,2224 - 0,0257 \ln a(\text{Cl}^-), \text{ при } 298 \text{ K.}$$

Окисно-відновні (редокс-) електроди складаються з інертного металу (наприклад, Pt), зануреного у розчин, що містить як окиснену (Ox), так і відновлену (Red) форми речовини: Ox, Red / Pt;



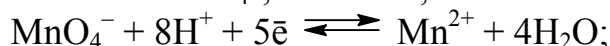
$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}.$$

Розрізняють прості (Sn⁴⁺; Sn²⁺) і складні (MnO₄⁻; Mn²⁺) редокс-системи. Відповідно для стану можна записати:



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = -0,136 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})},$$

а для мангану:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 5 \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

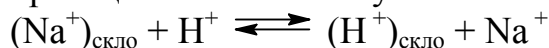
При прямому визначенні катіонів та аніонів методом комплексонометричного титрування (іонометрія) більш перспективним є використання *іонселективних електродів*.

В мембранних (іоноселективних) електродах найважливішою складовою частиною є напівпроникна мембрана. Це тонка рідка або тверда плівка з переважною проникністю тільки для іонів одного типу (наприклад, іонів Na^+ у присутності іонів інших лужних металів). Механізм напівпроникності мембран може бути різний. В одних випадках мембрана має пори певної величини, через які іони більших розмірів не переходять, в інших випадках вона зроблена з матеріалу, що розчиняє певну речовину, і в такий спосіб забезпечує проходження її через мембрану. Часто матеріалом мембрани є органічний або неорганічний іоніт, матриця якого містить певні іоногенні групи. Останні можуть обмінювати іони, що входять до її складу, на інші іони та в такий спосіб забезпечувати проходження останніх через мембрану.

На сьогодні створені іонселективні електроди для визначення іонів: Cl^- ; Br^- ; I^- ; CN^- ; CNS^- ; ClO_4^- ; H_2PO_4^- ; NO_3^- ; Na^+ ; K^+ ; Li^+ ; NH_4^+ ; Ca^{2+} ; Ag^+ , Cs^+ ; Cd^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} тощо.

Дуже поширеними є скляні (індикаторні) електроди, які складаються з кульки зі скла спеціального складу, в якій міститься буферний розчин і хлорсрібний електрод.

Стекло за рахунок реакції іонного обміну:

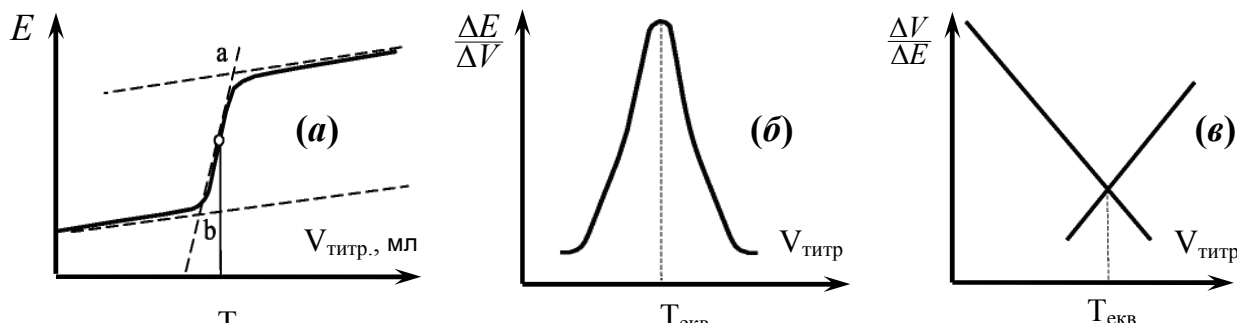


набуває певного потенціалу. Різниця ΔE хлорсрібного (внутрішнього) електрода не залежить від досліджуваної сполуки, тому стрибок потенціалу залежить тільки від концентрації атомів H^+ у розчині.

Потенціометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за зміною ЕРС потенціометричної комірки в ході титрування.

Найчастіше використовують такі види кривих титрування:

- інтегральна крива титрування; її будують в координатах: $E - V_{\text{титр}}$; точку еквівалентності визначають як середину стрибка потенціалу (рис. а);
- диференціальна крива титрування; її будують в координатах: $\Delta E / \Delta V - V_{\text{титр}}$, де ΔE – зміна ЕРС при зміні об'єму титранту ΔV ; точка еквівалентності визначається за максимумом кривої титрування (рис. б);
- крива Грана; її будують в координатах $\Delta V / \Delta E - V_{\text{титр}}$; точка еквівалентності визначається за мінімумом кривої титрування (рис. в).



Приклад 1. $T_{\text{екв}}$ Визначте потенціал мідного електрода в розчині, що містить 0,01 моль/л CuCl_2 та 0,01 моль/л CuSO_4 . Розрахуйте помилку, що буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину.

Розв'язання: Індикаторним електродом є металічний електрод I роду, потенціалутворюючою є реакція: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$.

Потенціал мідного електроду розраховуємо за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}).$$

Стандартний електродний потенціал системи за табличними даними дорівнює $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$.

Без урахування іонної сили розчину, вважаючи що $a \approx C$, одержуємо:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01 + 0,01) = 0,287 \text{ В}.$$

Розраховуємо іонну силу розчину:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} (C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot Z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,07 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Величина коефіцієнта активності для двохзаряджених іонів за табличними даними дорівнює $f_{\text{Cu}^{2+}} = 0,453$. Відповідно,

$$a(\text{Cu}^{2+}) = C \cdot f = 0,02 \cdot 0,453 = 0,00906.$$

Підставивши одержані дані у рівняння Нернста одержуємо:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,00906 = 0,276 \text{ В}.$$

Тому помилка, що буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину дорівнює: $0,287 - 0,276 = 0,011 \text{ В}$. При проведенні прямих потенціометричних вимірювань не враховувати таку помилку не можна.

Приклад 2. Визначте добуток розчинності аргентуму хлориду, якщо потенціал срібного електрода, який міститься в насиченому розчині аргентуму хлориду, відносно водневого електрода дорівнює $+0,512 \text{ В}$.

Розв'язання: Потенціалутворюючою є реакція: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0$.

Потенціал срібного електрода розраховуємо за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg[\text{Ag}^+].$$

За таблицями визначаємо стандартний електродний потенціал системи $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799 \text{ В}$. Тоді, $0,512 = +0,799 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+]$, звідки

$$\lg[\text{Ag}^+] = \frac{0,512 - 0,799}{0,059} = -4,864; \quad \text{тоді } [\text{Ag}^+] = 10^{-4,864} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}.$$

Оскільки, $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, то $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = S^2 = (1,37 \cdot 10^{-5})^2 = 1,87 \cdot 10^{-10}$.

Приклад 3. При 25°C ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електроду та каломельного електроду у 1 н. розчині калію хлориду дорівнює $0,571 \text{ В}$. Розрахуйте концентрацію H^+ -іонів та рН розчину.

Розв'язання: Електрорушійна сила дорівнює різниці потенціалів катоду та аноду: $E = E_{\kappa} - E_a$. За табличними даними потенціал катоду (каломельного електроду у 1 н. розчині калію хлориду) дорівнює 0,2801 В. Тоді потенціал аноду (водневого електроду) дорівнює:

$$E_a = E_{\kappa} - E = 0,2801 - 0,571 = -0,2909 \text{ В.}$$

$$E_a = 0,059 \lg[\text{H}^+], \quad \text{або} \quad E_a = -0,059 \cdot \text{pH}, \quad \text{звідки}$$

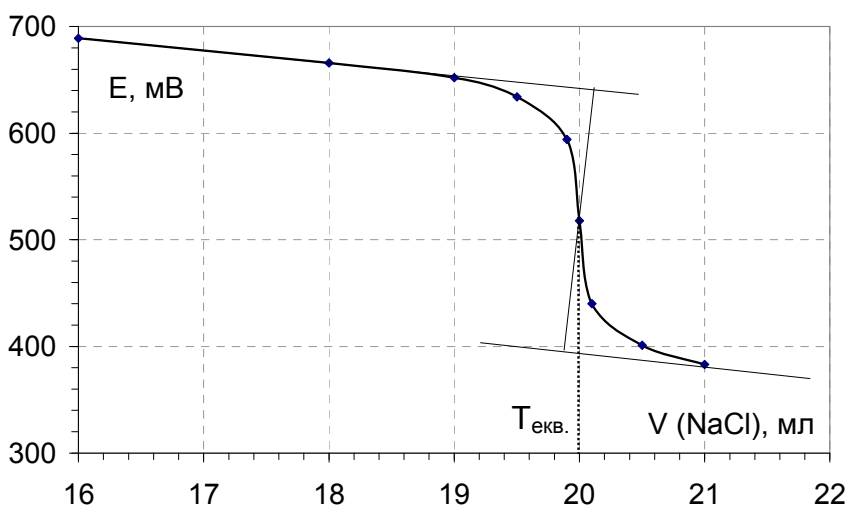
$$\text{pH} = \frac{-0,2909}{-0,059} = 4,931, \quad \text{тоді} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,931} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ г/л.}$$

Приклад 4. Наважку срібного сплаву масою 2,157 г розчинили і після відповідної обробки розбавили в колбі об'ємом 100 см³. При потенціометричному титруванні аліквотної частини об'ємом 25,0 см³ одержаного розчину 0,120 М розчином NaCl одержали такі дані:

V(NaCl), мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудувати криву титрування в координатах E–V та визначити вміст (%) срібла в досліджуваному зразку.

Розв'язання: Будемо криву потенціометричного титрування та визначимо точку еквівалентності:



За наведеною кривою титрування в точці еквівалентності об'єм розчину NaCl дорівнює 20 мл, тоді вміст срібла у сплаві розраховуємо за формулою:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Ag}) &= \frac{N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} \cdot E_{\text{Ag}} \cdot V_{\kappa} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_a \cdot m_{\text{нав.}}} = \frac{0,01 \cdot 5}{50} = \\ &= \frac{0,120 \cdot 20 \cdot 107,9 \cdot 100 \cdot 100\%}{1000 \cdot 25 \cdot 2,157} = 48,02\% \end{aligned}$$

Тестові завдання для контролю знань

- Електрохімічний аналіз, який відбувається з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки у відсутності струму це:
 - високочастотна кондуктометрія;
 - потенціометрія;
 - кулонометрія;
 - вольтамперометрія.
- Потенціометричні методи засновані на:
 - залежності електропровідності розчинів електролітів від їх концентрації;
 - залежності електрорушійної сили гальванічного елемента від концентрації речовини, що аналізують;
 - залежності кількості електрики, що витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;
 - використанні явища поляризації мікроелектроду і одержанні кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.
- При потенціометричному титруванні досліджуваного розчину поблизу точки еквівалентності спостерігається різке змінення показника:
 - сили струму;
 - дифузійного струму;
 - електродного потенціалу;
 - кількості електрики.
- Електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину у відповідності з рівнянням Нернста називається:
 - ртутним краплинним;
 - індикаторним електродом;
 - електродом порівняння.
- В потенціометричному методі аналізу використовують як електрод порівняння:
 - окисно-відновний електрод;
 - ртутний краплинний електрод;
 - платиновий точковий електрод;
 - каломельний електрод
- Диференціальну залежність потенціометричного титрування будують в координатах:
 - $E - V_{\text{титр.}}$;
 - $\Delta E / \Delta V - V_{\text{титр.}}$;
 - $\Delta V / \Delta E - V_{\text{титр.}}$.
- Залежність величини електродного потенціалу від концентрації іона у досліджуваному розчині описується:
 - рівнянням Нернста;
 - рівнянням Ільковича;
 - законом Фарадея.
 - рівнянням Кольрауша.
- Визначте основний фактор, від якого залежить величина стрибка електродного потенціалу в потенціометричному аналізі:
 - швидкість хімічної реакції;
 - концентрація досліджуваного розчину;
 - різниця між значеннями нормальних потенціалів до і після точки еквівалентності;
 - іонна сила розчину;
 - електропровідність розчину.

Запитання, задачі, вправи

1. Які електроди відносяться до електродів I та II роду? Наведіть приклади.
2. Які функції виконують індикаторні електроди та електроди порівняння? Наведіть вимоги, які до них висуваються.
3. В яких координатах будують криві потенціометричного титрування? Наведіть схематичне зображення цих кривих та поясніть чим обумовлений вибір координат.
4. На якому принципі засноване потенціометричне визначення рН розчину? Які індикаторні електроди застосовуються для визначення рН?
5. Схематично зобразіть устрій скляного електроду. Як визначають потенціал цього електрода? Наведіть переваги та недоліки скляного електроду.
6. Визначте потенціал нікелового електроду в розчині, що містить 0,01 моль/л NiCl_2 та 0,01 моль/л NiSO_4 . Розрахуйте помилку, що буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину.
7. Визначте потенціал срібного електроду в розчині, що містить 0,01 моль/л AgCl_2 та 0,01 моль/л AgNO_3 . Розрахуйте помилку, що буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину.
8. Визначте потенціал цинкового електроду в розчині, що містить 0,01 моль/л ZnCl_2 та 0,01 моль/л ZnSO_4 . Розрахуйте помилку, що буде внесена у розрахунки, якщо не враховувати іонну силу розчину.
9. Визначте добуток розчинності плюмбуму сульфату, якщо потенціал свинцевого електрода, який міститься в насиченому розчині PbSO_4 , відносно водневого електрода дорівнює $-0,356 \text{ В}$.
10. Визначте добуток розчинності цинку оксалату, якщо потенціал цинкового електрода, який міститься в насиченому розчині ZnC_2O_4 , відносно водневого електрода дорівнює $-0,986 \text{ В}$.
11. Визначте добуток розчинності димеркурій (I) дихлориду, якщо потенціал ртутного електрода, який міститься в насиченому розчині Hg_2Cl_2 , відносно скляного електрода дорівнює $+0,510 \text{ В}$.
12. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електроду та каломельного електроду у 0,1 н. розчині калію хлориду при 25°C дорівнює 0,624 В. Розрахуйте концентрацію H^+ -іонів та рН розчину.
13. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з хінгідронного електроду та каломельного електроду у 1 н. розчині калію хлориду при 25°C дорівнює 0,154 В. Розрахуйте концентрацію H^+ -іонів та рН розчину.
14. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електроду та хлорсрібного електроду у 0,1 н. розчині калію хлориду при 25°C дорівнює 0,505 В. Розрахуйте концентрацію H^+ -іонів та рН розчину.
15. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з хінгідронного електроду та хлорсрібного електроду у 1 н. розчині калію хлориду при 25°C дорівнює 0,248 В. Розрахуйте концентрацію H^+ -іонів та рН розчину.

16. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з водневого електроду та каломельного електроду у насиченому розчині калію хлориду при 25⁰С дорівнює 0,527 В. Розрахуйте концентрацію Н⁺-іонів та рН розчину.
17. ЕРС електролітичної комірки, яка складається з хінгідронного електроду та каломельного електроду у насиченому розчині калію хлориду при 25⁰С дорівнює 0,205 В. Розрахуйте концентрацію Н⁺-іонів та рН розчину.
18. При визначенні електродних потенціалів кадмійселективного електрода відносно хлорсрібного в стандартних розчинах CdSO₄ з різною активністю іонів Cd²⁺ одержали такі дані:

$a_{\text{Cd}}, \text{ моль/л}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$-E, \text{ мВ}$	75	100	122	146	170

10,0 см³ досліджуваного розчину CdSO₄ розбавили в колбі об'ємом 50 см³ і визначили електродний потенціал кадмійселективного електроду. Побудувати калібрувальний графік в координатах $E - pa_{\text{Cd}}$ та визначити активність (у моль/л) досліджуваного розчину CdSO₄, якщо $E_x = -116,0$ мВ.

19. Побудувати інтегральну та диференціальну криві титрування і визначити концентрацію (у г/л) CaCl₂ в розчині, якщо при титруванні 20,0 см³ досліджуваного розчину 0,050 н. розчином Hg₂(NO₃)₂ ($f_{\text{екв.}}=1/2$) одержали такі дані:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2), \text{ мл}$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$E, \text{ мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

20. При потенціометричному титруванні 20,0 см³ розчину хлоридної кислоти 0,10 М розчином NaOH одержали такі дані:

$V(\text{NaOH}), \text{ мл}$	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
$-E, \text{ мВ}$	86	132	150	209	406	615	666	678
рН	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Побудувати криві титрування в координатах $E-V$ та $\Delta p\text{H}/\Delta V-V$ і визначити молярну еквівалентну концентрацію HCl у розчині.

21. Досліджуваний розчин HCl розбавили в колбі об'ємом 100 см³ і аліквоту об'ємом 20,0 см³ потенціометрично відтитрували 0,10 М розчином NaOH. Одержали такі дані:

$V(\text{NaOH}), \text{ мл}$	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
рН	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити вміст (у мг) HCl у розчині.

22. Досліджуваний розчин метиламіну CH₃NH₂ об'ємом 20,0 см³ розбавили в колбі об'ємом 100 см³. Аліквоту об'ємом 10,0 см³ одержаного розчину потенціометрично відтитрували 0,10 М розчином HCl. Одержали такі дані:

$V(\text{HCl}), \text{ мл}$	12,0	15,0	17,0	17,5	17,8	18,0	18,2	18,5	19,0
рН	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,28	2,89	2,58

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити концентрацію (у моль/л) CH₃NH₂ в розчині.

23. Суміш хлоридної та борної кислот об'ємом $20,0 \text{ см}^3$ потенціометрично відтитрували $0,10 \text{ М}$ розчином NaOH послідовно: спочатку відтитрували HCl до $\text{pH } 7,38$; після цього до розчину додали гліцерин і відтитрували H_3BO_3 за першим ступенем дисоціації ($\text{H}^+ + \text{H}_3\text{BO}_2^-$). Одержали такі дані:

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60
pH	2,60	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38

після додавання гліцерину

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	0,80	1,00	1,20	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
pH	5,95	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

Побудувати інтегральну криву та криву Грана потенціометричного титрування і визначити (у г/л) HCl та H_3BO_3 у розчині.

24. Побудувати криві титрування в координатах $E-V$ та $\Delta V/\Delta E-V$ і визначити концентрацію (у г/л) MgBr_2 в розчині, якщо при титруванні $20,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину $0,10 \text{ н.}$ розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{екв.}}=1/2$) одержали такі дані:

$V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2), \text{мл}$	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
$E, \text{мВ}$	501	526	552	570	589	629	704	737	757

25. Наважку калію гідрофталату $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ масою $0,3996 \text{ г}$ розчинили льодяною оцтовою кислотою в колбі об'ємом 50 см^3 . При потенціометричному титруванні $5,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину розчином хлорної кислоти у безводній оцтовій кислоті одержали такі дані:

$V(\text{HClO}_4), \text{мл}$	1,20	1,40	4,60	1,80	2,00	2,20	2,40	2,60
$E, \text{мВ}$	383	389	398	420	509	547	562	568

Побудувати криві титрування в координатах $E - V$ та $\Delta E/\Delta V - V$ і визначити молярну еквівалентну концентрацію хлорної кислоти.

26. Наважку натрію саліцилату масою $0,8606 \text{ г}$ розчинили льодяною оцтовою кислотою в колбі об'ємом 50 см^3 . При потенціометричному титруванні $5,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину $0,1 \text{ М}$ розчином хлорної кислоти ($K=1,030$) у безводній оцтовій кислоті одержали такі дані:

$V(\text{HClO}_4), \text{мл}$	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40
$E, \text{мВ}$	440	447	458	474	512	595	615	625

Побудувати криві титрування в координатах $E-V$ та $\Delta E/\Delta V-V$ і визначити вміст (у %) індиферентних домішок в препараті.

27. Наважку суміші аланіну ($M=89,09 \text{ г/моль}$) та фенілаланіну ($M=165,2 \text{ г/моль}$) масою $0,3702 \text{ г}$ розчинили льодяною оцтовою кислотою в колбі об'ємом 50 см^3 . При потенціометричному титруванні $5,0 \text{ см}^3$ одержаного розчину $0,1 \text{ М}$ розчином хлорної кислоти ($K=0,828$) у безводній оцтовій кислоті одержали такі дані:

$V(\text{HClO}_4), \text{мл}$	3,00	3,20	3,40	3,60	3,80	4,00	4,20
$E, \text{мВ}$	434	445	470	556	596	612	624

Побудувати інтегральну та диференціальну криві титрування і визначити вміст (у %) компонентів у суміші.

Кулонометричний метод аналізу

Теоретичні основи кулонометричного аналізу. Закони Фарадея, електрохімічні еквіваленти. Можливі випадки відхилень від законів Фарадея. Електродна, концентраційна поляризація, перенапруга. Вихід речовини за струмом. Умови осадження і розділення катіонів металів із розчину електролізом: величина потенціалу, густина струму, рН середовища, природа аніона, наявність комплексоутворювачів. Класифікація кулонометричних методів: пряма кулонометрія, кулонометричне титрування при постійному контрольованому потенціалі і при постійній силі струму. Методи визначення ефективного струму електролізу, моменту завершення електрохімічної реакції та кількості електрики, витраченої на електрохімічний процес. Кулон-первинний стандарт. Вибір потенціалу робочого електрода. Характер залежності величини струму від часу електролізу. Визначення точки еквівалентності при кулонометричному титруванні.

Принципові схеми установок для кулонометричного аналізу. Хімічні кулонометри (газові, електрогравіметричні, титраційні). Апаратура і техніка виконання аналізу. Переваги кулонометричного титрування в порівнянні з іншими методами. Застосування кулонометричного методу у хімічному аналізі.

Кулонометрія – електрохімічний метод кількісного аналізу заснований на вимірюванні кількості електричного струму, який витрачено на електрохімічне окиснення (або відновлення) елементів, що визначають в процесі електролізу. Зв'язок між масою електроперетвореної речовини та кількістю електрики, необхідної для проходження цього процесу, було встановлено Фарадеєм (1834 р.):

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot \eta}{n \cdot F \cdot 100} = \frac{E \cdot Q \cdot \eta}{F \cdot 100},$$

де, m – маса відновленої (або окисненої) речовини, г;

F – стала Фарадея (96 500 Кл/моль);

M – молярна маса речовини, г/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі окиснення-відновлення;

I – сила електричного струму, А;

t – час електролізу, сек;

Q – кількість електричного струму, Кл.

E – еквівалент речовини;

η - вихід речовини за струмом.

Для газоподібних сполук:
$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{V_m \cdot Q}{n \cdot F}.$$

Кількість електрики (Q) вимірюють у кулонах (Кл) і фарадеях (F).

Один *кулон* – це кількість електрики (сумарний заряд), що протікає при пропусканні 1 ампера (А) постійного струму протягом 1 секунди. Таким чином, для постійного струму силою I , що протікає протягом t , кількість кулонів електрики Q визначається як добуток цих величин: $Q = I \cdot t$ (А·с = Кл).

Стала Фарадея (F) – це кількість електрики, що викликає перетворення 1 моль-еквівалента хімічної сполуки на електроді.

Моль-еквівалент речовини в електрохімічних реакціях, як і в усіх реакціях з перебігом електронів, відповідає кількості речовини, яка електро-

перетворюється при проходженні одного моль електронів. Отже, один фарадей електрики дорівнює:

$$F = \bar{e} \cdot N_a = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 96487 \text{ Кл/моль} \approx 96500 \text{ Кл/моль}.$$

В багатьох випадках при пропусканні постійного електричного струму в комірці паралельно відбуваються декілька електрохімічних процесів. Для врахування кількості електрики, яку витрачено на підтримання досліджуваного електрохімічного процесу, введено поняття *ефективність струму генерації* або *вихід за струмом* (η). Ефективність струму генерації являє собою відношення кількості речовини, виділеної в процесі електролізу, до теоретично розрахованої за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100\%.$$

Для збереження пропорційної залежності між кількістю електрики, яка пройшла через комірку, та сумарною кількістю продукта електрохімічної реакції ефективність струму генерації повинна дорівнювати 100%.

При проведенні будь-яких кулонометричних визначень слід створювати такі *умови електролізу*, щоб струм витрачався лише на необхідну електрохімічну реакцію і були виключені всі побічні процеси, які відбуваються з витратою електричного струму:

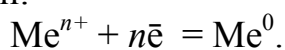
- суворо регулювати зовнішню напругу: вона повинна забезпечувати електроліз речовини, яку визначають, і разом з тим бути недостатньою для виникнення побічних електрохімічних реакцій;
- слід повністю запобігти електрохімічному розкладанню води.

Характерною особливістю кулонометричного методу є те, що слід точно встановити момент, коли окиснення або відновлення досліджуваної речовини практично повністю закінчилось. *Способи встановлення закінчення електролізу*:

- додавання до досліджуваного розчину реактиву, що дає забарвлену сполуку з визначаємою речовиною (закінчення електролізу визначають за зникненням характерного забарвлення розчину);
- вимірювання потенціалу електрода, який реагує на зміну концентрації визначаємих іонів. В кінцевій точці спостерігається різка зміна потенціалу цього індикаторного електрода, яка свідчить про те, що електроліз слід припинити;
- концентрацію іонів, які визначають, контролюють амперометрично.

Класифікація методів кулонометрії за типом реакції:

1) *Анодне відновлення металів* і виділення останніх у вільному стані. Визначення засновані на реакції:



Так визначають купрум, вісмут, кадмій і деякі інші метали. Як катод застосовують металічну ртуть, оскільки утворення амальгам полегшує електролітичне виділення багатьох металів. Крім того, на металічній ртуті

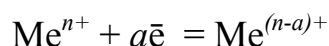
водень виділяється з великою перенапругою, тому легко усувати побічну реакцію розкладання води під впливом електричного струму.

2) *Анодне окиснення металів*, виділених електролізом з досліджуваного розчину. Визначення засновані на реакції:



Таким способом визначають субмікрограмові кількості аргентуму (10^{-8} - 10^{-10} г) та деяких інших важких металів.

3) *Електролітичне окиснення або відновлення іонів у розчині*. Визначення засновані на реакції:



Визначаючи ферум за цим способом, електролітично окиснюють іони феруму (II) до іонів феруму (III). Кулонометричне визначення арсену ґрунтується на реакції окиснення іонів арсену (III) до іонів арсену (V).

Прямі кулонометричні методи досить рідко застосовують на практиці.

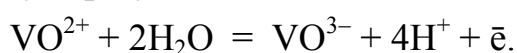
Значно більш поширеним є метод *кулонометричного титрування*, в якому паралельно з електрохімічною реакцією, яка відбувається при проходженні електричного струму, у розчині відбувається також хімічна реакція між речовиною, яку визначають, і продуктом електрохімічної реакції. Струм витрачається, в основному, на електрохімічне окиснення-відновлення сторонніх іонів, які спеціально додають у розчин у великому надлишку, а продукти окиснення-відновлення реагують далі з речовиною, яку визначають. Такий спосіб дає змогу усунути небажані побічні процеси, основний з яких – розкладання води.

Під час проведення кулонометричного титрування, частина електрики витрачається на генерацію титранта. Оскільки його одержують внаслідок електроокиснення або електровідновлення допоміжної речовини, розчинника або матеріалу електрода, то 100%-й вихід за струмом забезпечений умовами генерації. За кількістю витраченої електрики можна розрахувати масу досліджуваної речовини, якщо є можливість зафіксувати точку еквівалентності. Обов'язкова умова для одержання достовірних результатів при розрахунку – врахування стехіометрії електрохімічної реакції одержання титранта та хімічної реакції його взаємодії з досліджуваною речовиною.

Вимірювання кількості електричного струму проводять *кулонометрами* – приладами, які вимірюють кількість електричного струму. Їх поділяють на газові і титрувальні.

Газовим кулонометром є водяний кулонометр, в якому при проходженні струму відбувається електроліз води і виділяється газоподібна суміш водню і кисню. Об'єм суміші газів, пропорційний кількості електричного струму, що пройшов через розчин, вимірюють каліброваною бюреткою.

Титрувальним є ванадієвий кулонометр. Його дія заснована на окисненні ванаділу в розчині його сульфату:



Кількість ванадату, який утворився при електрохімічному окисненні, встановлюють титруванням робочим розчином FeSO_4 в присутності індикатора фенілантранілової кислоти (96 500 Кл еквівалентні 1000 мл 1 н. розчину FeSO_4 ; отже 1 Кл відповідає 0,104 мл 0,1 н. розчину FeSO_4).

Кулонометрія при постійній силі струму (гальваностатична кулонометрія) – хронометричний метод визначення кількості електричного струму, Q . Метод полягає в тому, що під час електролізу підтримують силу струму незмінною, а тривалість електролізу визначають секундоміром.

Для підтримування постійної сили струму в ланцюг послідовно з електролізером включають високоомний опір (≈ 10 -25 тис. Ом, 100-200 В). Напруга на електродах при електролізі дещо підвищується внаслідок зміни концентрації іонів у розчині (декілька десятків вольт). Такі коливання порівняно з величиною напруги джерела струму незначні і тому майже не впливають на силу струму, яка залишається в процесі всього електролізу практично сталою. За цим методом проводять кулонометричне титрування.

Кулонометрія при постійному потенціалі (потенціостатична кулонометрія) – метод заснований на визначенні величини потенціалу робочого електрода при підтримуванні постійного значення цього потенціалу під час усього електролізу. Сила струму поступово зменшується, оскільки безперервно зменшується концентрація речовини, яку визначають. Експериментальна залежність сили струму від часу електролізу виражається експотенціальною кривою.

Загальна кількість електричного струму, витрачена на повне окиснення або відновлення іонів, які визначають, виражається площею, обмеженою кривою сила струму – час і координатними осями. Зручніше користуватися логарифмічною залежністю $\lg I = f(t)$, яка виражається прямою лінією.

Величину Q розраховують за рівнянням:

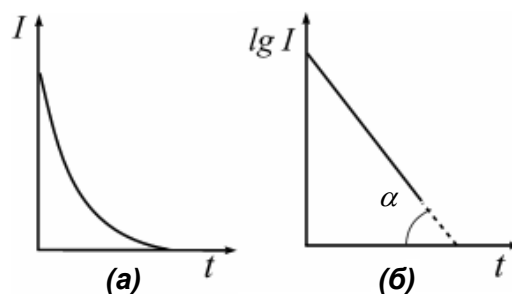
$$Q = \frac{I_0}{\text{tg} \alpha}$$

де, I_0 – початкова сила струму;

$\text{tg} \alpha$ – тангенс кута нахилу прямої, яка відповідає залежності $\lg I = f(t)$.

Електроліз проводять доти, поки сила струму зменшиться практично до нуля.

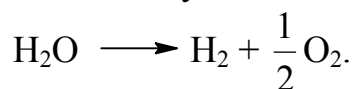
У фармацевтичному аналізі методом кулонометричного титрування визначають кількісний вміст похідних барбітурової кислоти, антибіотиків, атропіну, кодеїну, папаверину, сульфаніламідів, цистеїну тощо.



Залежність сили струму (а) і логарифмічна залежність (б) від часу електролізу

Приклад 1. При кулонометричному визначенні цинку за час його повного відновлення в газовому кулонометрі виділилося 35,4 мл суміші водню та кисню. Визначте вміст (у г) цинку у розчині.

Розв'язання: Електроліз води відбувається за рівнянням:



При електролізі з 1 моль води утворюється 22,4 л водню та 11,2 л кисню. Загальний об'єм суміші водню та кисню дорівнює 33,6 л і відповідає еквівалентній масі відновленого цинку.

$$\text{Еквівалентна маса цинку: } E_{m \text{ Zn}} = \frac{M}{B} = \frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ г.}$$

$$\text{Складаємо пропорцію: } \begin{array}{l} 32,7 \text{ г} \text{ — } 33,6 \text{ л} \\ x \text{ г} \text{ — } 0,0354 \text{ л} \end{array}$$

$$m = \frac{32,7 \cdot 0,0354}{33,6} = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Приклад 2. При кулонометричному титруванні 20 см³ розчину калій дихромату електролітично генерованими іонами Fe²⁺ повне відновлення Cr₂O₇²⁻-іонів відбувалося впродовж 25 хв при силі струму 200 мА. Визначте молярну еквівалентну концентрацію розчину калію дихромату.

Розв'язання: Розраховуємо кількість електрики, яку витрачено на відновлення Cr₂O₇²⁻-іонів: $Q = I \cdot t = 25 \cdot 60 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 300 \text{ Кл.}$

$$\text{Складаємо пропорцію: } \begin{array}{l} 1 \text{ моль} \cdot \text{екв } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ — } 96500 \text{ Кл} \\ x \text{ — } 300 \text{ Кл} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot 300}{96500} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{екв.}$$

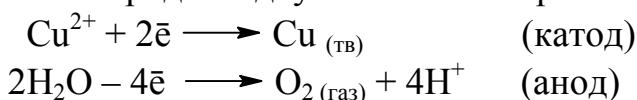
В 20 см³ розчину міститься 0,0031 моль·екв, тому молярна еквівалента концентрація калій дихромату:

$$C_H = \frac{3,1 \cdot 10^{-3}}{0,020} = 0,155 \text{ моль} \cdot \text{екв/л.}$$

Приклад 3. Електроліз підкисленого розчину купруму (II) сульфату проводили в електролітичній комірниці при постійному струмі силою 0,800 А впродовж 15,2 хв. Визначте масу (у г) та об'єм (для газів) кожного з продуктів, які утворилися при електролізі.

Розв'язання: Розраховуємо кількість електрики, яку витрачено на проведення електролізу: $Q = I \cdot t = 15,2 \cdot 60 \cdot 800 \cdot 10^{-3} = 729,6 \text{ Кл.}$

Під час електролізу на електродах відбуваються електрохімічні реакції:



Розраховуємо маси продуктів, що виділилися на електродах:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{63,5 \cdot 729,6}{2 \cdot 96500} = 0,24 \text{ г,}$$

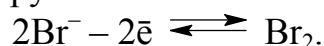
$$m_{O_2} = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{32 \cdot 729,6}{4 \cdot 96500} = 0,061 \text{ г.}$$

Розраховуємо об'єм кисню, що виділиться на аноді:

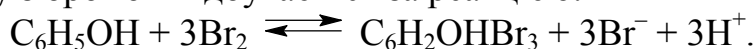
$$V_{O_2} = \frac{V_m \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{22,4 \cdot 729,6}{4 \cdot 96500} = 0,042 \text{ л.}$$

Приклад 4. Пробу стічної води об'ємом $250,0 \text{ см}^3$, що містить фенол, відтитрували бромом, електролітично генерованим з КВг. Визначити вміст (у мкг/мл) фенолу в стічній воді, якщо електроліз проводили при силі струму $0,035 \text{ А}$ впродовж $6 \text{ хв } 16 \text{ с}$.

Розв'язання: Бром генерується на платиновому аноді:



Взаємодія фенолу з бромом відбувається за реакцією:



Отже, для бромовання 1 моль фенолу буде витрачатися 6 електронів (для генерування 3 моль броду). Молярна маса фенолу $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=94,12 \text{ г/моль}$.

Розраховуємо масу фенолу в зразку:

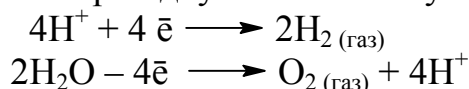
$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{94,12 \cdot 0,035 \cdot (6 \cdot 60 + 16)}{6 \cdot 96500} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Тоді, концентрація фенолу у стічній воді:

$$C = \frac{m}{V} = \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{0,25} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 8,4 \text{ мкг/мл.}$$

Приклад 5. Кількість Fe^{3+} у розчині визначали відновленням до Fe^{2+} на платиновому електроді. Після припинення пропускання струму в кулонометрі, який було ввімкнено паралельно з робочою коміркою, утворилось $36,5 \text{ мл}$ водню і кисню. Розрахуйте масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ у розчині, якщо вихід за струмом становить 87% .

Розв'язання: В кулонометрі відбуваються наступні реакції:

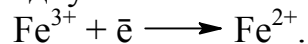


Таким чином, 4 електрони витрачаються на утворення 3 моль газової суміші, отже на утворення 1 моль газової суміші необхідно проходження через комірку $4/3$ електронів. Молярна маса феруму (III) сульфату $M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)=400 \text{ г/моль}$.

Розраховуємо кількість електрики, яку витрачено на відновлення Fe(III) :

$$Q = \frac{V \cdot n \cdot F}{V_m} = \frac{0,0365 \cdot \frac{4}{3} \cdot 96500}{22,4} = 209,66 \text{ Кл.}$$

Реакція відновлення, що відбувається на платиновому катоді:



Розраховуємо масу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, яка електроперетворюється під час пропускання струму: $m = \frac{M \cdot Q \cdot \eta}{n \cdot F \cdot 100} = \frac{400 \cdot 209,66 \cdot 87}{2 \cdot 96500 \cdot 100} = 0,378 \text{ г.}$

Тестові завдання для контролю знань

1. Кулонометричні методи засновані на:
 - a) залежності електропровідності розчинів електролітів від їх концентрації;
 - b) залежності електрорушійної сили електролітичної комірки від концентрації речовини, що аналізують;
 - c) залежності кількості електрики, що витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації у розчині;
 - d) використанні явища поляризації мікроелектроду і одержанні кривих, які описують залежність сили струму від прикладеної напруги.
2. Методи, які відбуваються з перебігом електрохімічної реакції на електродах електрохімічної комірки під дією струму це:
 - a) високочастотна кондуктометрія;
 - b) низькочастотна кондуктометрія;
 - c) кулонометрія;
 - d) потенціометрія.
3. Кулонометрична крива описує залежність:
 - a) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності досліджуваного іона;
 - b) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
 - c) сили струму від прикладеної напруги;
 - d) сили струму від часу проведення електролізу.
4. Кулонометричне титрування проводять при:
 - a) постійній силі струму;
 - b) постійному потенціалі робочого електроду;
 - c) постійній електропровідності розчину;
 - d) постійному потенціалі робочого електрода та постійній силі струму.
5. Залежність кількості електричного струму, яку витрачено на електрохімічне окиснення (відновлення) іонів або елементів описується:
 - a) рівнянням Нернста;
 - b) рівнянням Ільковича;
 - c) законом Фарадея;
 - d) рівнянням Кольрауша.
6. Електроліз на ртутному краплинному електроді проводять для:
 - a) підвищення швидкості проведення аналізу;
 - b) розділення металів, які утворюють і не утворюють амальгами;
 - c) розділення металів, які мають близькі значення електродних потенціалів;
 - d) виділення металів у більш зручній ваговій формі.
7. Перевагою кулонометричного титрування при постійній силі струму є:
 - a) титрування проводиться швидше, ніж інші методи аналізу;
 - b) для титрування можна використовувати нестійкі реагенти, а результати аналізу є більш точними;
 - c) особливих переваг цей метод не має;
 - d) цим методом можна визначати нестійкі сполуки, які швидко окиснюються на повітрі.

Запитання, задачі, вправи

1. Які закони покладено в основу електрогравіметрії та кулонометрії?
2. Що таке електрохімічні еквіваленти? Наведіть приклади.
3. Які можливі випадки відхилень від законів Фарадея? Дайте визначення поняттю «вихід речовини за струмом».
4. Особливості кулонометричного титрування при постійному потенціалі робочого електрода і при постійній силі струму.
5. Наведіть методи визначення кінцевої точки кулонометричного титрування.
6. З розчину, який містить іони тривалентного металу, при електролізі впродовж 3,5 хв і силі струму 3,0 А на катоді виділилось 0,2752 г металу з виходом за струмом 100%. Визначте, який це метал та розрахуйте його електрохімічний еквівалент.
7. Яка маса (у г) речовини виділиться на катоді при електролізі впродовж 1,42 хвилин і силі струму 1,8 А, якщо електрохімічний еквівалент речовини дорівнює 1,97 г/А·год?
8. Визначте масу (у г) двовалентного металу, яка виділиться на катоді при електролізі впродовж 3,5 хв і силі струму 3,0 А, якщо його електрохімічний еквівалент дорівнює 0,3054 мг/Кл.
9. Визначте, за який час при електролізі розчину FeCl_3 з платиновими електродами виділиться 0,1 г заліза, якщо сила струму дорівнює 4,0 А. Які продукти та в якій кількості виділяться за цей час на аноді?
10. Який час (у хв) необхідний для проведення електролізу при силі струму 15 А, щоб на катоді виділилося 3,78 г тривалентного металу, якщо електрохімічний еквівалент металу дорівнює 0,093 мг/Кл?
11. З розчину, який містить іони одновалентного металу, при електролізі впродовж 2,35 хв і силі струму 0,35 А на катоді виділилось 0,1037 г металу з виходом за струмом 100%. Визначте, який це метал та розрахуйте його електрохімічний еквівалент.
12. При електролізі розчину, який містить іони тривалентного металу, за 35 хв при силі струму 1,0 А було одержано на катоді 0,3772 г металу з виходом за струмом 100%. Визначте, який це метал та розрахуйте його електрохімічний еквівалент.
13. Піридин у розчині визначали кулонометричним титруванням за допомогою іонів H^+ , які електролітично генерувалися при електролізі води. Визначте масу піридину (у мг), якщо електроліз проводили впродовж 6,5 хв при силі струму 125,0 мА.
14. За час повного відновлення іонів Zn^{2+} в газовому кулонометрі виділилося 35,4 мл суміші водню і кисню. Розрахуйте концентрацію (у моль/л) цинку, якщо об'єм досліджуваного розчину 20 cm^3 .
15. Який час (у с) необхідний для проведення електролізу розчину ферум (III) хлориду при силі струму 4 А, щоб на катоді виділилося 0,1 г феруму? Скільки хлору (у мл) виділиться за цей час на аноді?

16. У розчині кальцію хлориду Ca^{2+} -іони відтитрували іонами ЕДТА, які електролітично генерувалися в кулонометричній комірці з відповідного ртутного комплексу (при генеруванні 1 моль ЕДТА брали участь 2 електрони). Визначте масу (у мкг) кальцію в розчині, якщо титрування відбувалось впродовж 120 с при силі струму 6,0 мА.
17. Для титрування I^- -іонів використали іони MnO_4^- , які електролітично генерувалися в анодному просторі кулонометричної комірки у кислому середовищі. Визначте масу (у мг) йодид-іонів в розчині, якщо титрування проводили впродовж 240 с при силі струму 16,0 мА.
18. При кулонометричному титруванні 30 см^3 розчину калій дихромату електролітично генерованими іонами Fe^{2+} повне відновлення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іонів відбувалося впродовж 35 хв при силі струму 250 мА. Визначте молярну еквівалентну концентрацію розчину калію дихромату.
19. Хлороводнева кислота кулонометрично титрується електрогенерованими іонами OH^- при постійному струмі 10,0 мА. Точку еквівалентності при титруванні $5,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину досягли за 3 хв 10 с. Розрахуйте концентрацію (у моль/) досліджуваного розчину HCl .
20. При кулонометричному визначенні кобальта в зразку сплава масою 1,5 г кількість електрики визначали гравіметричним кулонометром. За час повного електролізу на катоді срібного кулонометра виділилось 0,0755 г срібла. Визначте вміст кобальту (у %) в зразку.
21. Пробу стічної води об'ємом $50,0 \text{ см}^3$, що містить фенол, відтитрували бромом електролітично генерованим з KBr . Визначити вміст (у мкг/мл) фенолу в стічній воді, якщо електроліз проводили при силі струму 0,025 А впродовж 3 хв 42с.
22. Слідові кількості аніліну було визначено реакцією з надлишком електролітично генерованого Br_2 :
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Br}^- .$$
- Полярність робочого електроду потім змінили і надлишок броду визначили кулонометричним титруванням з генерацією Cu(I) :
- $$\text{Br}_2 + 2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+} .$$
- Відповідні кількості KBr і купруму(II) сульфату було додано в $25,0 \text{ см}^3$ зразку, що містить анілін. Визначте масу (у мкг) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ у зразку, якщо до зміни полярності електроліз проводили впродовж 3,67 хв при силі струму 1 А, а після зміни полярності – впродовж 0,27 хв при силі струму 1 А.
23. При постійному струмі 0,19 А для виділення міді на катоді і плюмбуму у вигляді PbO_2 на аноді з наважки сплаву 1,835 г витрачено 50,0 хв. Визначте вміст (у %) плюмбуму і купруму в сплаві.
24. При кулонометричному визначенні пікринової кислоти $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ в 10 см^3 досліджуваного розчину кількість витраченої електрики визначали йодним кулонометром. На титрування виділеного в кулонометрі йоду було витрачено $11,5 \text{ см}^3$ 0,01 моль-екв/л розчину натрію тіосульфату. Визначте вміст (у моль/л) пікринової кислоти в розчині, якщо в її відновленні бере участь 18 електронів.

Вольтамперометричний метод аналізу

Теоретичні основи вольтамперометричного аналізу. Дослідження Гейровського, поляризація і деполяризація ртутного краплинного електрода. Рівняння полярографічної хвилі, вольтамперометрична крива. Механізм утворення полярографічної хвилі. Електрохімічний фон. Характеристика капіляра та коефіцієнт дифузії. Потенціал напівхвилі – якісна характеристика іона, його залежність від рН середовища та наявності комплексоутворювача. Графічні методи визначення потенціалу напівхвилі в координатах: $I - f(E)$ та $\lg[(I_d - I)/I] - f(E)$. Гранічний дифузійний струм, рівняння Ільковича. Залежність дифузійного струму від концентрації речовини. Переваги та недоліки: ртутного краплинного електрода, твердих електродів (платинові та скловуглецеві мікроелектроди). Електроди порівняння та індикаторні електроди в полярографії. Інверсійна вольтамперометрія.

Теоретичні основи методу амперометричного титрування. Види кривих амперометричного титрування залежно від компонента, який дає електродну реакцію. Комплексонометричне, окисно-відновне та турбідиметричне амперометричне титрування, вимоги до реакцій та умови проведення. Призначення фонового електроліту в амперометричному титруванні. Титрування з двома індикаторними електродами. Визначення кінцевої точки титрування. Принципові схеми сучасних полярографів і вольтамперметрів, їх основні елементи та області застосування в аналітичній практиці.

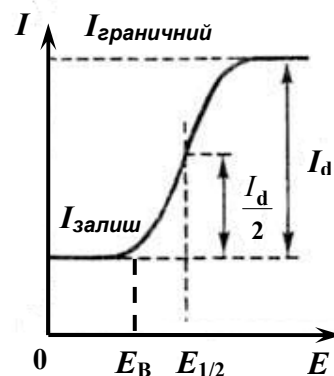
Вольтамперометричний аналіз – це група електрохімічних методів аналізу, в яких використовують процеси поляризації мікроелектрода і одержують поляризаційні (вольтамперометричні) криві залежності сили струму від напруги. При проведенні аналізу визначають потенціал індикаторного електрода, що змінюється у часі досить повільно, а вимірюваною величиною є струм, який проходить через індикаторний електрод.

Складовою вольтамперометрії є *полярографія*, в якій як індикаторний електрод використовують рідкий металічний електрод у вигляді краплі (найчастіше ртуті), який витікає з капіляра.

Залежність сили струму від прикладеної напруги відбиває електрохімічний процес, що здійснюється на поляризованому електроді і називається *поляризаційною кривою* або *полярограмою*. Для одержання поляризаційних кривих складають електрохімічне коло з двох електродів:

- *індикаторного* або *поляризованого* (катода) – найчастіше це ртуть, яка витікає краплинами з дуже тонкого капіляра, має малу поверхню, густина струму на ньому велика, тому він поляризується, його рівноважний потенціал безперервно змінюється;
- *електроду порівняння* або *неполяризованого електрода* (анода) – шар ртуті на дні електролітичного посуду, має відносно велику поверхню, густина струму на ньому мала, тому електрод порівняння не поляризується.

Величина струму, що проходить через полярографічну комірку в умовах обмеженого підведення іонів деполяризатора до електрода, підкоряється законам дифузії. За законом Фарадея струм, який витрачається на проведення електрохімічної реакції на ртутному краплинному електроді, дорівнює:



$$I = \frac{n \cdot F \cdot dM}{dt},$$

де, $\frac{dM}{dt}$ – кількість молів деполаризатора, що підходить до електроду за одиницю часу і вступає в електрохімічну реакцію.

Форма хвилі для зворотної електрохімічної реакції описується рівнянням:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}.$$

Якщо в розчині присутні іони, здатні електрохімічно відновлюватись (рідше – окиснюватись), то при невеликому значенні напруги крізь електролізер проходить дуже слабкий струм (залишковий), що майже не змінюється зі збільшенням напруги. При значеннях прикладеного потенціалу, недостатніх для розряду обумовлених іонів, сила струму зростає зі збільшенням напруги. *Залишковий струм* складається з:

- *фарадеєвського струму* I_{Φ} , який виникає за рахунок електророзряду домішок, присутніх у розчині;
- *ємнісного струму* I_{ϵ} , який зумовлений ємністю подвійного електричного шару на знов утвореній поверхні ртутної краплі (значення I_{ϵ} за величиною залишкового струму найчастіше значно перевищує I_{Φ}).

Залежність *граничного дифузійного струму* від концентрації речовини для ртутного краплинного електрода описується рівнянням Ільковича (1938 р.):

$$I_d = \sqrt{\frac{7}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt[3]{\frac{36\pi}{\rho^2}} \cdot n \cdot F \cdot C \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t}.$$

Коефіцієнт дифузії D є константою пропорційності і дорівнює кількості моль речовини, які дифундують через одиницю площі за одиницю часу, при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці.

Найчастіше рівняння Ільковича записується у формі, що враховує чисельні величини вхідних до нього констант, а також густину ртуті (13,534 кг/м³ при 25⁰С). Середня величина дифузійного струму за період існування ртутної краплі, отримана інтегруванням рівняння для миттєвого струму від часу існування краплі, має вигляд:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t} \cdot C = k \cdot C,$$

де, I_d – сила струму, А;

n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному відновленні іонів;

D – коефіцієнт дифузії іона, см²/с;

m – кількість ртуті, яка витікає з капіляра за одну секунду, мг/с;

t – період витікання, с;

C – концентрація іонів, які відновлюються, ммоль/л;

k – константа Ільковича ($k = 607 \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t}$).

Рівняння Ільковича виведене з наступними припущеннями:

1. Швидкість витікання ртуті залишається сталою протягом усього періоду існування краплі – це не зовсім справедливо, особливо в початковий період існування краплі;
2. Краплі ртуті мають сферичну форму – фотографії показують, що форма крапель відхиляється від строго сферичної; однак це припущення прийнятно для маленьких крапель;
3. Центр симетрії кожної краплі не змінює свого положення – у дійсності ж зі збільшенням краплі він поступово знижується;
4. Екрануюча дія нижнього зрізу крапельного електрода не приймається до уваги;
5. Концентрація речовин, що відновлюються, зменшується до нуля у поверхні електрода і залишається сталою в глибині розчину – зменшення об'ємної концентрації в результаті електродної реакції вважається незначною, що для малих електродів цілком припустимо;
6. Передбачається, що перемішування повністю відсутнє;
7. Застосовується теорія лінійної, а не сферичної дифузії.

Рівняння Ільковича найчастіше використовують для розрахунку кількості електронів, що беруть участь у процесі, тобто визначають механізм електродної реакції.

Якщо в розчині містяться декілька речовин, здатних відновлюватися на ртутному краплинному електроді, то на полярограмі з'являється декілька хвиль. Така крива називається *полярографічним спектром*.

Положення цих хвиль характеризується *потенціалами напівхвиль* $E_{1/2}$, що відповідають потенціалам при силі струму, яка дорівнює половині дифузійного струму I_d . Оскільки при сталості складу розчину, рН і температури величина $E_{1/2}$ визначається природою деполаризатора, то за знайденою величиною можна встановити, який іон міститься в досліджуваному розчині. Визначення величини $E_{1/2}$ є основою якісного полярографічного аналізу. Для якісного визначення декількох речовин у суміші необхідно, щоб їх потенціали напівхвиль розрізнялися не менше ніж на 0,2 В.

На відміну від потенціалу відновлення, потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ не залежить від концентрації електровідновлених іонів у розчині. За значенням граничного дифузійного струму I_d визначають концентрацію речовини в розчині, а за потенціалом напівхвилі $E_{1/2}$ – природу іона.

Полярографічний спектр суміші речовин, що містить певні катіони, знімають в діапазоні від 0 до -2,0 В, тому що в цьому інтервалі відбувається відновлення майже всіх катіонів. Для підвищення розподільної здатності полярографічного методу використовують різні способи обробки сигналу або варіюють складом фоновому електроліту таким чином, щоб змінити взаємне розташування потенціалів напівхвиль сусідніх речовин.

Майже всі катіони та велика кількість аніонів (NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ тощо) здатні відновлюватися на ртутному краплинному електроді. Полярографічно проводять якісний аналіз різних класів органічних речовин: альдегідів, кетонів, фенолів тощо.

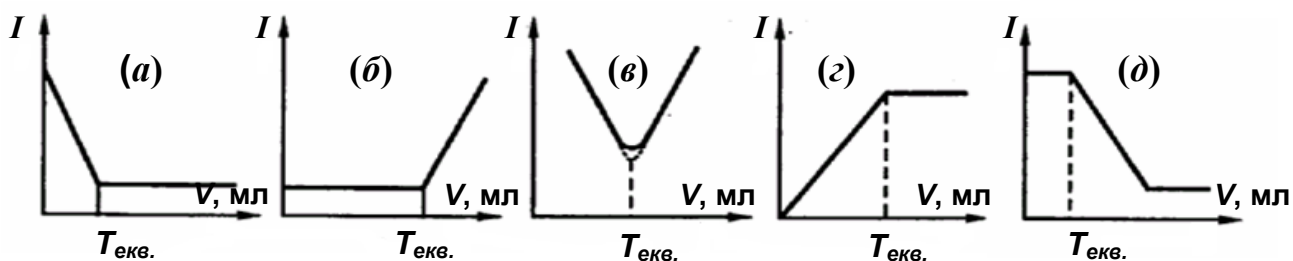
Полярграфічний аналіз проводять на спеціальних приладах – полярографах, основними вузлами яких є електролітична комірка (електролізер), блок живлення і блок реєстрації.

Електролітична комірка складається з посудини, наповненої досліджуванним розчином і двох електродів: робочого електрода – краплі ртуті, яка утворюється на кінці капіляра, заповненого ртуттю (поверхня робочого електрода постійно поновлюється) і електрода порівняння – ртуть на дні посудини, або зовнішній електрод порівняння (хлорсрібний, каломельний).

З ртутним краплинним електродом працюють в діапазоні потенціалів від +0,2 до -1,9 В. Як робочі електроди використовуються і тверді електроди (платиновий, графітовий тощо), що під час роботи обертаються з постійною швидкістю.

Амперометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування. Його проводять при потенціалі, що відповідає потенціалу напівхвилі речовини, яка бере участь в електродному процесі (при проведенні аналізу найчастіше потенціал індикаторного електрода встановлюють на 0,1-0,2 В більш від'ємним, ніж потенціал напівхвилі). Реєструють дифузійний струм, що проходить через електрохімічну комірку і будують графік залежності дифузійного струму від об'єму доданого титранту.

На відміну від полярографії, де досліджуваний іон повинен обов'язково приймати участь в електрохімічній реакції, в амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб в електродній реакції брав участь один з двох реагентів або продукт реакції. Форма кривих амперометричного титрування залежить від того, який з компонентів хімічної реакції полярграфічно активний:



- (а) – полярграфічно активна речовина;
- (б) – полярграфічно активний титрант;
- (в) – полярграфічно активні речовина, яку титрують, і титрант;
- (г) – полярграфічно активний продукт реакції;
- (д) – титрування з полярграфічним індикатором.

Амперометричне титрування проводять на полярографах. Як індикаторні електроди використовують ртутний крапельний (в інтервалі потенціалів від +0,2 до -1,86В) або твердий електрод (платиновий, графітовий), що обертається; електродами порівняння є шар ртуті на дні електрохімічної комірки або каломельний, хлорсрібний електроди.

Приклад 1. Визначте величину граничного дифузійного струму розчину, що містить цинк з концентрацією $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, якщо коефіцієнт дифузії іона цинку Zn^{2+} дорівнює $0,72 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а ртуть витікає з капіляра зі швидкістю 3 мг/с впродовж 4 с.

Розв'язання: Реакція відновлення цинку на ртутному краплинному електроді: $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn^0$. За рівнянням Ільковича:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t} \cdot C = 607 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} \cdot \sqrt[3]{3^2} \cdot \sqrt[6]{4} \cdot 3 = 25,61 \text{ мкА.}$$

Приклад 2. Граничний дифузійний струм на полярограмі 0,002 М розчину, що містить кадмій, дорівнює 8,10 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії Cd^{2+} -іона, якщо з ртутного краплинного електрода протягом 1 хв витікає 15 краплин ртуті, а маса 25 краплин ртуті дорівнює 100 мг.

Розв'язання: Реакція відновлення кадмію на ртутному краплинному електроді: $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd^0$.

Визначаємо швидкість витікання ртуті з капіляру ртутного краплинного електрода m та період витікання t :

$$m = \frac{100 \text{ мг} \cdot 15 \text{ краплин}}{25 \text{ краплин} \cdot 60 \text{ с}} = 1 \text{ мг/с}; \quad t = \frac{60 \text{ с}}{15 \text{ краплин}} = 4 \text{ с.}$$

Тоді, з рівняння Ільковича: $I_d = 607 \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t} \cdot C$,

$$D = \left(\frac{I_d}{607 \cdot n \cdot \sqrt[3]{m^2} \cdot \sqrt[6]{t} \cdot C} \right)^2 = \left(\frac{8,10}{607 \cdot 2 \cdot \sqrt[3]{1^2} \cdot \sqrt[6]{4} \cdot 2 \cdot 10^{-3}} \right)^2 = 7,01 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с.}$$

Приклад 3. Наважку сплаву, що містить мідь, масою 0,2 г розчинили в нітратній кислоті, перенесли в колбу об'ємом 50 см³ та довели об'єм водою до мітки. При полярографуванні 5 см³ одержаного розчину в 20 см³ фоновому електроліту одержали полярографічну хвилю висотою 37 мм. Визначте вміст (у %) міді у сплаві, якщо при полярографуванні стандартного розчину, що містить $3 \cdot 10^{-5}$ г міді в колбі об'ємом 25 см³, висота полярографічної хвилі дорівнює 30 мм.

Розв'язання: За методом порівняння розраховуємо вміст міді, що міститься в 25 см³ досліджуваного розчину: $\frac{C_x}{C_{cm}} = \frac{h_x}{h_{cm}}$.

Оскільки об'єми досліджуваного розчину та стандартного розчину однакові, то можна припустити, що $\frac{m_x}{m_{cm}} = \frac{h_x}{h_{cm}}$, тоді

$$m_x = \frac{h_x \cdot m_{cm}}{h_{cm}} = \frac{37 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{30} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Розрахована маса міститься в 5 см³ досліджуваного розчину, тоді в 50 см³ міститься: $m_x = \frac{3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{5} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$

Розраховуємо вміст міді (у %) у наважці сплаву:

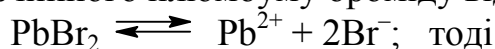
$$\omega(\text{Cu}) = \frac{3,7 \cdot 10^{-4} \cdot 100\%}{0,2} = 0,18\%.$$

Приклад 4. При полярографуванні 5 см³ насиченого амонійно-аміачного розчину плюмбуму броміду PbBr₂ одержали полярографічну хвилю висотою 26 мм. При полярографуванні в аналогічних умовах стандартного 0,01 М розчину PbBr₂ висота полярографічної хвилі дорівнювала 20 мм. Визначте добуток розчинності PbBr₂.

Розв'язання: За методом порівняння:

$$C_x = \frac{h_x \cdot C_{cm}}{h_{cm}} = \frac{26 \cdot 0,01}{20} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Дисоціація малорозчинного плюмбуму броміду відбувається за рівнянням:



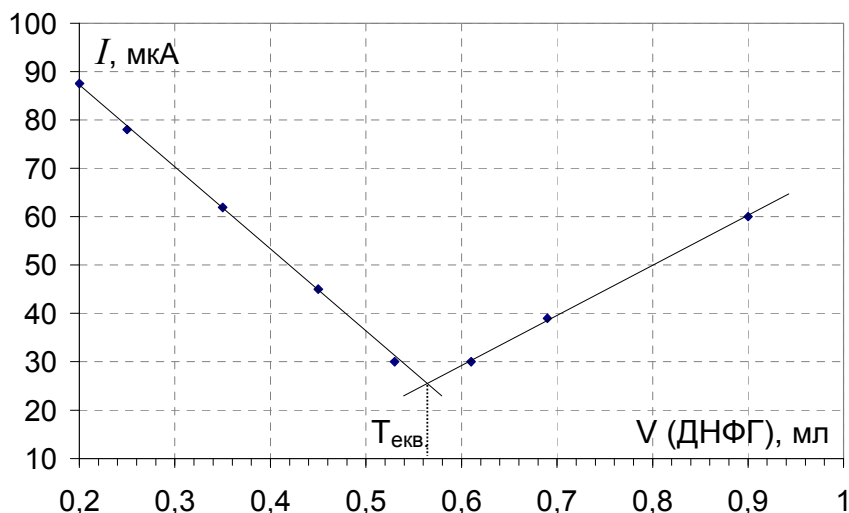
$$DР_{\text{PbBr}_2} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (1,3 \cdot 10^{-2})^3 = 8,8 \cdot 10^{-6}.$$

Приклад 5. При амперометричному титруванні ацетальдегіду 2,4-динітрофенілгідразином при потенціалі напівхвилі -1,4 В з використанням ртутного краплинного електроду одержали такі дані:

V (ДНФГ), мл	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,9
I, мкА	88	78	62	45	30	30	39	60

Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (у г) ацетальдегіду в полярографічній комірці, якщо титр 2,4-динітрофенілгідразину за ацетальдегідом дорівнює $T_{\text{ДНФГ/АА}} = 5,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Розв'язання: Будуємо криву амперометричного титрування та визначаємо точку еквівалентності:



За наведеною кривою титрування в точці еквівалентності об'єм розчину 2,4-динітрофенілгідразину дорівнює 0,56 мл, тоді вміст ацетальдегіду:

$$m = V_{\text{ДНФГ}} \cdot T_{\text{ДНФГ/АА}} = 0,56 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

Тестові завдання для контролю знань

1. Визначте методи, які відбуваються з перебігом електрохімічної реакції на електродах електролітичної комірки під дією струму це:
 - a) високочастотна кондуктометрія;
 - b) потенціометрія;
 - c) вольтамперометрія.
2. Полярizaційна крива описує залежність:
 - a) електрорушійної сили електрохімічного ланцюга від активності досліджуваного іона;
 - b) електропровідності розчину електроліту від його концентрації;
 - c) сили струму від прикладеної напруги;
 - d) сили струму від часу проведення електролізу.
3. Залежність граничного дифузійного струму від концентрації речовини для ртутного краплинного електроду описується:
 - a) рівнянням Нернста;
 - b) рівнянням Ільковича;
 - c) законом Фарадея.
4. Потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ речовини, яка приймає участь в електродному процесі, визначають методом:
 - a) кондуктометричного титрування;
 - b) амперометричного титрування;
 - c) потенціометричного титрування;
 - d) кулонометричного титрування.
5. Робочим поляризуємим електродом електролітичної комірки в полярографічному методі є:
 - a) хлорсрібний електрод;
 - b) каломельний електрод;
 - c) ртутний краплинний електрод;
 - d) платиновий електрод.
6. При проведенні якісного полярографічного аналізу за величиною потенціалу напівхвилі $E_{1/2}$ визначають:
 - a) концентрацію досліджуваною речовини у розчині;
 - b) активність іонів досліджуваної речовини;
 - c) встановлюють іони, що містяться в досліджуваному розчині;
 - d) висоту полярографічної хвилі.
7. Амперометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за зміною:
 - a) електрорушійної сили потенціометричної комірки в процесі титрування;
 - b) дифузійного струму в процесі титрування;
 - c) електропровідності розчину електроліту в процесі титрування.

Запитання, задачі, вправи

1. Як за вольтамперометричною кривою можна розрахувати потенціал напівхвилі $E_{1/2}$?
2. Що називається залишковим струмом і від яких факторів залежить його величина?
3. Чому при проведенні вольтамперометричного аналізу сила струму досягає граничного значення? Наведіть фактори, від яких залежить величина граничного дифузійного струму.
4. Схематично зобразіть та поясніть принцип роботи ртутного краплинного електроду. Які інші електроди можуть використовуватися при проведенні вольтамперометричного аналізу?
5. Від чого залежить форма амперометричних кривих? Наведіть приклади.
6. Визначте величину граничного дифузійного струму розчину, що містить цинк з концентрацією $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, якщо коефіцієнт дифузії іона цинку Zn^{2+} дорівнює $0,72 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s , а ртуть витікає з капіляра зі швидкістю 3 мг/с впродовж 4 с.
7. Ртутний краплинний електрод застосовували для відновлення органічної сполуки. Коефіцієнт дифузії цієї сполуки, якщо з ртутного краплинного електроду протягом 38 с витікає 10 краплин ртуті, дорівнює $5,4 \cdot 10^{-4}$ cm^2/s . Маса ртуті, що витікає за 50 с дорівнює 100 мг. Для $5,3 \cdot 10^{-4}$ М розчину цієї сполуки дифузійний струм складає 7,3 мкА. Розрахуйте число електронів n , які беруть участь в реакції.
8. Органічна сполука відновлюється в двоелектронному процесі на краплинному електроді. Кількість ртуті, яка витікає з капіляра, дорівнює 1,89 мг/с, а період витікання становить 2,12 с. Для розчину з концентрацією $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л дифузійний струм дорівнює 9,6 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії цієї сполуки.
9. Ртутний краплинний електрод застосовували для дослідження відновлення органічної сполуки в триелектронному процесі. Кількість ртуті, яка витікає з капіляра, дорівнює 4,24 мг/с, а період витікання становить 5,84 с. Для розчину з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л дифузійний струм дорівнює 7,96 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії цієї сполуки.
10. Коефіцієнт дифузії Pb^{2+} -іона, якщо з ртутного краплинного електроду протягом 102 с витікає 25 краплин ртуті, дорівнює $0,98 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . Маса 100 краплин ртуті дорівнює 215 мг. Визначте величину граничного дифузійного струму розчину, що містить $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл Pb^{2+} іони.
11. Коефіцієнт дифузії Cu^{2+} -іона, якщо з ртутного краплинного електроду протягом 1 хв 40 с витікає 25 краплин ртуті, дорівнює $1,98 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s . Маса 100 краплин ртуті дорівнює 300 мг. Визначте величину граничного дифузійного струму 0,002 н. розчину, що містить Cu^{2+} -іони.

12. Коефіцієнт дифузії Zn^{2+} -іона, якщо з ртутного краплинного електрода протягом 112,5 с витікає 25 краплин ртуті, дорівнює $1,98 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Маса 100 краплин ртуті дорівнює 310 мг. Визначте величину граничного дифузійного струму 0,0003 М розчину, що містить іони Цинку.
13. При роботі зі ртутним краплинним електродом для 0,001 М розчину, що містить Pb^{2+} -іони, дифузійний струм дорівнює 8,76 мкА. Кількість ртуті, яка витікає з капіляра, дорівнює 4,24 мг/с, а період витікання становить 5,84 с. Для розчину Pb^{2+} невідомої концентрації спостерігали струм 16,31 мкА для нового капіляра. Було встановлено, що для цього капіляру маса ртуті, яка витікає за 120 с, дорівнює 196 мг, а час життя 10 краплин ртуті дорівнює 45 с. Розрахуйте невідому концентрацію Pb^{2+} -іонів.
14. Після відповідної обробки наважки біологічної речовини масою 20,0 мг одержали 20,0 см^3 лужного розчину, який містить білірубін ($M(C_{33}H_{36}O_6N_4) = 584,67 \text{ г/моль}$). Дифузійний струм катодного відновлення одержаного розчину білірубіну дорівнює $I_{d1} = 0,40 \text{ мкА}$. Визначте вміст (у мг/л) білірубіну в наважці, якщо після додавання 5,0 см^3 стандартного розчину білірубіну з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, дифузійний струм збільшився до $I_{d2} = 0,93 \text{ мкА}$.
15. В 0,1 М розчині KCl (pH=7) потенціали напівхвилі $E_{1/2}$ D-рибофлавіну $C_{17}H_{20}N_4O_6$, тіаміну $C_{12}H_{17}N_4OSCl \cdot HCl$ та нікотинової кислоти C_5H_4NCOOH відповідно дорівнюють: $-0,35$; $-1,25$; $-1,17 \text{ В}$. При полярографічному визначенні сили дифузійного струму I_d стандартних розчинів при відповідних потенціалах ($-0,6$; $-1,5$; $-1,8 \text{ В}$) одержали такі дані:

$C_{\text{речовини}}, \text{ моль/л}$		$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
D-рибофлавін	$I_{d(1)}, \text{ мкА}$	2,40	3,60	4,80	6,00
Тіамін	$I_{d(2)}, \text{ мкА}$	3,60	5,40	7,20	9,00
Нікотинова кислота	$I_{d(3)}, \text{ мкА}$	2,20	3,30	4,40	5,50

Побудувати калібрувальний графік та визначити вміст (у мг/мл) D-рибофлавіну, тіаміну та нікотинової кислоти в досліджуваному розчині, якщо дифузійні струми речовин відповідно дорівнюють: $I_{dx(1)} = 5,20$; $I_{dx(2)} = 3,80$; $I_{dx(3)} = 4,80 \text{ мкА}$.

16. При вольтамперометричному визначенні $InCl_3$ в 1 М розчині KCl одержали такі дані:

$-E, \text{ мВ}$	0,645	0,695	0,720	0,745	0,770	0,795	0,820	0,870	0,920
$I, \text{ мкА}$	0,30	0,30	0,46	1,14	2,35	2,89	3,00	3,00	3,00

За наведеними даними, використавши залежність $\ln \frac{I_d - I}{I} - E$, визначте потенціал напівхвилі та кількість електронів, що приймають участь в катодному процесі.

17. При амперометричному титруванні 10,0 см³ досліджуваного розчину, що містить іони Zn²⁺, розчином K₄Fe(CN)₆ з титром $T_{K_4Fe(CN)_6/Zn} = 0,00244$ одержали такі дані:

V(K ₄ Fe(CN) ₆), мл	0,00	0,20	0,40	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
I _d , мкА	30,0	30,0	31,0	32,0	32,0	60,0	137,0	220,0	300,0

Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (мг/л) цинку в досліджуваному розчині.

18. В комірку для амперометричного титрування помістили 50,0 см³ розчину, що містить Cu²⁺-іони та Ca²⁺-іони, та титрували його 0,01 М розчином ЕДТА при E = -0,25 В в амонійному буферному середовищі (за таких умов відбувається відновлення тільки аміачного комплексу купруму (II)). Після досягнення точки еквівалентності змінили потенціал системи до E = 0,00 В і продовжили титрування, вимірюючи дифузійний струм ЕДТА. Одержали такі дані:

V(ЕДТА), мл (E = -0,25В)	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	—
I _d , мкА	23,5	17,7	11,7	5,75	0,50	0,50	0,50	—
V(ЕДТА), мл (E = 0,00В)	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50
I _d , мкА	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-2,00	-4,50	-6,75	-9,25

Побудувати криві амперометричного титрування та визначити вміст (у мг/л) купруму та кальцію в досліджуваному розчині.

19. Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (мг/мл) нікелю в досліджуваному розчині, якщо при титруванні 20,0 см³ цього розчину спиртовим розчином диметилгліокиму (ДМГО) при E = -1,76 В одержали такі дані ($T_{DMGO/Ni} = 0,00203$):

V(ДМГО), мл	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
I _d , мкА	160	115	65	46	65	85	104	122	140

20. Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (у мг/л) плюмбуму в досліджуваному розчині, якщо при титруванні 10,0 см³ цього розчину розчином натрію сульфату при E = 1,0 В одержали такі дані ($T_{Na_2SO_4/Pb} = 0,00640$):

V(Na ₂ SO ₄), мл	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
I _d , мкА	105	72	40	30	30	29

21. При визначенні вмісту кадмію, наважку сплаву масою 3,746 г розчинили в суміші кислот і розбавили в колбі об'ємом 250 см³. Аліквоту 20,0 см³ досліджуваного розчину помістили в електролізер і визначили висоту полярографічної хвилі, яка становила h₁=18,5 мм. Після додавання в електролізер 5,0 см³ стандартного 0,030 М розчину CdSO₄ одержали висоту полярографічної хвилі h₂=23,5 мм. Визначте вміст (у %) кадмію в сплаві, якщо за таких умов визначення іони інших компонентів сплаву не заважають визначенню кадмію.

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ

Теоретичні основи хроматографічних методів аналізу, їх класифікація: газова, паперова, осадова, іонообмінна, гель-проникна хроматографія. Використання в аналізі хімічних сполук та лікарських речовин, переваги та недоліки зазначених методів.

Способи хроматографічного розділення: колонкова, тонкошарова, паперова хроматографія, гель-хроматографія, іоннообмінна хроматографія. Основи адсорбційної хроматографії, умови та можливості методу, застосування в аналізі. Кінетична теорія розподільної хроматографії, розрахунок теоретичних тарілок. Особливості апаратурного оформлення та детектування у методі високоефективної рідинної хроматографії, можливості методу, застосування в аналізі. Основи іонообмінної хроматографії, іонообмінна рівновага та константа іонного обміну. Іоніти, їх класифікація та властивості. Застосування іонообмінної хроматографії у кількісному аналізі. Газова хроматографія. Апаратура, детекторні системи, методи кількісної інтерпретації хроматограм.

Хроматографія (грец. *chroma* – колір; *grapho* – пишу) – фізико-хімічний метод розділення та аналізу сумішей, в яких компоненти зразка розподіляються між двома фазами, одна з яких є *нерухомою* (стаціонарною), а інша – *рухомою* (елюент), що протікає через нерухому.

Хроматографічний аналіз є критерієм однорідності речовини: якщо аналізовану речовину не можна розділити будь-яким хроматографічним способом, то її вважають однорідною (без домішок).

Принциповою відмінністю хроматографічних методів від інших фізико-хімічних методів аналізу є можливість розділення близьких за властивостями речовин, в результаті розділення аналізовані суміші можна ідентифікувати (встановити природу) і кількісно визначати (масу, концентрацію) будь-якими хімічними, фізичними та фізико-хімічними методами.

За механізмом, що лежить в основі рівноважного розподілу між рухомою (елюентом) і нерухомою фазами, хроматографію поділяють на види:

- *адсорбційна хроматографія* – заснована на відмінності сорбції речовин, що розділяються, адсорбентом (тверде тіло з розвиненою поверхнею);
- *розподільна хроматографія* – заснована на різній розчинності компонентів суміші в нерухомій фазі (висококипляча рідина нанесена на твердий макропористий носій) і елюенті (слід враховувати, що при розподільному механізмі розділення на переміщення зон компонентів частковий вплив надає і адсорбційна взаємодія аналізованих компонентів з твердим сорбентом). Для хроматографування необхідна наявність двох фаз: *нерухомої* (полярні розчинники: вода, метиловий спирт) і *рухомої* (менш полярні рідини, що не змішуються з водою, – хлороформ та ін.), а також *твердого носія* (папір, силікагель, алюмінію оксид).
- *іонообмінна хроматографія* – заснована на зворотному (стехіометричному) обміні іонів, які містяться в досліджуваному розчині, на іони, що входять до складу іонітів (іонообмінних смол). В залежності від здатності іонітів обмінювати катіони або аніони їх відповідно поділяють на *катіоніти* та *аніоніти*. Існують іоніти, що мають амфотерні властивості і здатні обмінювати і катіони, і аніони. Іоніти – органічні високо-

молекулярні сполуки, які обмежено набухають у водних розчинах електролітів, або в полярних розчинниках, і містять іоногенні групи. Від ступеня дисоціації іоногенних груп залежить ступінь кислотності або основності іоніту. У відповідності з цим розрізняють такі групи іонітів:

- *сильнокислотні катіоніти*, що містять сильнодисоціюючі кислотні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{PO}(\text{OH})_2$);
- *слабокислотні катіоніти*, що містять слабкодисоціюючі кислотні групи ($-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; сульфгідрильні $-\text{SH}$ та арсонові $-\text{As}(\text{OH})_2$);
- *високоосновні аніоніти*, що містять четвертинні амонієві групи $-\text{N}^+\text{R}_3$ - або піридинові групи;
- *слабоосновні аніоніти*, що містять первинні, вторинні, третинні аміногрупи ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$).

Процес іонного обміну можна представити наступними рівняннями:



де, RH і ROH – робочі форми катіоніту і аніоніту, відповідно;

RKt і RAn – сольові форми катіона і аніона, відповідно;

Іонна реакція між кислотними групами катіонітів і досліджуваними речовинами, що містяться в розчині, може бути зображена у наступному вигляді: $\text{RSO}_3^-\text{H}^+ + \text{Me}^+\text{A}^- \rightleftharpoons \text{RSO}_3^-\text{Me}^+ + \text{H}^+\text{A}^-$.

Схема іонної реакції між функціональними групами аніонітів і досліджуваними комплексами: $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^- + \text{Me}^+\text{A}^- \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+\text{A}^- + \text{Me}^+\text{Cl}^-$.

Відсоток поглинання іона за даними спектрофотометрії визначають за формулою: $a = \frac{D_B - D_P}{D_B} \cdot 100$, де, D_B , D_P – оптична густина, відповідно,

вихідного і рівноважного розчинів.

Коефіцієнт розподілу досліджуваного іона між іонітом і розчином визначають за співвідношенням: $K_d = \frac{a}{100 - a} \cdot \frac{V}{g}$,

де, a – кількість іона, що поглинається в рівноважному стані, %;

V – об'єм розчину, мл; g – маса іоніту, г.

- *ексклюзивна (молекулярно-ситова) хроматографія* заснована на різній проникності молекул компонентів у нерухому фазу (високопористий неіоногенний гель). Її поділяють на:
 - *гель-проникну* (ГПХ) для гелю (елюент – неводний розчинник);
 - *гель-фільтрацію* (елюент – вода).
- *осадова хроматографія* – заснована на різній здатності компонентів, що розділяються, випадати в осад на твердій нерухомій фазі. Як *сорбент* (носії) використовують високодисперсні речовини, індиферентні до осаджувача і розчину, який хроматографується (алюмінію оксид, силікагель, крохмаль, папір та ін.). *Осаджувачами* є речовини, які здатні реагувати з досліджуваним розчином з утворенням осадів різної

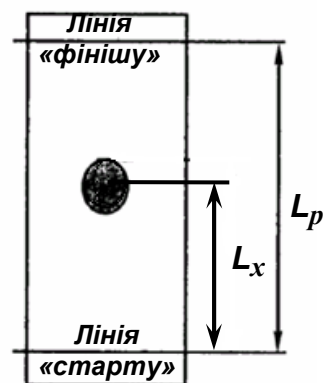
розчинності. Хроматографування проводиться в колонках, у тонкому шарі сорбенту і на папері.

Залежно від агрегатного стану рухомої фази (елюента) розрізняють:

- *рідинну хроматографію* – залежно від агрегатного стану нерухомої фази поділяють на:
 - *рідинно-адсорбційну (або твердо-рідинну)* – тонкошарова і паперова;
 - *рідинно-рідинну* – розподільна.
- *газову хроматографію* – залежно від агрегатного стану нерухомої фази поділяють на:
 - *газо-адсорбційна (нерухома фаза – твердий адсорбент)*;
 - *газорідинна (нерухома фаза – рідина)* – розподільна.

За технікою виконання аналізу (за геометрією хроматографічної системи) розрізняють:

- *колонкову хроматографію* – сорбентом заповнюють спеціальні трубки – колонки, а рухома фаза рухається всередині колонки завдяки перепаду тиску. Різновидом колонкової хроматографії є *капілярна*, в якій тонкий шар сорбенту наноситься на внутрішні стінки капілярної трубки;
- *площинну (планарну) хроматографію* – переміщення рухомої фази відбувається завдяки капілярним силам. Її поділяють на:
 - *тонкошарову* – тонкий шар гранульованого сорбенту або пориста плівка наноситься на скляну або металеву пластинки. Розрізняють тонкошарову хроматографію із закріпленим шаром сорбенту (сорбент – силікагель або Al_2O_3 – закріплюється на пластинці за допомогою фіксатора) і з незакріпленим шаром;
 - *паперову* (висхідну, низхідну і кругову) – заснована на різній здатності речовин розподілятися між двома рідинами, що не змішуються. При обробці паперу рухомих розчинників нанесені на папір речовини переходять у рухому фазу і рухаючись з різними швидкостями по капілярах паперу розділяються, утворюючи хроматограму. Здатність речовини до пересування на папері характеризується величиною R_f , яка показує відношення швидкості руху речовини до швидкості руху розчинника: $R_f = \frac{L_x}{L_p}$.



Газову хроматографію застосовують для розділення газів, визначення домішок шкідливих речовин у повітрі, воді, ґрунті, промислових продуктах; визначення складу продуктів органічного та нафтохімічного синтезу, вихлопних газів, лікарських препаратів, а також у криміналістиці тощо.

Рідинну хроматографію застосовують для аналізу, розділення та очищення синтетичних полімерів, лікарських препаратів, детергентів, білків, гормонів та інших біологічно активних речовин.

Тонкошарову (ТШХ) і паперову хроматографію застосовують для аналізу жирів, вуглеводів, білків та інших природних речовин і неорганічних сполук.

Приклад 1. На хроматографічній пластинці сполука А пройшла відстань $L_x = 8,6$ см від лінії старту, а розчинник за цей час пройшов – $L_p = 17,8$ см. Визначити R_f сполуки А.

Розв'язання: Величину R_f сполуки А визначаємо за формулою:

$$R_f = \frac{L_x}{L_p} = \frac{8,6}{17,8} = 0,48.$$

Приклад 2. Для стандартних розчинів А та В одержали значення R_f відповідно: 0,56 та 0,34. При проведенні хроматографічних визначень досліджуваного розчину за тих самих умов на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,7 та 4,3 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,6 см. Визначити, чи присутні у досліджуваному розчині речовини А і В.

Розв'язання: Розраховуємо величини R_f для речовин у досліджуваному розчині:

$$R_{f(1)} = \frac{L_x}{L_p} = \frac{5,7}{12,6} = 0,45; \quad R_{f(2)} = \frac{L_x}{L_p} = \frac{4,3}{12,6} = 0,34.$$

За розрахунками можна визначити, що у досліджуваному розчині міститься речовина В.

Приклад 3. Визначити масову частку (%) компонентів газової суміші за наведеними даними:

Речовина	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S_i, \text{мм}^2$	175	203	182	35
k_i	0,68	0,68	0,69	0,85

Розв'язання: Розрахунки проводимо за методом внутрішньої нормалізації, відповідно до якого: $\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$, де, ω_i – масова частка i -го компонента в суміші, %;

S_i – площа піка i -го компонента; k_i – поправочний коефіцієнт, обумовлений чутливістю детектора до i -го компонента.

Визначаємо наведену сумарну площу піків:

$$\sum S_i \cdot k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Звідси масова частка (%) пропану дорівнює

$$\omega_{\text{пропану}} = \frac{175 \cdot 0,68}{412,4} \cdot 100\% = 28,86.$$

Аналогічно знаходимо масові частки ω (%) інших компонентів суміші:

$$\omega_{\text{бутану}} = \frac{203 \cdot 0,68}{412,4} \cdot 100\% = 33,47;$$

$$\omega_{\text{пентану}} = \frac{182 \cdot 0,69}{412,4} \cdot 100\% = 30,45;$$

$$\omega_{\text{циклогексану}} = \frac{35 \cdot 0,85}{412,4} \cdot 100\% = 7,22.$$

Приклад 4. Після нітрування толуолу реакційну масу 12,7500 г проаналізували методом газорідинної хроматографії, використавши як внутрішній стандарт етилбензол масою 1,2530 г. Визначити (%) толуолу, який не прореагував, за наступними експериментальними даними:

Речовина	Толуол	Етилбензол
$S, \text{мм}^2$	307	352
k_i	1,01	1,02

Розв'язання: Розрахунки проводять за методом внутрішнього стандарту, використовуючи формулу: $\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{S_{cm} \cdot k_{cm}} \cdot R \cdot 100\%$, де, S_{cm} – площа піка речовини, введеної як внутрішній стандарт; k_{cm} – поправочний коефіцієнт; R – відношення маси внутрішнього стандарту до маси аналізованої проби.

$$\text{Тоді, } \omega_i = \frac{307 \cdot 1,01}{352 \cdot 1,02} \cdot \frac{1,2530}{12,75} \cdot 100\% = 8,49\%.$$

Приклад 5. Для визначення динамічної обмінної ємності катіоніту крізь колонку, яка містить 5 г катіоніту, пропустили 500 мл 0,05 н. розчину, що містить кальцій. При визначенні кальцію в порціях елюату об'ємом 50 мл одержали наступні концентрації: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 та 0,050. Визначте динамічну обмінну ємність катіоніту за кальцієм.

Розв'язання: Визначаємо число міліграм-еквівалентів кальцію, які поглинено в кожній порції елюата:

- I. $\frac{(0,050 - 0,003) \cdot 50}{1000} = 0,00235 \text{ г-екв} = 2,35 \text{ мг-екв};$
- II. $\frac{(0,050 - 0,008) \cdot 50}{1000} = 0,0021 \text{ г-екв} = 2,1 \text{ мг-екв};$
- III. $\frac{(0,050 - 0,015) \cdot 50}{1000} = 0,00175 \text{ г-екв} = 1,75 \text{ мг-екв};$
- IV. $\frac{(0,050 - 0,025) \cdot 50}{1000} = 0,00125 \text{ г-екв} = 1,25 \text{ мг-екв};$
- V. $\frac{(0,050 - 0,040) \cdot 50}{1000} = 0,0005 \text{ г-екв} = 0,5 \text{ мг-екв};$
- VI. $\frac{(0,050 - 0,050) \cdot 50}{1000} = 0 \text{ мг-екв}.$

Всього поглинено кальцію: $2,35 + 2,1 + 1,75 + 1,25 + 0,5 = 7,95 \text{ мг-екв}.$

Розраховуємо динамічну обмінну ємність катіоніту:

$$K = \frac{7,95}{5} = 1,59 \text{ мг-екв/г.}$$

Тестові завдання для контролю знань

1. Хроматографія має ряд механізмів розділення речовин та технік виконання аналізу. Механізмом розділення є:
 - a) колонковий;
 - b) адсорбційний;
 - c) капілярний;
 - d) паперовий;
 - e) тонкошаровий.
2. Хроматографія має ряд механізмів розділення речовин та технік виконання аналізу. Технікою проведення є:
 - a) іонообмінна;
 - b) колонкова;
 - c) розподільна;
 - d) осадова;
 - e) рідинна.
3. В чому полягає сутність методу іонообмінної хроматографії?
 - a) рівноважне зв'язування макромолекули з малою молекулою, до якої вона має високу специфічність;
 - b) встановлення рівноважної адсорбції між іонами;
 - c) обмін іонів, які містяться у розчині з іонами іонообмінної смоли;
 - d) рівноважне розділення іонів між двома газовими фазами;
 - e) встановлення адсорбційної рівноваги між нерухомою рідинною та рухомою твердою фазами.
4. Який носій використовується у методі тонкошарової хроматографії?
 - a) шар сорбенту, нанесений на пластину;
 - b) гранули катіонів чи аніонів;
 - c) тонкий шар рідини на гранулах;
 - d) гідрофільний носій – папір;
 - e) активоване вугілля.
5. Які іони має утримувати адсорбент для ідентифікації речовини методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням пластинки «Silufol», вкритої адсорбентом?
 - a) ті, що утворюють з адсорбентом важкорозчинні сполуки;
 - b) ті, що утворюють з адсорбентом легкорозчинні сполуки;
 - c) розчинника;
 - d) води;
 - e) досліджуваного розчину.
6. Катіоніти – це смоли, на яких відбувається процес:
 - a) обміну катіонами;
 - b) обміну аніонами;
 - c) окиснення;
 - d) відновлення;
 - e) обміну гідроксильних груп.

7. При хроматографуванні розчину фенобарбіталу було одержано відстань від лінії старту до центру плями 5,1 см, а до лінії фронту розчинника – 10 см. Чому дорівнює величина R_f ?
- a) 10;
 - b) 0,051;
 - c) 5,1;
 - d) 1,96;
 - e) 0,51.

Запитання, задачі, вправи

1. За рахунок яких процесів відбувається розділення речовин у хроматографії? Яка функція нерухомої і рухомої фаз в колонці? Який фізичний зміст коефіцієнту розподілу і від яких факторів він залежить?
2. Які вимоги висуваються до адсорбентів і розчинників? Назвіть найпоширеніші розчинники та адсорбенти для рідинно-адсорбційної хроматографії.
3. В чому сутність методів кількісного аналізу: а) внутрішньої нормалізації (нормування); б) внутрішнього стандарту?
4. В чому полягає сутність розподільної хроматографії на папері? Дайте визначення R_f .
5. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за: а) типом взаємодії; б) агрегатним станом фаз; в) технікою виконання.
6. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,8 см та 2,9 см, відповідно. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,6 см. Визначте R_f для кожної сполуки.
7. При хроматографуванні розчинів фруктози та сахарози на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,0 см та 3,6 см, відповідно. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 10 см. Визначте R_f для кожної сполуки.
8. Для стандартних розчинів А, Б, В та Г одержали значення R_f відповідно: 0,31; 0,25; 0,45 та 0,54. При проведенні хроматографічних визначень умов досліджуваного розчину за тих самих на пластинці одержали чотири плями на відстані: 3,6 см; 4,5 см; 6,3 та 8,1 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 18 см. Визначте речовини, які присутні у досліджуваному розчині.
9. Для стандартних розчинів, що містять кофеїн та бутадіон, одержали значення R_f відповідно: 0,70 та 0,61. При проведенні хроматографічних визначень досліджуваного розчину за тих самих умов на пластинці одержали пляму на відстані 8,4 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12 см. Визначте речовину, яка присутня у досліджуваному розчині.
10. Для стандартних розчинів, що містять кофеїн та фенобарбітал, одержали значення R_f відповідно: 0,70 та 0,51. При проведенні хроматографічних визначень досліджуваного розчину за тих самих умов на пластинці

одержали пляму на відстані 6,4 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,5 см. Визначте речовину, яка присутня у досліджуваному розчині.

11. Коефіцієнти рухомості малонової, янтарної, глутарової, адипінової та яблучної кислот відповідно дорівнюють: 0,23; 0,30; 0,34; 0,40 та 0,19. Яка пара кислот буде розділятися найбільш повно? Які пари кислот неможливо розділити повністю? Довжина проходження рухомої фази становить 10 см.
12. Визначте вміст (у %) бензолу, нафталіну, фенантрена і антрацену у суміші за наведеними даними:

Речовина	Бензол	Нафталін	Фенантрен	Антрацен
$S, \text{мм}^2$	55	60	94	80
k_i	0,45	0,62	0,73	0,88

13. Визначте вміст (у %) гексану, гептану, октану і нонану у суміші за наведеними даними:

Речовина	Гексан	Гептан	Октан	Нонан
$S, \text{мм}^2$	40	55	70	45
k_i	0,70	0,72	0,75	0,80

14. Для визначення динамічної обмінної ємності через колонку, яка містить 5,0 г катіоніту, пропустили 120 см³ 0,1 М розчину NaCl. Фільтрат збирали порціями по 10 см³ і титрували кожену 0,1 М розчином NaOH. На титрування відповідно витрачено: 2,0; 7,5; 7,6; 7,5; 7,4; 7,5; 7,7; 7,6; 7,6; 6,0; 2,5 і 0,5 см³ титранту. Визначте динамічну обмінну ємність катіоніту.
15. Наважку калій хлориду масою 0,3174 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь колонку з катіонітом у H⁺-формі. На титрування елюату витрачено 12,3 см³ 0,2038 М розчину NaOH. Визначте вміст (у %) калій хлориду у розчині.
16. Наважку натрій нітрату масою 0,4019 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь колонку з аніонітом у OH⁻-формі. На титрування елюату витрачено 19,7 см³ 0,1064 М розчину HCl. Визначте вміст (у %) натрій нітрату у розчині.
17. Наважку кальцій хлориду масою 0,5020 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь колонку з аніонітом у OH⁻-формі. На титрування елюату витрачено 9,8 см³ 1,0215 М розчину HCl. Визначте вміст (у %) кальцій хлориду у розчині.
18. Наважку натрій броміду масою 0,4736 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь колонку з аніонітом у OH⁻-формі. На титрування елюату витрачено 24,3 см³ 0,1012 М розчину HCl. Визначте вміст (у %) натрій броміду у розчині.
19. Для визначення повної статичної обмінної ємності сильнокислотного катіоніту КУ-2 в H⁺-формі, 1,0005 г цього катіоніту занурили у 50 см³ 0,1 М розчину NaOH. На титрування аліквоти 10 см³ цього розчину,

відібраної після добового контакту фаз, витратили 5 см^3 $0,1 \text{ M}$ розчину HCl . Визначте повну статичну обмінну ємність катіоніту.

20. Наважку харчової солі масою $1,0000 \text{ г}$ розчинили у 50 см^3 води, аліквоту 5 см^3 цього розчину пропустили через колонку з аніонітом у OH^- -формі, промили колонку водою і зібрали фільтрат у конічну колбу. На титрування фільтрату витрачено $13,0 \text{ см}^3$ $0,10 \text{ M}$ розчину HCl . Чому дорівнює вміст (у %) NaCl у продукті?

ПЕРЕЛІК ОСНОВНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учебник. М.: Дрохва, 2002.
2. Аналитическая химия. Аналитика: Учебник: в 2кн. / Ю.Я. Харитонов. М.: Высш. школа, 2003.
3. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. – М.:Химия, 1972. – 456 с.
4. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 т. Т. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
5. Аналітична хімія / За заг. ред. проф. *В.В.Болотова*. Навчальний посібник. – Х.: Основа, Вид-во НФАУ 2000. – 432 с.
6. *Скуг А., Уэст Д.* Основы аналитической химии, т.1-2. Пер. с англ. М.:Мир, 1987. – 674 с.
7. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия: В 2 т. – М.: Химия, 1990. – 846 с.
8. *Харитонов Ю.А.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш.шк., 2001. – 559с.
9. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 596 с.
10. *Алесковский В.Б. и др.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. – М.: Химия, 1971. – 424 с.
11. *Крешков А.П., Ярославцев А.А.* Курс аналитической химии. – М.: Высш.шк., 1987. – 450 с.
12. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: Учеб. пособие для вузов/ В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высш. школа, 2002 - 412 с.
13. Задачн. по аналитической химии/ Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов. Н.В. Базалей и др.; Под ред. Н.Ф. Клещева. - М.: Химия, 1993. - 224 с.
14. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986. - 160 с.
15. Сборник вопросов и задач по аналитической химии/ Под ред. В.П. Васильева. Учеб. пособие для вузов - М.: Высш. школа, 1976. - 216 с.
16. Лур'є Ю.Ю. Довідник по аналітичній хімії. М.: Хімія, 1989. 448 с.

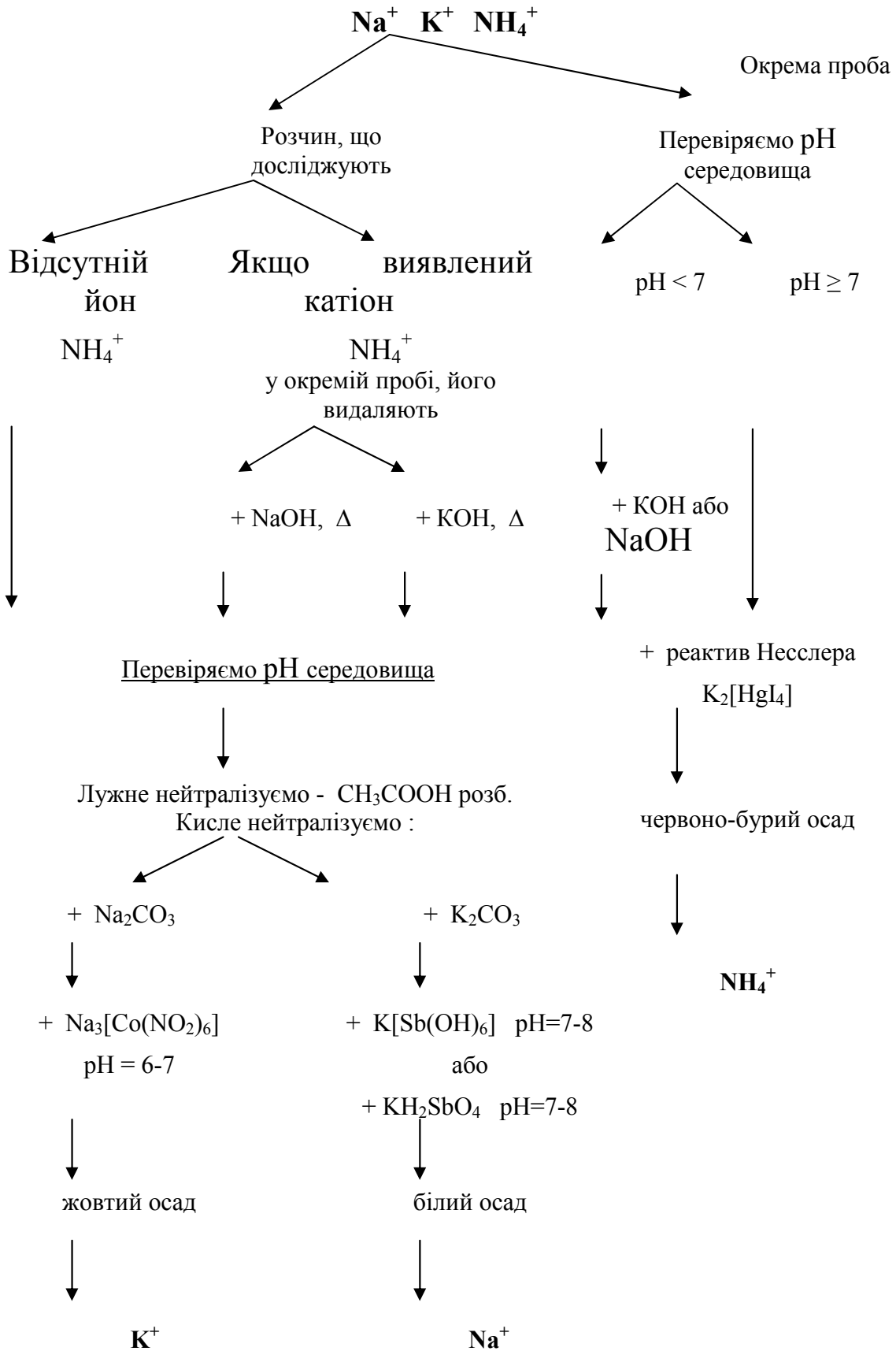
ПЕРЕЛІК ДОДАТКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Общие вопросы. Методы разделения. Серия "Классический университетский учебник". Кн.1. М.: Высшая школа, 2004. – 360 с.
2. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Методы химического анализа. Серия "Классический университетский учебник". Кн.2. М.: Высшая школа, 2004. – 504 с.
3. *Москвин Л.Н., Царицына Л.Г.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. -Л.: Химия, 1991. – 256 с.
4. *Карпов Ю.А., Савостин А.П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином, 2003. – 243 с.
5. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракционное концентрирование. – М.: Химия, 1971. – 272 с.
6. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитренко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование из растворов. –М.: Наука, 2007. – 320 с.
7. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы. – М.: Химия, 1978.
8. *Лебухов В.И., Окара А.И., Павлюченкова Л.П.* Физико-химические свойства и методы контроля качества потребительских товаров. – Хабаровск, 1999, 251 с.

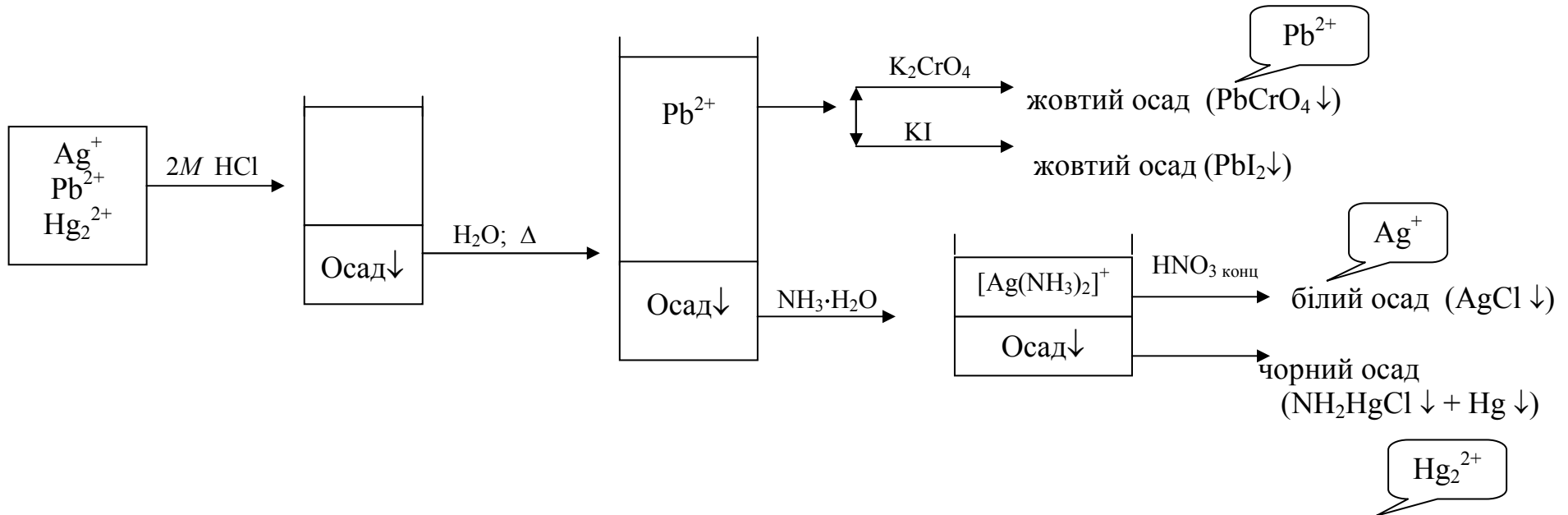
ДОДАТОК 1

Схема 1

Схема систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи



Систематичний аналіз катіонів II аналітичної групи.



Систематичний аналіз катіонів III аналітичної групи.

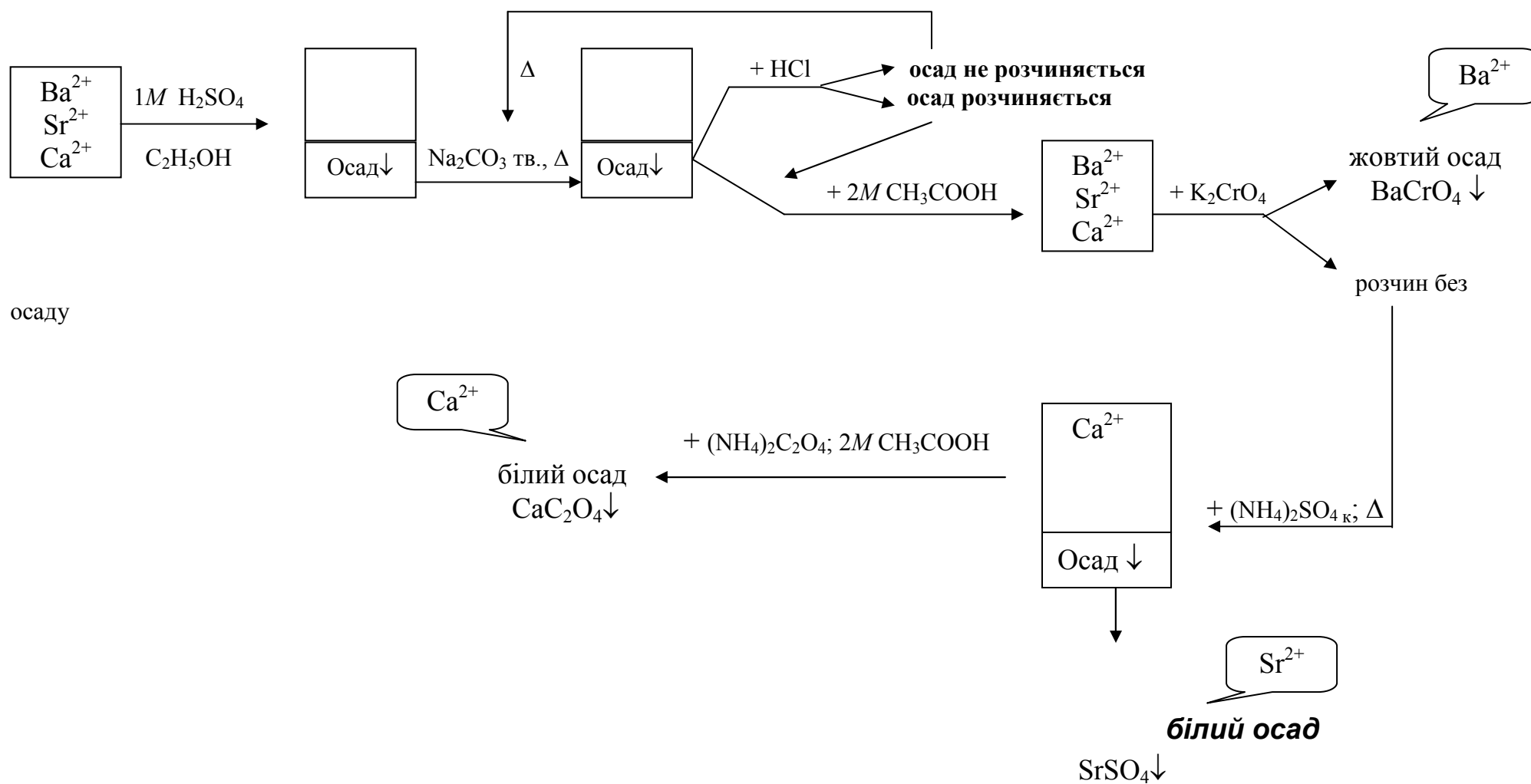


Схема 4.

Систематичний аналіз катіонів IV аналітичної групи.

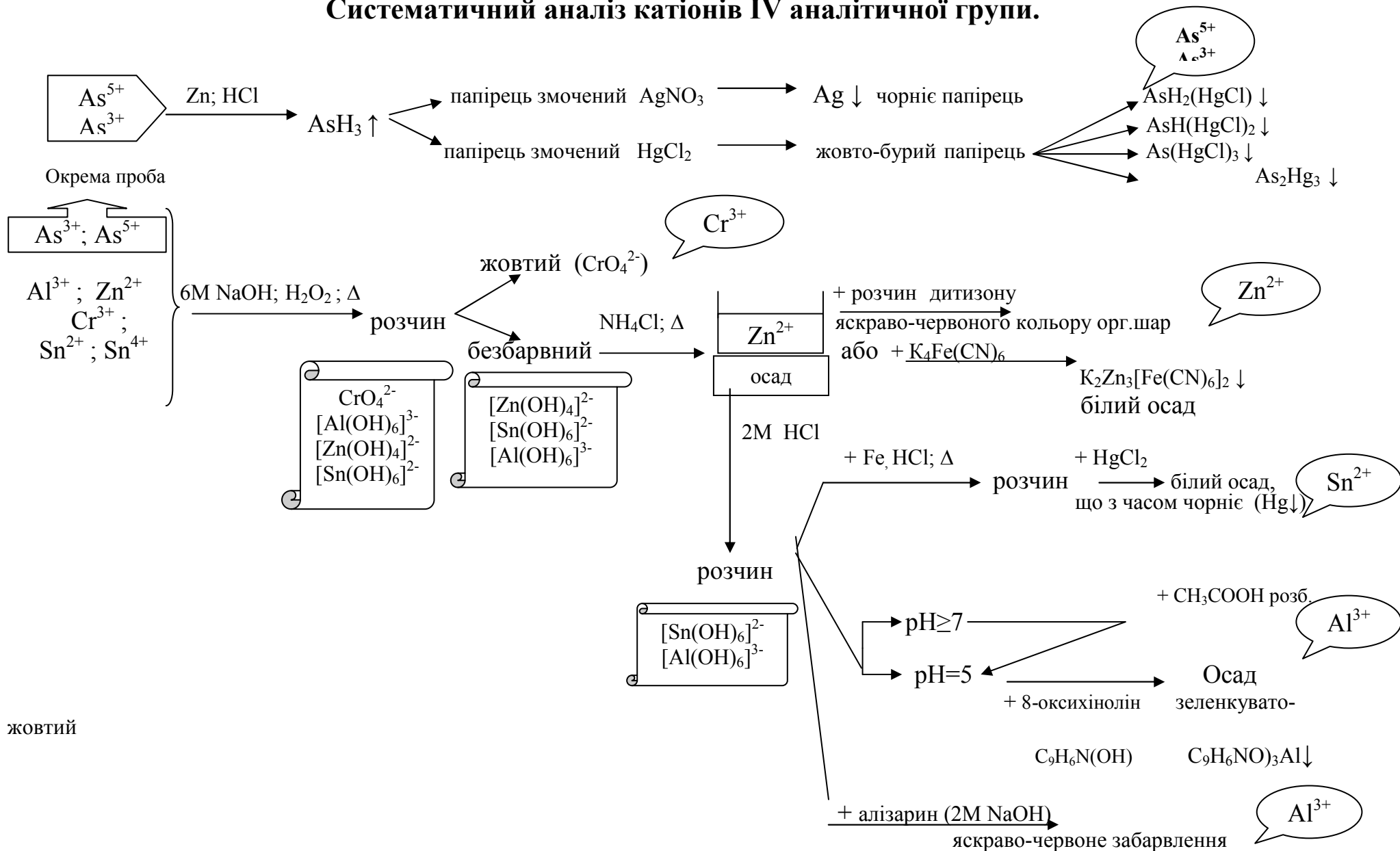
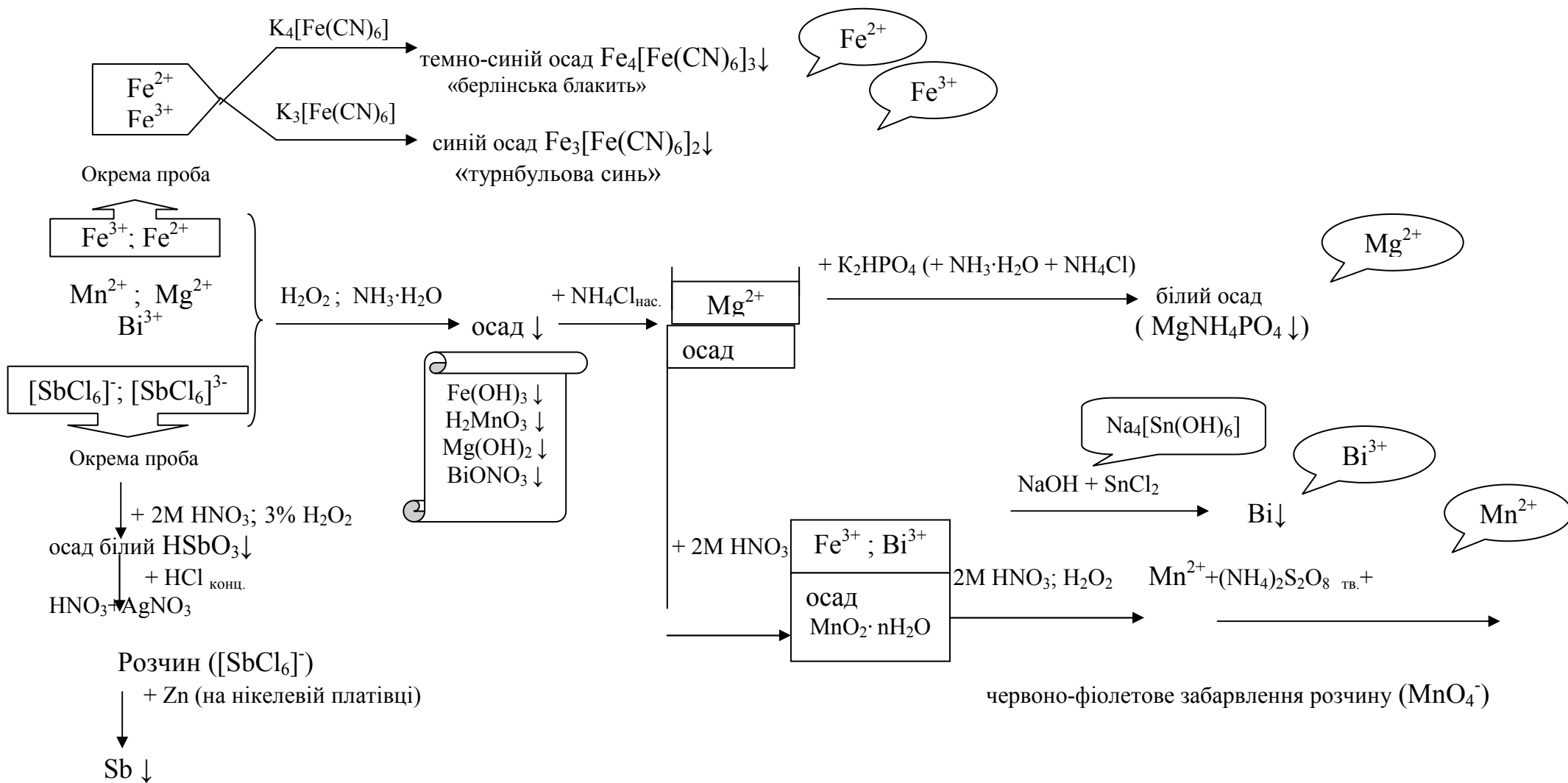
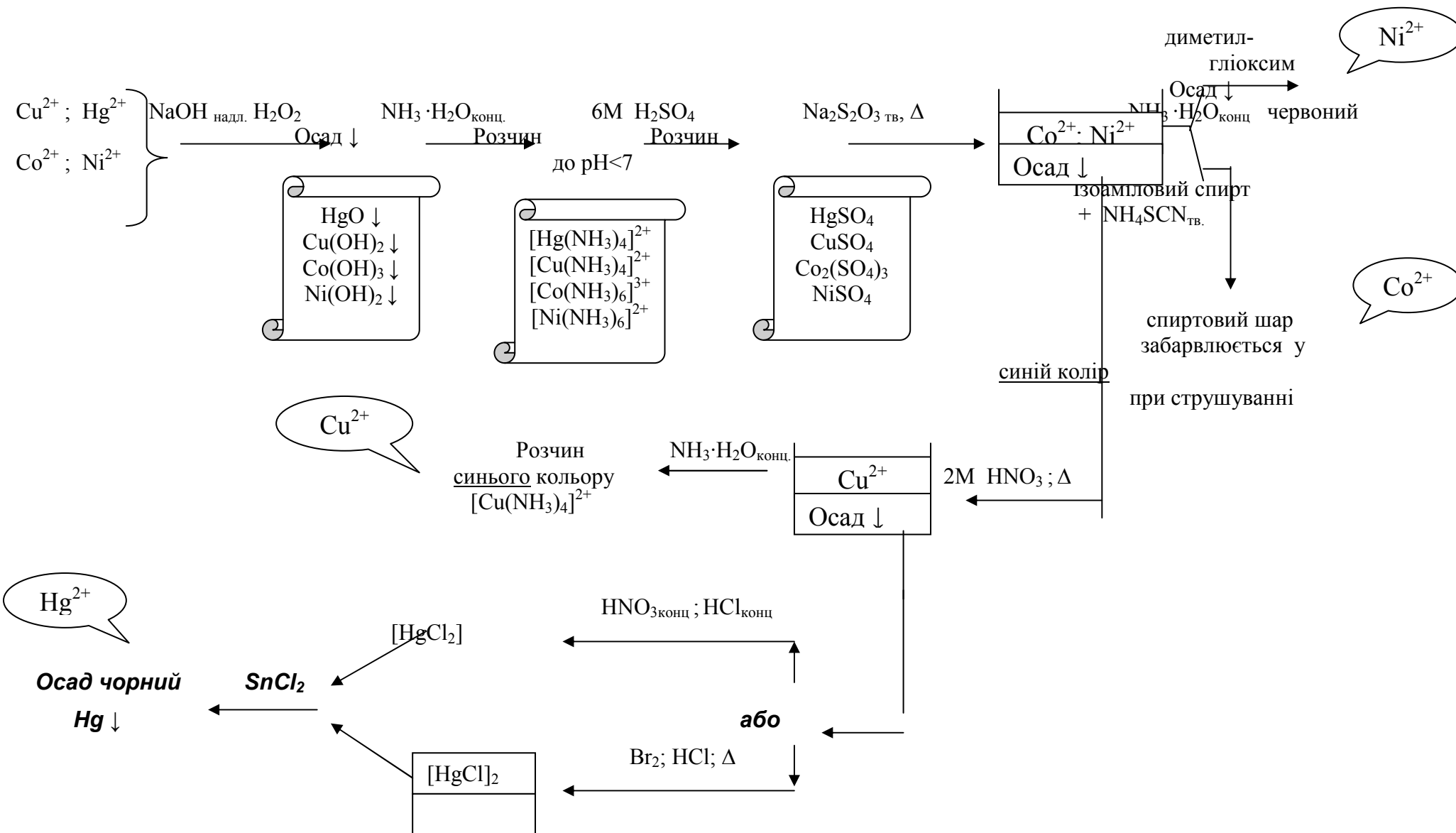


Схема систематичного аналізу катіонів V аналітичної групи.



Систематичний аналіз катіонів VI аналітичної групи.



Систематичний аналіз аніонів I аналітичної групи.

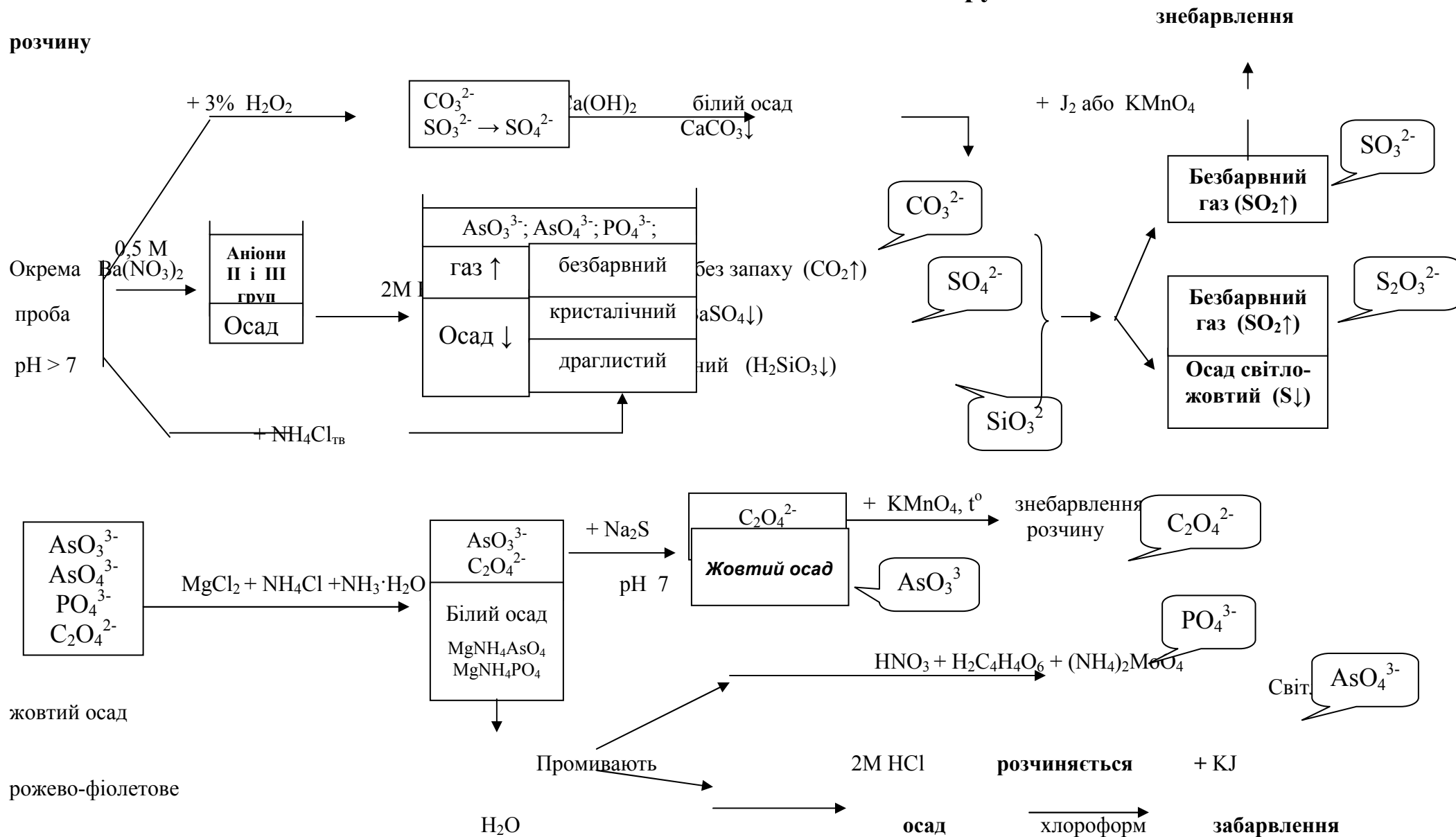
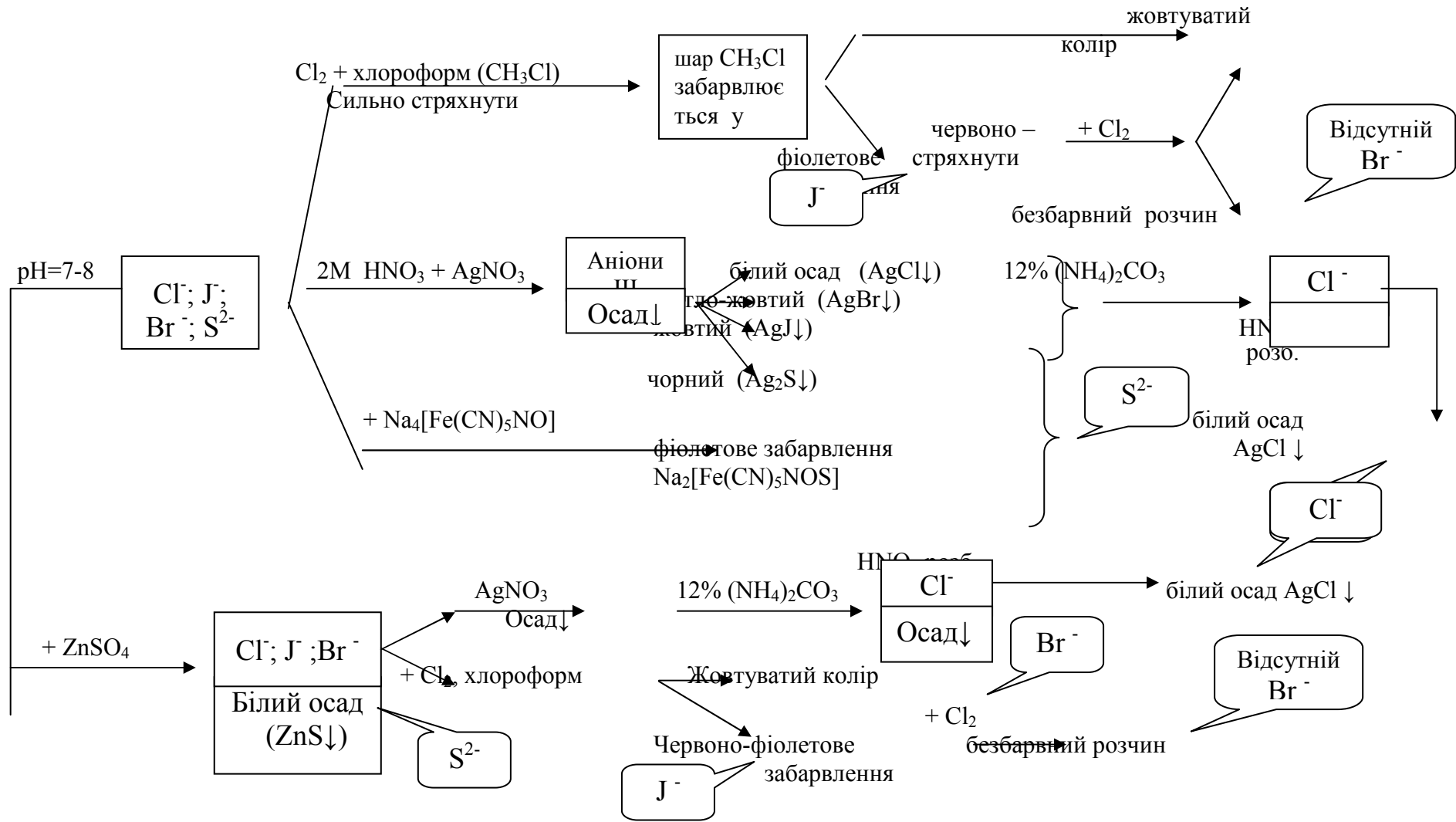
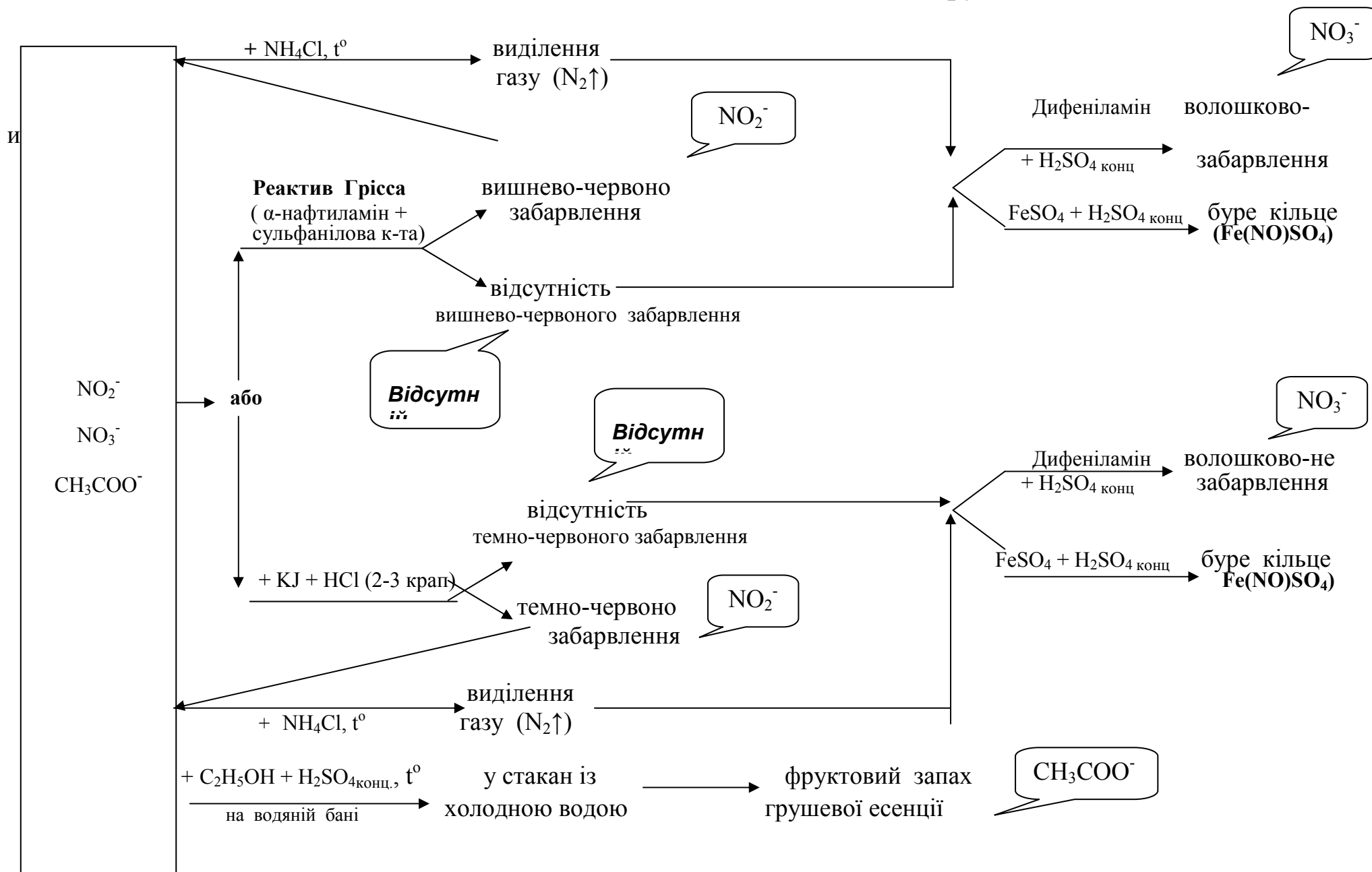


Схема 8.

Систематичний аналіз аніонів II аналітичної групи.



Систематичний аналіз аніонів III аналітичної групи.



ДОДАТОК II

Таблиця 1 Густина та вміст водних розчинів кислот і лугів

%	HNO ₃		H ₂ SO ₄		HCl		NaOH		KOH		NH ₄ OH	
	ρ, г/см ³	вміст, г/л	ρ, г/см ³	вміст, г/л	ρ, г/см ³	вміст, г/л	ρ, г/см ³	вміст, г/л	ρ, г/см ³	вміст, г/л	ρ, г/см ³	вміст, г/л
2	1,009	20,18	1,012	20,24	1,008	20,16	1,021	20,41	1,011	20	0,990	19,79
4	1,020	40,80	1,025	41,00	1,018	40,72	1,043	41,71	1,033	41	0,981	39,24
8	1,043	83,42	1,052	84,18	1,038	83,07	1,087	86,95	1,065	84	0,965	77,21
12	1,066	127,9	1,080	129,6	1,057	126,9	1,131	135,7	1,110	132	0,950	114,0
16	1,090	174,4	1,109	177,5	1,078	172,4	1,175	188,0	1,137	181	0,936	149,8
20	1,115	223,0	1,139	227,9	1,098	219,6	1,219	243,8	1,176	235	0,923	184,6
24	1,140	273,7	1,170	280,9	1,119	268,5	1,263	303,1	1,218	292	0,910	218,4
28	1,167	326,6	1,202	336,6	1,139	319,0	1,306	365,8	1,263	353	0,898	251,4
32	1,193	381,9	1,235	395,2	1,159	371,0	1,349	431,7	1,311	420	–	–
36	1,221	439,4	1,268	456,6	1,179	424,4	1,390	500,4	1,361	489	–	–
40	1,246	498,5	1,303	521,1	1,198	479,2	1,430	572,0	1,411	564	–	–
44	1,272	559,6	1,338	588,9	–	–	1,469	646,1	1,461	644	–	–
48	1,298	622,8	1,376	660,5	–	–	1,507	723,1	1,510	625	–	–
50	1,310	655,0	1,395	697,5	–	–	1,525	762,7	1,538	666	–	–
52	1,322	687,4	1,415	735,8	–	–	–	–	–	–	–	–
56	1,345	753,1	1,456	815,2	–	–	–	–	–	–	–	–
60	1,367	820,0	1,498	898,8	–	–	–	–	–	–	–	–
64	1,387	887,4	1,542	986,9	–	–	–	–	–	–	–	–
68	1,405	955,3	1,587	1079	–	–	–	–	–	–	–	–
72	1,422	1024	1,634	1176	–	–	–	–	–	–	–	–
76	1,438	1093	1,681	1278	–	–	–	–	–	–	–	–
80	1,452	1162	1,727	1382	–	–	–	–	–	–	–	–
84	1,466	1231	1,769	1486	–	–	–	–	–	–	–	–
88	1,477	1300	1,802	1586	–	–	–	–	–	–	–	–
92	1,487	1368	1,824	1678	–	–	–	–	–	–	–	–
96	1,495	1435	1,835,5	1762	–	–	–	–	–	–	–	–
100	1,513	1513	1,830,5	1831	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблиця 2 Ступінь дисоціації сильних та слабких електролітів

Назва електроліту	Формула	Ступінь дисоціації α , %	
		1 н.	0,1 н.
<i>1. Кислоти</i>			
Нітратна.....	HNO ₃	82	92
Хлоридна.....	HCl	78	91
Бромідна.....	HBr	–	90
Йодидна.....	HI	–	90
Сульфатна.....	H ₂ SO ₄	51	90
Сульфїтна.....	H ₂ SO ₃	–	34
Оксалатна.....	HOOC–COOH	–	31
Фосфатна (орто).....	H ₃ PO ₄	–	27
Фторидна.....	HF	–	15
Оцтова.....	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Карбонатна.....	H ₂ CO ₃	–	0,17
Сірководнева.....	H ₂ S	–	0,07
Боратна (орто).....	H ₃ BO ₃	–	0,01
Ціанїдна.....	HCN	–	0,007
<i>2. Основи</i>			
Калій гідроксид....	KOH	77	89
Натрій гідроксид...	NaOH	73	84
Амоній гідроксид..	NH ₄ OH	0,4	1,3
Барій гідроксид.....	Ba(OH) ₂	–	80
Кальцій гідроксид..	Ca(OH) ₂	–	78
<i>3. Солі</i>			
Натрій хлорид.....	NaCl	67	84
Калій хлорид.....	KCl	75	86
Калій нітрат.....	KNO ₃	64	83
Калій сульфат.....	K ₂ SO ₄	53	71
Купрум сульфат....	CuSO ₄	–	40
Натрій ацетат.....	CH ₃ COONa	53	79
Натрій сульфат.....	Na ₂ SO ₄	45	69
Амоній хлорид.....	NH ₄ Cl	74	85
Калій ацетат.....	CH ₃ COOK	64	–
Аргентум нітрат....	AgNO ₃	58	81
Натрій гідрокарбонат	NaHCO ₃	52	–

Таблиця 3 Константи дисоціації слабких кислот та слабких основ

Назва електроліту	Формула	Константа дисоціації, K	$pK = -\lg K$
<i>1. Кислоти</i>			
Нітритна.....	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Боратна (мета).....	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Боратна (орто).....	H_3BO_3	K_1 $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Боратна (тетра).....	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	K_1 $5,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		K_2 $2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Арсенатна (орто)...	H_3AsO_4	K_1 $3,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
		K_2 $1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
		K_3 $2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Арсенітна (орто)....	H_3AsO_3	K_1 $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
		K_2 $3,0 \cdot 10^{-14}$	13,52
Фосфатна (орто)....	H_3PO_4	K_1 $7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
		K_2 $6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_3 $2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Пероксводнева.....	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,70
Фторидна.....	HF	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
Сульфідна.....	H_2SO_3	K_1 $1,3 \cdot 10^{-2}$	1,89
		K_2 $5,0 \cdot 10^{-6}$	5,3
Гіпохлоритна.....	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Сульфідна.....	H_2S	K_1 $5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
		K_2 $1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Ціанідна.....	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
Карбонатна.....	H_2CO_3	K_1 $4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
		K_2 $5,61 \cdot 10^{-11}$	10,35
Силікатна (мета)...	H_2SiO_3	K_1 $2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		K_2 $1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Оцтова.....	CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Форміатна.....	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Оксалатна.....	HOOC-COOH	K_1 $5,9 \cdot 10^{-2}$	1,28
		K_2 $6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19

Назва електроліту	Формула	Константа дисоціації, K	$pK = -\lg K$
2. Основи			
Амоній гідроксид.....	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Гідразин (розчин).....	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксиламін.....	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	8,00
Плюмбум гідроксид...	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	K_1 $9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
		K_2 $1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00
Цинк гідроксид.....	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_1 $4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
		K_2 $1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Таблиця 4 Добуток розчинності малорозчинних електролітів при 25⁰С

Речовина	Добуток розчинності	Речовина	Добуток розчинності	Речовина	Добуток розчинності
AgBr	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	NiCO_3	$1,35 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$\text{NiS} (\alpha)$	$3 \cdot 10^{-21}$
AgSCN	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$\text{CoS} (\alpha)$	$3,1 \cdot 10^{-23}$	PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag_2CO_3	$6,15 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ag_2CrO_4	$4,05 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	PbCrO_4	$1,77 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \cdot 10^{-7}$	CuC_2O_4	$2,5 \cdot 10^{-22}$	PbI_2	$8,7 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	Cu_2S	$2 \cdot 10^{-47}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\sim 10^{-24}$
AgOH	$2 \cdot 10^{-8}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
Ag_2S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	FeCO_3	$2,11 \cdot 10^{-11}$	PbSO_4	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$\text{Sb}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-26}$
BaCO_3	$7 \cdot 10^{-9}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-42}$
BaCrO_4	$2,3 \cdot 10^{-10}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Sb_2S_3	$1 \cdot 10^{-30}$
BaSO_4	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$\text{SnO} (\text{OH})$	$\sim 10^{-11}$
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	Hg_2I_2	$3,7 \cdot 10^{-29}$	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	SrCO_3	$9,42 \cdot 10^{-10}$
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-25}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CaCrO_4	$2,3 \cdot 10^{-2}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$	SrSO_4	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CaSO_4	$6,26 \cdot 10^{-5}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-26}$
$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	MnS	$5,6 \cdot 10^{-16}$	$\text{ZnS} (\beta)$	$1,1 \cdot 10^{-24}$

Таблиця 5 Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних систем

Окиснена форма	Відновлена форма	Схема реакції	E^0 , В
V^{2+}	$V_{(тв.)}$	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	- 1,17
WO_4^{2-}	$W_{(тв.)}$	$WO_4^{2-} + 6\bar{e} + 4H_2O = W + 8OH^-$	- 1,10
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,93
SO_3^{2-}	$S_{(тв.)}$	$SO_3^{2-} + 4\bar{e} + 3H_2O = S + 6OH^-$	- 0,90
NO_3^-	NO_2 (газ)	$NO_3^- + \bar{e} + H_2O = NO_2 + 2OH^-$	- 0,85
N_2	NH_4OH	$N_2 + 6\bar{e} + 8H_2O = NH_4OH + 6OH^-$	- 0,74
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$AsO_4^{3-} + 2\bar{e} + 2H_2O = AsO_2^- + 4OH^-$	- 0,67
$2SO_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$2SO_3^{2-} + 4\bar{e} + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	- 0,58
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + \bar{e} = Fe(OH)_2 + OH^-$	- 0,56
H_3PO_4	$P_{(тв.)}$	$H_3PO_4 + 5\bar{e} + 3H^+ = P + 4H_2O$	- 0,41
V^{3+}	V^{2+}	$V^{3+} + \bar{e} = V^{2+}$	- 0,26
NO_2^-	NH_4OH	$NO_2^- + 6\bar{e} + 6H_2O = NH_4OH + 7OH^-$	- 0,15
NO_3^-	NO (газ)	$NO_3^- + 3\bar{e} + 2H_2O = NO + 4OH^-$	- 0,14
NO_3^-	NO_2^-	$NO_3^- + 2\bar{e} + H_2O = NO_2^- + 2OH^-$	+ 0,01
WO_4^{2-}	$W_{(тв.)}$	$WO_4^{2-} + 6\bar{e} + 8H^+ = W + 4H_2O$	+ 0,05
N_2 (газ)	NH_3 (газ)	$N_2 + 6\bar{e} + 6H^+ = 2NH_3$	+ 0,06
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	+ 0,15
$[SnCl_6]^{2-}$	$[SnCl_6]^{4-}$	$[SnCl_6]^{2-} + 2\bar{e} = [SnCl_6]^{4-} + 2Cl^-$	+ 0,15
$S_{(тв.)}$	H_2S (газ)	$S + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S$	+ 0,17
$Co(OH)_3$	$Co(OH)_2$	$Co(OH)_3 + \bar{e} = Co(OH)_2 + OH^-$	+ 0,17
SO_4^{2-}	$SO_2 \cdot H_2O$	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + H^+ = SO_2 \cdot H_2O + H_2O$	+ 0,17
$AgCl$ (тв.)	Ag (тв.)	$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$	+ 0,22
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6\bar{e} + 3H_2O = I^- + 6OH^-$	+ 0,25
Hg_2Cl_2	Hg (рід.)	$Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} = Hg + 2Cl^-$	+ 0,27
N_2 (газ)	NH_4^+	$N_2 + 6\bar{e} + 8H^+ = 2NH_4^+$	+ 0,27
SO_4^{2-}	H_2S (газ)	$SO_4^{2-} + 8\bar{e} + 10H^+ = H_2S + 4H_2O$	+ 0,31
Co^{3+}	Co (тв.)	$Co^{3+} + 3\bar{e} = Co$	+ 0,36
SO_4^{2-}	$S_{(тв.)}$	$SO_4^{2-} + 6\bar{e} + 8H^+ = S + 4H_2O$	+ 0,33
$[Fe(CN)_6]^{3-}$		$[Fe(CN)_6]^{3-} + \bar{e} = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+ 0,36
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Ag(NH_3)_2]^+ + \bar{e} = Ag + 2NH_3$	+ 0,37
O_2 (газ)	Ag (тв.)	$O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$	+ 0,40
$SO_2 \cdot H_2O$	$2OH^-$	$SO_2 \cdot H_2O + 4\bar{e} + 4H^+ = S + 3H_2O$	+ 0,45
$Ni(OH)_3$	$S_{(тв.)}$	$Ni(OH)_3 + \bar{e} = Ni(OH)_2 + OH^-$	+ 0,49
BrO_3^-	$Ni(OH)_2$	$BrO_3^- + 10\bar{e} + 6H_2O = Br_2 + 12OH^-$	+ 0,50
MnO_4^{2-}	Br_2 (рід.)	$MnO_4^{2-} + 2\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,51
I_2	MnO_2 (тв.)	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	+ 0,54
ClO_4^-	$2I^-$	$ClO_4^- + 8\bar{e} + 4H_2O = Cl^- + 8OH^-$	+ 0,56
MnO_4^-	Cl^-	$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	+ 0,56
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,60

BrO_3^-	MnO_2 (тв.)	$\text{BrO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+ 0,61
AsO_4^{3-}	Br^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,65
O_2 (газ)	As (тв.)	$\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68
Fe^{3+}	H_2O_2	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
NO_3^-	Fe^{2+}	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,78
NO_3^-	NO_2 (газ)	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,87
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
HNO_2	NO (газ)	$\text{HNO}_2 + \bar{e} + \text{H}^+ = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,00
Br_2 (рід.)	NO (газ)	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+ 1,07
IO_3^-	2Br^-	$\text{IO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,09
2IO_3^-	I^-	$2\text{IO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,19
O_2 (газ)	I_2	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
MnO_2 (тв.)	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Mn^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
HBrO	2Cr^{3+}	$\text{HBrO} + 2\bar{e} + \text{H}^+ = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,34
Cl_2 (газ)	Br^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
ClO_4^-	2Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,38
BrO_3^-	Cl^-	$\text{BrO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,44
ClO_3^-	Br^-	$\text{ClO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
PbO_2 (тв.)	Cl^-	$\text{PbO}_2 + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
HClO	Pb^{2+}	$\text{HClO} + 2\bar{e} + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,50
MnO_4^-	Cl^-	$\text{MnO}_4^- + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
BrO_3^-	Mn^{2+}	$\text{BrO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
MnO_4^-	Br_2 (рід.)	$\text{MnO}_4^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,69
H_2O_2	MnO_2 (тв.)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	+ 1,78
BiO_3^-	H_2O	$\text{BiO}_3^- + 2\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,80
Co^{3+}	Bi^{3+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	+ 1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Co^{2+}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,01
F_2 (газ)	2SO_4^{2-}		
	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87

Електрохімічний ряд напруг металів

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb,
H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

← посилення відновних властивостей

Таблиця 6 Стандартні електродні потенціали

Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В	Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	- 3,02	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	- 2,34
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	- 2,99	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	- 1,05
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	- 2,92	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	- 0,76
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	- 2,90	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	- 0,71
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	- 2,89	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	- 0,44
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	- 2,87	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	- 0,40
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	- 2,71	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	- 0,29
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	- 0,25	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+ 0,52
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	- 0,14	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+ 0,79
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	- 0,13	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+ 0,80
H ⁺ /1/2H ₂	H ⁺ + e ⁻ = 1/2H ₂	± 0,00	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+ 0,83
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+ 0,20	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+ 0,86
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+ 0,23	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+ 1,20
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+ 0,34	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+ 1,42

Таблиця 7 Константи нестійкості деяких комплексних іонів

Схема дисоціації комплексного іону	$K_{\text{нест.}}$	Схема дисоціації комплексного іону	$K_{\text{нест.}}$
Al(OH) ₆ ³⁻ ⇌ Al ³⁺ + 6OH ⁻	1,0 · 10 ⁻³³	[Fe(CN) ₆] ³⁻ ⇌ Fe ³⁺ + 6CN ⁻	1,0 · 10 ⁻³¹
[Ag(CN) ₂] ⁻ ⇌ Ag ⁺ + 2CN ⁻	1,0 · 10 ⁻²¹	[Fe(CNS)] ²⁺ ⇌ Fe ³⁺ + CNS ⁻	9,3 · 10 ⁻⁴
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ ⇌ Ag ⁺ + 2NH ₃	9,3 · 10 ⁻⁸	[Fe(NH ₃) ₄] ²⁺ ⇌ Fe ²⁺ + 4NH ₃	2,0 · 10 ⁻⁴
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ ⇌ Ag ⁺ + 2S ₂ O ₃ ²⁻	1,0 · 10 ⁻¹³	[Fe(OH) ₄] ²⁻ ⇌ Fe ²⁺ + 4OH ⁻	2,7 · 10 ⁻⁹
[Ag(NO ₂) ₂] ⁻ ⇌ Ag ⁺ + 2NO ₂ ⁻	1,8 · 10 ⁻³	[HgCl ₄] ²⁻ ⇌ Hg ²⁺ + 4Cl ⁻	6,0 · 10 ⁻¹⁶
[Au(CN) ₂] ⁻ ⇌ Au ⁺ + 2CN ⁻	5,0 · 10 ⁻³⁹	[HgBr ₄] ²⁻ ⇌ Hg ²⁺ + 4Br ⁻	1,0 · 10 ⁻²¹
[AuCl ₄] ⁻ ⇌ Au ³⁺ + 4Cl ⁻	5,0 · 10 ⁻²²	[HgI ₄] ²⁻ ⇌ Hg ²⁺ + 4I ⁻	1,4 · 10 ⁻³⁰
[Cd(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Cd ²⁺ + 4CN ⁻	7,8 · 10 ⁻¹⁸	[Hg(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Hg ²⁺ + 4CN ⁻	1,3 · 10 ⁻²²
[Cd(NH ₃) ₆] ²⁺ ⇌ Cd ²⁺ + 6NH ₃	7,6 · 10 ⁻⁸	[Zn(OH) ₄] ²⁻ ⇌ Zn ²⁺ + 4OH ⁻	7,1 · 10 ⁻¹⁶
[Cd(OH) ₄] ²⁻ ⇌ Cd ²⁺ + 4OH ⁻	3,8 · 10 ⁻⁹	[Zn(CNS) ₄] ²⁻ ⇌ Zn ²⁺ + 4CNS ⁻	5,0 · 10 ⁻²
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ ⇌ Co ²⁺ + 6NH ₃	4,1 · 10 ⁻⁵	[Zn(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Zn ²⁺ + 4CN ⁻	1,0 · 10 ⁻¹⁶
[Co(CNS) ₄] ²⁻ ⇌ Co ²⁺ + 4CNS ⁻	3,8 · 10 ⁻⁹	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ ⇌ Ni ²⁺ + 6NH ₃	9,7 · 10 ⁻⁹
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ ⇌ Cu ²⁺ + 4NH ₃	2,1 · 10 ⁻¹³	[Ni(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Ni ²⁺ + 4CN ⁻	1,0 · 10 ⁻²²
[Cu(CN) ₄] ²⁻ ⇌ Cu ²⁺ + 4CN ⁻	5,0 · 10 ⁻²⁸	[Sn(OH) ₄] ²⁻ ⇌ Sn ²⁺ + 4OH ⁻	4,0 · 10 ⁻²⁶
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ⇌ Fe ²⁺ + 6CN ⁻	1,0 · 10 ⁻²⁴	[Sn(OH) ₆] ²⁻ ⇌ Sn ⁴⁺ + 6OH ⁻	1,0 · 10 ⁻⁶³

Таблиця 8 Ефективний діаметр та коефіцієнти активності іонів у водних розчинах при різній іонній силі

Іони	a _i , Å	γ _i при іонній силі (μ)				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ₃ O ⁺	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	4 – 4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , J ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg ²⁺	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , La ³⁺	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10

Таблиця 9 Константи стійкості деяких комплексів

Рівновага процесів комплексоутворення описується сумарним рівнянням: M + mL ↔ ML_m (K_{ст}=[ML_m]/([M]·[L]^m) або сумарна (загальна) термодинамічна константа стійкості (утворення) дорівнює добутку ступеневих констант (β), тобто K_{ст}=β₁·...·β_m

Комплексний іон	β ₁	β ₂	β ₃	β ₄	β ₅	β ₆
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	2,09 · 10 ³	1,62 · 10 ⁷				
Ag(SCN) ₄ ³⁻	5,62 · 10 ⁴	1,69 · 10 ⁸	2,82 · 10 ⁹	4,68 · 10 ⁹		
AgCl ₄ ³⁻	1,10 · 10 ³	1,74 · 10 ⁵	1,10 · 10 ⁵	1,38 · 10 ⁵		
Ag(OH) ₄ ³⁻	1,10 · 10 ⁹	5,01 · 10 ¹⁸	1,00 · 10 ²⁷	1,00 · 10 ³³		
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	3,24 · 10 ²	2,95 · 10 ⁴	5,89 · 10 ⁵	3,63 · 10 ⁶		
Cd(CN) ₄ ²⁻	1,51 · 10 ⁵	3,98 · 10 ⁹	8,32 · 10 ¹³	1,29 · 10 ¹⁷		
CdJ ₄ ²⁻	1,91 · 10 ²	2,69 · 10 ³	3,09 · 10 ⁴	2,57 · 10 ⁵		
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	97,7	3,16 · 10 ³	2,69 · 10 ⁴	1,18 · 10 ⁵	1,35 · 10 ⁵	2,45 · 10 ⁴
Co(SCN) ₄ ²⁻	1,00 · 10 ³	1,00 · 10 ³	1,99 · 10 ²	1,58 · 10 ²		
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	9,77 · 10 ³	2,14 · 10 ⁷	1,15 · 10 ¹⁰	1,07 · 10 ¹²		
Cu(CN) ₄ ³⁻		1,00 · 10 ²⁴	3,98 · 10 ²⁸	2,00 · 10 ³⁰		
FeF ₅ ²⁻	1,09 · 10 ⁶	5,50 · 10 ¹⁰	5,50 · 10 ¹³	2,95 · 10 ¹⁵	1,26 · 10 ¹⁶	
FeCl ₂	2,29	2,51				
Fe(Ox) ₃	2,00 · 10 ¹²	3,98 · 10 ²³	7,94 · 10 ³³			
HgCl ₄ ²⁻	7,41 · 10 ¹²	6,61 · 10 ²³	3,98 · 10 ²⁷	1,51 · 10 ³⁰		
HgBr ₄ ²⁻	1,12 · 10 ⁹	2,14 · 10 ¹⁷	5,50 · 10 ¹⁹	4,31 · 10 ²¹		
HgCl ₄ ²⁻	5,50 · 10 ⁶	1,66 · 10 ¹³	1,18 · 10 ¹⁴	1,66 · 10 ¹⁶		

Комплексний іон	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
Hg(SCN) ₄ ²⁻		2,95·10 ¹⁷	1,41·10 ¹⁹	5,89·10 ¹⁹		
LaF ²⁺	3,63·10 ³					
Ni(OH) ₃ ⁻	9,33·10 ⁴	3,55·10 ⁸	2,14·10 ¹¹			
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	4,68·10 ²	4,17·10 ⁴	2,51·10 ⁶	2,09·10 ⁷	1,26·10 ⁸	1,02·10 ⁸
Ni(HDm) ₂	2,20·10 ¹⁷					
Pb(OH) ₃ ⁻	7,94·10 ⁶	6,31·10 ¹⁰	2,00·10 ¹¹			
PbBr ₄ ²⁻	1,70·10 ²	1,00·10 ³	6,76·10 ²	8,51·10 ²		
PbJ ₄ ²⁻	1,82·10 ¹	1,41·10 ³	8,32·10 ³	2,95·10 ⁴		
Pb(Ac) ₄ ²⁻	3,31·10 ²	8,91·10 ³	2,51·10 ⁶	3,16·10 ⁸		
PbCit ⁻	3,16·10 ⁶					
Zn(OH) ₄ ²⁻	2,51·10 ⁶	2,00·10 ¹¹	1,38·10 ¹³	4,57·10 ¹⁴		
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	1,51·10 ²	2,69·10 ⁴	5,50·10 ⁶	5,01·10 ⁸		
ZnF ₃ ⁺	6,31·10 ⁹	2,34·10 ¹⁷	2,28·10 ²³			

Таблиця 10 Константи стійкості комплексів деяких металів з ЕДТА (Y⁴⁻) (μ= 0,1; t=25⁰C)

Комплексоутворення описується сумарним рівнянням: Mⁿ⁺ + Y⁴⁻ ↔ MYⁿ⁻⁴.
Сумарна (загальна) концентраційна константа стійкості дорівнює:

Катіони	β_{MY}^{n-4}	Катіони	β_{MY}^{n-4}
Al ³⁺	1,35·10 ¹⁶	Cu ²⁺	6,31·10 ¹⁸
Ba ²⁺	6,03·10 ⁷	Fe ³⁺	1,69·10 ²⁴
Ca ²⁺	3,72·10 ¹⁰	Mg ²⁺	1,32·10 ⁹
Cd ²⁺	3,89·10 ¹⁶	Ni ²⁺	4,17·10 ¹⁸
Co ²⁺	1,62·10 ¹⁶	Zn ²⁺	3,16·10 ¹⁶
Fe ²⁺	2,14·10 ¹⁴	Hg ²⁺	6,30·10 ²¹
Cr ³⁺	1,00·10 ²⁴	Pb ²⁺	1,10·10 ¹⁸

Таблиця 11 Атомні рефракції зв'язків за Фотелем

Зв'язок	Рефракція зв'язку для лінії D	Зв'язок	Рефракція зв'язку для лінії D
C–H	1,676	P–C	3,575
C–C	1,296	P–Cl	8,856
C=C	4,17	P–H	4,010
C≡C (кінцева)	5,87	P–O	3,102
C≡C (не кінцева)*	6,24	P→O	-1,032
C–C у циклопропановому кільці	1,49	P–S	7,583

C–C у циклобутановому кільці	1,37	P=S	6,866
C–C у циклопентановому кільці	1,26	Si–C	2,52
C–C у циклогексановому кільці	1,27	Si–C _{ар}	2,93
C _{ар} –C _{ар}	2,688	Si–F	1,7
C–F*	1,44	Si–Cl	7,11
C–Cl	6,51	Si–Br	10,24
C–Br	9,39	Si–Si	5,89
C–I	14,61	Si–O	1,80
C–O в ефірах	1,54	Si–H	3,17
C–O в ацеталях	1,46	Si–S	6,14
C=O	3,32	Si–N	2,16
C=O у метилкетонах	3,49	Ge–C	3,05
C–S	4,61	Ge–Cl	7,6
C=S	11,91	Ge–Br	11,1
C–N**	1,57	Ge–I	16,7
C=N	3,76	Ge–F	1,3
C≡N	4,82	Ge–O	2,47
O–H у спиртах	1,66	Ge–S	7,02
O–H у кислотах	1,80	Ge–N	2,33
S–H	4,80	Pb–C	5,26
S–S	8,11	Hg–C	7,21
S–O	4,94	Sn–C	4,16
S→O	-0,20	Sn–C _{ар}	3,78
N–H	1,76	Sn–Cl	8,91
N–O	2,43	Sn–Br	12,00
N→O	1,78	Sn–I	17,92
N=O	4,00	Sn–Sn	10,77
N–N	1,99	Sn–O	3,84
N=N	4,12		

Таблиця 12 Додаткові дані до системи атомних рефракцій Ейзенлора

Атоми, атомні групи та особливості структури	R _D
1	2
Нітрогрупа –NO ₂ в аліфатичних сполуках:	
в первинних нітроалканах.....	6,718
у вторинних нітроалканах.....	6,618
в нітрохлоралканах.....	6,672
в нітрофторалканах.....	7,536
в 1-нітробромалканах.....	6,663
в 2-нітробромалканах.....	6,331
в нітроспиртах.....	6,656

в нітроспиртах.....	6,866
в нітроальдегідах.....	6,781
в α -нітро- α -олефінах.....	7,701
в β -нітро- β -олефінах.....	7,421
в β -нітро- α -олефінах.....	6,743
в α -нітро- β -олефінах.....	6,708
Нітроген:	
в оксидах та їх ефірах (O–N=C).....	3,901
в алкіліденамінах (C–N=C).....	4,10
в іміноєфірах (H–N=C).....	3,05
у гідрозонах (N–N=C).....	3,46
у вторинних амідах і третинних формаїдах.....	2,75
в третинних амідах (крім формаїдів).....	2,51
в уретанах (N–COOR).....	2,32
Сульфур:	
в меркаптанах.....	7,81
в тіофенолах.....	8,56
в алкілсульфідах.....	8,00
в алкілтіоціанатах.....	8,13
в алкіларсилсульфідах.....	9,20
в тіофенах.....	7,26
в дисульфїдах.....	7,92
в тіокетонах.....	9,70
Група S ₂ у ксантогенатах, ди- та триалкілдитіофосфатах.....	18,78
Група S ₃ у тіокарбонатах.....	28,02
Група S ₃ у S-алкілтіо-О,О-діалкілдитіофосфатах (RO) ₂ P(S)S ₂ R.....	27,7
Група S ₄ у тетрасульфїдах.....	34,92
Група SO в алкілсульфоксидах.....	9,07
Група SO ₂ в алкілсульфонах.....	8,87
Група SO ₂ в алкілсульфїнатах.....	11,05
Група SO ₃ в алкілсульфонатах.....	10,35
Група SO ₃ у сульфїтах.....	11,13

Продовження таблиці

1	2
Група SO ₄ у сульфатах.....	11,18
Група SO ₂ Cl у сульфонїлхлоридах.....	15,4
Група SO ₃ Cl у хлорсульфонатах.....	16,37
Фосфор:	
у триалкілфосфінах.....	9,14
у діалкіларилфосфінах.....	9,8 – 10,4
в ефірах й ефірогалогенангідридах* фосфористої кислоти	7,04
в ефірах й ефірогалогенангідридах* фосфорної кислоти...	3,75**
в ефірах й галогенангідридах* алкілфосфінових кислот...	4,27

в ефірах діалкілфосфінових кислот $R_2P(O)OR$	4,79
в ефірах алкілфосфіністих кислот $RP(OR)_2$	7,74
в ефірах діалкілфосфіністих кислот R_2POR	8,44
Арсен:	
у триалкіларсинах.....	11,55
у триалкіларсенітах.....	9,52
у триалкіларсенатах.....	6,97
в ефірах бутиларсиністої кислоти.....	10,42
Група TiO_4 в алкілортотітанатах.....	20,63
Метали в <i>n</i>-алкільних похідних:	
ртуть.....	12,84
олово.....	13,84
свинець.....	18,33

* Для галогену у хлор- і бромангідридах фосфітної, фосфатної та алкілфосфінових кислот використовують значення атомної рефракції галогену в галогенангідридах карбонових кислот, а для Оксигену у випадку семіполярного зв'язку $P \rightarrow O$ – значення карбонільного Оксигену.

** Атомна рефракція фосфатного Фосфору може також використовуватися для розрахунку молекулярної рефракції тетраалкілпірофосфатів $(RO)_2P(O)OP(OR)_2$.

Навчально-методичне видання

**ПАЛЬЧЕВСЬКА Тетяна Андріївна
СТРОКАНЬ Алла Павлівна
ТАРАСЕНКО Ганна Вікторівна
МАЙБОРОДА Олена Іванівна
КУРИШКО Галина Георгіївна**

**Аналітична хімія та інструментальні
методи аналізу**

навчальний посібник