

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**В.В. ВЕЛИЧКО, С.М. МАСЛЕНКО,
Н.М. ВЕЛИКОНСЬКА**

Аналітична хімія

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей
вищих навчальних закладів

Дніпропетровськ НМетАУ 2008

УДК 543. 211/.205+543.4

Величко В.В., Масленко С.Н., Великонська Н.М. Аналітична хімія: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. – 91 с.

Викладені основні теоретичні положення дисципліни “Аналітична хімія”, приведені хімічні, фізико – хімічні і фізичні методи аналітичного контролю технологічних процесів. Наведені приклади розв’язування типових задач і задач для самостійної роботи студентів з усіх розділів дисципліни “Аналітична хімія” і методів аналізу продуктів виробництва.

Призначений для студентів напряму 0916 – хімічна технологія та інженерія.
Лл. 5. Бібліогр.: 15 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей
вищих навчальних закладів 23.05.2008, № 1.4/18-Г-1171

Рецензенти: В.І. Супрунович, д-р хім. наук, проф. (УДХТУ)
С.М. Слизький, канд. хім. наук, доц. (ДНУЗТ)
С.М. Худякова, канд. хім. наук, доц. (ДНУ)

© Національна металургійна академія
України, 2008

© В.В. Величко, С.М. Масленко,
Н.М. Великонська, 2008

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Розчини. Способи вираження концентрації розчинів	5
1.1. Розв'язування типових задач.....	8
1.2. Задачі для самостійної роботи.....	11
2. Теоретичні основи кислотно-основної взаємодії	13
2.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник.....	13
2.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів.....	15
2.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі.....	18
2.4. Буферні розчини.....	22
2.5. Розв'язування типових задач.....	22
2.6. Задачі для самостійної роботи.....	25
3. Рівновага в системах осад - розчин. Добуток розчинності	28
3.1. Розв'язування типових задач.....	30
3.2. Задачі для самостійної роботи.....	33
4. Реакції комплексоутворення і окиснення-відновлення в хімічному аналізі	36
4.1. Розв'язування типових задач.....	38
4.2. Задачі для самостійної роботи.....	42
5. Хімічні методи аналізу	45
5.1. Гравіметричний метод аналізу.....	45
5.1.1. Розв'язування типових задач.....	48
5.1.2. Задачі для самостійної роботи.....	50
5.2. Титриметричний аналіз.....	52
5.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі.....	53
5.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу.....	53
5.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі.....	55
5.2.4. Розв'язування типових задач.....	56
5.2.5. Задачі для самостійної роботи.....	59
6. Електрохімічні методи аналізу	62
6.1. Потенціометричний метод аналізу.....	63
6.2. Електрогравіметричний метод аналізу.....	64
6.4. Кулонометричний метод аналізу.....	65
6.5. Полярографічний метод аналізу.....	66
6.5. Розв'язування типових задач.....	67
6.6. Задачі для самостійної роботи.....	72
7. Оптичні методи аналізу	76
7.1. Фотометричний метод аналізу.....	77
7.2. Атомно – абсорбційний метод аналізу.....	78
7.3. Атомно – емісійний метод аналізу.....	79
7.4. Рентгеноспектральний метод аналізу.....	81
7.5. Розв'язування типових задач.....	81
7.6. Задачі для самостійної роботи.....	85
Література	90

ВСТУП

Технічний прогрес будь-якої галузі промисловості неможливий без розвитку та вдосконалення аналітичного контролю технологічних процесів. Особливо важливим є цей контроль у тих галузях, де створюються нові матеріали із заданими властивостями. Виробництво металів і сплавів нерозривно зв'язане з виробництвом вогнетривів та коксу. Через це економічні показники металургійних підприємств залежать від покращення якості готової продукції, яка, в свою чергу, залежить від якості сировини, напівфабрикатів та допоміжних матеріалів. Для забезпечення високої якості продукції необхідний залежного рівня аналітичний контроль. Вирішенням питань, пов'язаних з розвитком методів аналітичного контролю займається аналітична хімія, теоретичні закономірності якої використовуються в хімічних, фізико-хімічних і фізичних методах визначення якісного і кількісного складу матеріалів.

Запропонований авторами навчальний посібник з аналітичної хімії є спробою допомогти студентам хімічних спеціальностей металургійних вищих учбових закладів краще оволодіти основними методами аналітичного контролю, покращити підготовку висококваліфікованих спеціалістів.

Особливість даного навчального посібника полягає в тому, що вперше в ньому органічно поєднуються теоретичні закономірності аналітичної хімії з основними методами аналізу, розрізненими в окремих книгах з якісного та кількісного аналізу речовин.

При складанні посібника використані матеріали з найпоширеніших підручників, задачників, монографій та довідників, які були перероблені у відповідності з сучасною хімічною термінологією, позначеннями, одиницями вимірювання фізичних величин.

Посібник містить 7 розділів, матеріал яких відповідає програмі з аналітичної хімії, що відповідає напряму 0916 – хімічна технологія та інженерія. Він може бути використаний для поглиблення знань з аналітичного контролю студентів за спеціальністю 0905 – металургія. В кожному розділі викладені основні теоретичні закономірності, наведені приклади розв'язування типових задач, запропоновані задачі для самостійної роботи студентів.

1. РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ

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

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

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

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

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

Молярна концентрація (C_M) розраховується за рівнянням

$$C_M = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot V_i}, \quad (1.1)$$

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

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

Молярна концентрація еквівалента (C_H) розраховується за рівнянням

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{M_{e,i} \cdot V_i}, \quad (1.2)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; $M_{e,i}$ – молярна маса еквівалента речовини, г; V_i – об’єму розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

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

Титр розчину (Т) розраховується за рівняннями

$$T_i = \frac{m_i}{V_i}, \quad (1.3)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; V_i – об’єму розчину, мл.

$$T_i = \frac{C_{H,i} \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (1.4)$$

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

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

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

$$T_{B/A} = \frac{m_B \cdot M_{e,A}}{M_{e,B} \cdot V_i}, \quad (1.5)$$

де $T_{B/A}$ – титр розчину В за речовиною А, що визначається, г/мл; m – маса розчиненої речовини В, г; V_i – об’єм розчину, мл; $M_{e,A}$ і $M_{e,B}$ – молярні маси еквівалентів речовин А і В, г.

$$T_{B/A} = \frac{C_{H,B} \cdot M_{e,A}}{1000}, \quad (1.6)$$

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

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

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

Моляльна концентрація (C_m) розраховується за рівнянням

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m_p}, \quad (1.7)$$

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

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

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.8)$$

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

Для бінарних розчинів сума мольних часток розчинника (X_0) і розчиненої речовини (X_i) дорівнює одиниці.

$$X_i + X_0 = 1. \quad (1.9)$$

Мольні частки виражають у частинах від одиниці або у відсотках.

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

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ну}}, \quad (1.10)$$

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

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

$$r = \frac{m_i}{V_i}, \quad (1.11)$$

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

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

$$C_M = \frac{10 \cdot r \cdot w, \%}{M_i}, \quad (1.12)$$

$$C_H = \frac{10 \cdot r \cdot w, \%}{M_{e,i}}, \quad (1.13)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M_i \cdot (100 - w, \%)} \quad (1.14)$$

1.1. Розв'язування типових задач

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

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію H_2SO_4 за рівнянням (1.12)

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

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

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

Моляльність розчину розрахуємо за рівнянням (1.14)

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

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

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента розчину хлоридної кислоти за рівнянням (1.2)

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

Об'єм розчину розрахуємо за рівнянням

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

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

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

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

Знайдемо об'єм розчину

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

Молярну масу еквівалента HCl визначимо за рівнянням

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

Молярна концентрація еквівалента розчину HCl дорівнюватиме

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

Масову частку HCl у відсотках розрахуємо за рівнянням (1.10)

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

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

Розв'язування. Масову частку NaOH у відсотках в отриманому розчині розрахуємо за рівнянням (1.10)

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ny}} .$$

Маса розчину становитиме

$$m_{p-ny} = m_{H_2O} + m_{NaOH} = 200 + 8 = 208 \text{ г.}$$

Тоді

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

Моляльність розчину визначимо за рівнянням (1.7).

$$C_m = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH} \cdot m_{H_2O}} = \frac{8}{40 \cdot 0,2} = 1 \text{ моль/кг.}$$

Знайдемо титр розчину за рівнянням (1.3)

$$T = \frac{m_{NaOH}}{V_{p-ny}} .$$

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

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

Тоді

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

Мольну частку NaOH у розчині розрахуємо за рівнянням (1.8)

$$X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}}.$$

Кількість молей NaOH дорівнює

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

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

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

Кількість молей H₂O дорівнює

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ моль.}$$

Тоді

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

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

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

100т сталі вміщує 1,5т Ванадію,

10т сталі вміщує X т Ванадію.

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

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

100кг силікованадію містить 48кг Ванадію,

Xкг силікованадію містить 150кг Ванадію.

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

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

Розв'язування. Визначимо масу 50%-го і 10,6%-го розчинів H₂SO₄ за рівнянням $m = V \cdot \rho$

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

Тоді загальна маса отриманого розчину становитиме

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

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

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

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

$$m_{2, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10,6 \cdot 2140}{100} = 226,84 \text{ г}.$$

Загальна маса кислоти в отриманому розчині дорівнюватиме

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

Масову частку H_2SO_4 у відсотках розрахуємо за рівнянням (1.10)

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

Для розрахунку молярності отриманого розчину знайдемо масу води за рівнянням

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

Молярність отриманого розчину обчислимо за рівнянням (1.7)

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

1.2. Задачі для самостійної роботи

1. Обчисліть, скільки грамів калій гідроксиду вміщує 200мл 0,092н розчину?
2. Визначте об'єм 56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,46г/мл, який потрібен для приготування 5л 2н розчину.
3. Розрахуйте, скільки мілілітрів 2н розчину Натрій карбонату треба для приготування 250мл 0,35н водного розчину Na_2CO_3 ?
4. 1л насиченого розчину CaSO_4 вміщує 2г солі. Знайдіть молярну, молярну концентрації та масову частку (%) розчину. Прийняти $\rho=1\text{г/мл}$.
5. Визначте кількість грамів сульфатної кислоти в 100мл 5М розчину густиною 1,29г/мл.

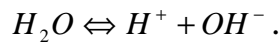
6. Обчисліть масову частку (%) і мольну частку 5М розчину сульфатної кислоти густиною 1,29г/мл.
7. Розрахуйте масову частку (%) розчину сульфатної кислоти, отриманого шляхом змішування 200мл 5М розчину H_2SO_4 густиною 1,29г/мл з 350мл води.
8. Визначте масову частку (%) і титр розчину після розчинення 100мл 8,8М розчину фосфатної кислоти густиною 1,425г/мл в 400мл води.
9. Обчисліть молярність і масову частку (%) 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,48г/мл.
10. Розрахуйте нормальність і титр розчину, отриманого при розчиненні 14,6г гідроген хлориду в 200мл води за нормальних умов.
11. Визначте масову частку (%) і молярність розчину сульфатної кислоти, молярність якої дорівнює 72,7моль/кг. Густина розчину – 1,8г/мл.
12. Розрахуйте масову частку (%) і титр HCl за сріблом, якщо молярна концентрація хлоридної кислоти дорівнює 12,11моль/л, а густина розчину - 1,185г/мл.
13. Розрахуйте масову частку (%) розчину, отриманого шляхом змішування 40мл 12,11М розчину хлоридної кислоти густиною 1,185г/мл з 500мл води.
14. Обчисліть кількість мілілітрів 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,485г/мл, необхідну для одержання 3л 10%-го розчину густиною 1,055г/мл.
15. Визначте масову частку (%) і молярність 7М розчину хлорної кислоти густиною 1,41г/мл.
16. Визначте молярність і молярність 45%-го розчину калій гідроксиду густиною 1,45г/мл.
17. Розрахуйте молярність і титр розчину, отриманого шляхом змішування 20мл 30%-го розчину натрій гідроксиду густиною 1,33г/мл з 250мл води.
18. Обчисліть молярність і мольну частку 14%-го розчину Натрій карбонату густиною 1,145г/мл.
19. Визначте, скільки грамів Натрій хлориду і води необхідно для приготування 5л фізіологічного розчину (3% розчин $NaCl$).
20. Знайдіть масову частку (%) розчину, одержаного при змішуванні 70мл 70%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,415г/мл з 1000мл 3%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,1г/мл.

21. Розрахуйте необхідну кількість феромангану, який вміщує 35% Мангану, для одержання 100т сталі з вмістом Мангану 2%.
22. Обчисліть, скільки грамів $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ потрібно для приготування 200мл 0,5н розчину за Zn?
23. Обчисліть, скільки грамів $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ потрібно для приготування 10л 3%-го розчину за Cu?
24. Розрахуйте молярність і мольну частку розчину, одержаного при змішуванні 70мл 70%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,415г/мл з 1000 3%-го розчину HNO_3 густиною 1,1г/мл.
25. Визначте титр і масову частку (%) 2,3М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115г/мл.
26. Визначте мольну частку і молярність 20,25%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115г/мл.
27. Обчисліть масову частку (%) розчину, одержаного в результаті розчинення 30г SO_3 в 200мл H_2O за нормальних умов.
28. Розрахуйте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 44,8л аміаку за нормальних умов в 200мл води.
29. Визначте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 34г аміаку за нормальних умов в 200мл води.
30. Розрахуйте, скільки мілілітрів 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61г/мл і 10,56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07г/мл необхідно взяти для приготування 1,5кг 25%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,178г/мл?

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

2.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник

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



Для стану рівноваги константа дисоціації води має вигляд

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.} \quad (2.1)$$

Оскільки в дисоційованій формі перебуває мізерна частина молекул води, то концентрацію її недисоційованих молекул вважають сталою величиною. Рівняння (2.1) можна записати

$$K[H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}, \quad (2.2)$$

де K_{H_2O} – йонний добуток води.

Як би не змінювались концентрації йонів H^+ або OH^- , їх добуток у будь-якому водному розчині є величиною сталою при кімнатній температурі. Йонний добуток води залежить лише від температури. З підвищенням температури збільшується йонний добуток води. При 25^0C $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$, а концентрації йонів гідрогену та гідроксиду однакові: $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Співвідношення між концентраціями йонів гідрогену та гідроксиду справедливе не лише для чистої води, але й для будь-яких водних розчинів.

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

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (2.3)$$

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

За аналогією використовують гідроксидний показник pOH

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad (2.4)$$

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

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14}; \quad pH + pOH = 14. \quad (2.5)$$

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

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

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

2.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів

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

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

$$a = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.6)$$

Залежно від ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні і слабкі. Сильні електроліти в розбавлених водних розчинах дисоціюють практично повністю, тобто необоротно. До них відносяться сильні кислоти, луги, а також усі розчинні солі. Слід зазначити, що яким би сильним не був електроліт, значення ступеня дисоціації може тільки наближатися до 100% (або до 1,0), але ніколи цієї межі досягти не може. Слабкі електроліти в розчинах дисоціюють частково, тобто процес їх дисоціації є оборотним. Для слабких електролітів $0 < a \ll 1$.

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



Тоді константа дисоціації цього електроліту матиме вигляд

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

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

$$K_d = \frac{a^2 \cdot C_M}{1 - a}, \quad (2.7)$$

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

Враховуючи, що для слабких електролітів ступінь дисоціації значно менша за одиницю ($a \ll 1$), то рівняння (2.7) спрощується і закон розведення Оствальда має вигляд

$$a = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (2.8)$$

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

$$pK = -\lg K_D. \quad (2.9)$$

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

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

$$a_i = c_i \cdot g_i, \quad (2.10)$$

де c_i – молярна концентрація електроліту, моль/л; g_i – коефіцієнт активності.

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

$$\lg g_i = -0,5 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (2.11)$$

де Z_i^2 – добуток зарядів катіону і аніону; I – йонна сила розчину, яку розраховують за рівнянням

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2). \quad (2.12)$$

Рівняння (2.11) справедливе для розчинів з $I < 0,01$.

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

$$\lg g_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{або} \quad \lg g_i = \frac{Z_i^2}{Z_+ \cdot Z_-} \lg g_{\pm}. \quad (2.13)$$

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

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

$$[H^+] = C_{к-ти}, \quad pH = -\lg C_{к-ти}, \quad (2.14)$$

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

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

$$pa_{H^+} = -\lg a_{H^+}. \quad (2.15)$$

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

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{C_{осн.}}; \quad pH = 14 + \lg C_{осн.}, \quad (2.16)$$

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

Концентрацію йонів гідрогену в розчинах одноосновної слабкої кислоти розраховують за рівнянням

$$[H^+] = \sqrt{K_{Д,к-ти} \cdot C_{к-ти}}, \quad (2.17)$$

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

Водневий показник таких кислот визначається за рівнянням

$$pH = \frac{1}{2} pK_{Д,к-ти} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ти}, \quad (2.18)$$

де $pK_{Д,к-ти} = -\lg K_{Д,к-ти}$.

Для слабких однокислотних основ

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{Д,осн.} \cdot C_{осн.}}}, \quad (2.19)$$

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

Водневий показник слабких основ розраховується за рівнянням

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} + \frac{1}{2} \lg C_{осн.}, \quad (2.20)$$

де $pK_{Д,осн.} = -\lg K_{Д,осн.}$.

2.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі

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

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

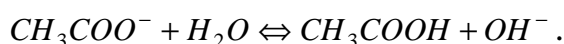
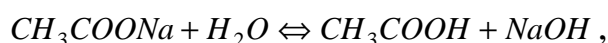
До гідролізу схильні солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою, сильною кислотою і слабкою основою та слабкою кислотою і слабкою основою.

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

- 1) ступенем гідролізу $h_{Г}$, що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;
- 2) константою гідролізу $K_{Г}$, як оборотного процесу, в якому через деякий час настає рівновага.

Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою

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



Константу і ступінь гідролізу солей цього типу розраховують за рівняннями

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{D,к-ти}} . \quad (2.21)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{соли}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{D,к-ти} \cdot C_{соли}}} . \quad (2.22)$$

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

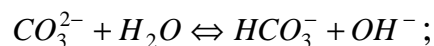
$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{D,к-ти}}{C_{соли}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{D,к-ти} + \frac{1}{2} \lg C_{соли} . \quad (2.23)$$

Таким чином, рН розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини $pK_{D,к-ти}$.

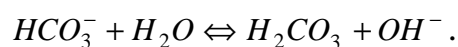
Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою

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

перша ступінь $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} ,$



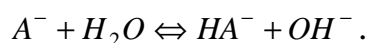
друга ступінь $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH} ,$



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



$K_{D,2} \ll K_{D,1}$. Отже перший ступінь гідролізу є найвигіднішим і завершеним. Схематично гідроліз таких солей можна представити



Константу гідролізу солей цього типу розраховують за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{Д,HA^-}}, \quad (2.24)$$

де $K_{Д,HA^-}$ - константа дисоціації слабкої кислоти за другим ступенем.

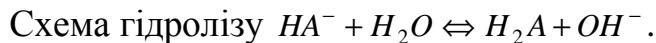
Ступінь гідролізу визначають за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,HA^-} \cdot C_{соли}}}. \quad (2.25)$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,HA^-}}{C_{соли}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{Д,HA^-} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}. \quad (2.26)$$

Гідроліз кислій солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою



Константу та ступінь гідролізу цих солей розраховують за рівняннями

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{Д,H_2A}}; \quad (2.27)$$

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{соли} \cdot \sqrt{K_{Д,H_2A} \cdot K_{Д,HA^-}}}, \quad (2.28)$$

де $K_{Д,H_2A}$ і $K_{Д,HA^-}$ - відповідно константи дисоціації кислоти за першим та другим ступенем.

Кислотність розчину солі визначають за рівняннями

$$[H^+] = \sqrt{K_{Д,H_2A} \cdot K_{Д,HA^-}} \quad \text{або} \quad pH = \frac{1}{2} pK_{Д,H_2A} + \frac{1}{2} pK_{Д,HA^-}. \quad (2.29)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

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

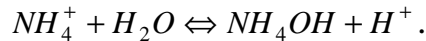
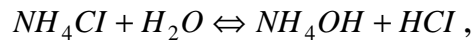
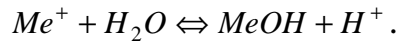


Схема гідролізу цих солей в загальному вигляді



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

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{соли}}{K_{Д,осн.}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}. \quad (2.30)$$

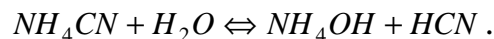
Константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{Д,осн.}}, \quad (2.31)$$

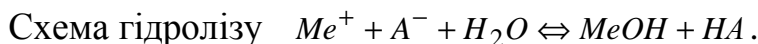
$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,осн.} \cdot C_{соли}}}. \quad (2.32)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою

Гідроліз таких солей можна представити реакцією в молекулярній формі



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



Константа гідролізу такої солі дорівнює

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot K_{Д,осн.}}. \quad (2.33)$$

Ступінь гідролізу розраховують за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{Д,к-ти} \cdot K_{Д,осн.}}}. \quad (2.34)$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{Д,к-ти}}{K_{Д,осн.}}} \quad \text{або} \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{Д,осн.} + \frac{1}{2} \lg pK_{Д,к-ти}. \quad (2.35)$$

2.4. Буферні розчини

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

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

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

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

$$[H^+] = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad pH = pK_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (2.36)$$

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

$$[OH^-] = K_{\text{Д,осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (2.37)$$

2.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте рН і $p\alpha_{\text{H}^+}$ розчину, одержаного при розчиненні 10мл 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61г/мл в 250мл води.

Розв'язування. Маса 10мл розчину H_2SO_4 дорівнює

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

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

100г розчину вміщує 70г H_2SO_4 ,

16,1г розчину вміщує Xг H_2SO_4 ,

$$X = \frac{16,1 \cdot 70}{100} = 11,27 \text{ г } H_2SO_4.$$

Кількість молей кислоти визначимо за рівнянням

$$n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{11,27}{98} = 0,115 \text{ моль.}$$

Тоді молярна концентрація розчину H_2SO_4 , враховуючи, що об'єм одержаного розчину $V_p = V(H_2SO_4) + V(H_2O) = 10 + 250 = 260$ мл, становитиме

$$C_M = \frac{n_{H_2SO_4} \cdot 1000}{V_p} = \frac{0,115 \cdot 1000}{260} = 0,44 \text{ моль/л.}$$

Так як H_2SO_4 - двоосновна кислота, то концентрація йонів гідрогену в розчині, виходячи з рівняння дисоціації $H_2SO_4 \Leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$, буде в два рази більшою за концентрацію кислоти.

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

Звідси водневий показник дорівнюватиме

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

Для визначення водневого показника, вираженого через активність йонів гідрогену, розрахуємо йонну силу розчину за формулою (2.12)

$$I = \frac{1}{2} \sum \left(C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,88 \cdot 1^2 + 0,44 \cdot 2^2) = 1,32.$$

Знаючи йонну силу розчину, коефіцієнт активності визначимо за рівнянням (2.13)

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

$$g_{H^+} = 0,54.$$

Тоді активність йонів гідрогену за рівнянням (2.10) дорівнюватиме

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

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

Задача 2. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену і ступінь гідролізу солі в розчині, одержаному при розчиненні 10,6г Натрій гідроген карбонату в

800мл води. Константи дисоціації карбонатної кислоти за ступенями відповідно дорівнюють $K_{Д, H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{Д, HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язування. Для кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, концентрацію йонів гідрогену розрахуємо за рівнянням (2.29)

$$[H^+] = \sqrt{K_{Д, H_2CO_3} \cdot K_{Д, HCO_3^-}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

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

$$n_{NaHCO_3} = \frac{m_{NaHCO_3}}{M_{NaHCO_3}} = \frac{10,6}{84} = 0,126 \text{ моль,}$$

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

Тоді молярну концентрацію солі визначимо з відповідної пропорції

800мл розчину вміщує 0,126 моля $NaHCO_3$,

1000мл розчину вміщують X моль $NaHCO_3$,

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

Ступінь гідролізу солі розрахуємо за рівнянням (2.28)

$$h_{Г} = \frac{10^{-14}}{C_{соли} \cdot \sqrt{K_{Д, H_2CO_3} \cdot K_{Д, HCO_3^-}}} = \frac{10^{-14}}{0,16 \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}} = 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 3. Скільки грамів солі $NaAc$ треба додати до 500мл 0,1М розчину етанової кислоти (CH_3COOH), щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену в розчині у 1000 разів? $K_{Д, HAc} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Розрахуємо концентрацію йонів гідрогену в 0,1М розчині HAc за формулою (2.17)

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

Суміш етанової кислоти з її сіллю – це кислий буферний розчин. Концентрація йонів гідрогену в буферному розчині визначається за рівнянням (2.36)

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

Звідки

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

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

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

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

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

До 500мл розчину треба додати у два рази менше солі, тобто 54,05г NaAc.

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

Розв'язування. Щоб розрахувати константу і ступінь гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, треба визначити константу дисоціації кислоти за рівнянням (2.26)

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

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

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

Константу гідролізу розрахуємо за рівнянням (2.21)

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

Ступінь гідролізу – за рівнянням (2.22)

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

2.6. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 1,12л HCl в 500мл води за нормальних умов.
2. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 4г натрій гідроксиду в 10л води.

3. Розрахуйте рН розчину, отриманого при розведенні 50мл 40,2%-го розчину етанової кислоти водою до 1000мл. $\rho=1,05\text{г/мл}$. $K_{\text{д,НАс}}=1,74\cdot 10^{-5}$.
4. Обчисліть рН розчину, одержаного при розчиненні 2,24л НСІ в 6000мл води за нормальних умов.
5. Розрахуйте рОН розчину, одержаного при розведенні 100мл 10%-го розчину метанової кислоти водою до 1500мл. $K_{\text{д,НСООН}}=1,8\cdot 10^{-4}$. $\rho=1,05\text{г/мл}$.
6. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині, 250мл якого містить 10,6г Na_2CO_3 . $K_{\text{д,НСO}_3^-} = 4,8\cdot 10^{-11}$.
7. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену, йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 500мл якого містить 8,2г NaAc . $K_{\text{д,НАс}}=1,74\cdot 10^{-5}$.
8. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 200мл якого містить 1,06г NaHCO_3 . $K_{\text{д,Н}_2\text{CO}_3} = 4,5\cdot 10^{-7}$. $K_{\text{д,НСO}_3^-} = 4,8\cdot 10^{-11}$.
9. Визначте концентрацію йонів гідрогену в розчинах: а) 0,5М розчин NaH_2PO_4 ; б) 0,3М розчин Na_2HPO_4 . $\text{p}K_1=1,96$; $\text{p}K_2=6,76$; $\text{p}K_3=12,44$.
10. Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі Амоній хлориду, отриманого при розчиненні 2,675г NH_4Cl в 500мл води. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76\cdot 10^{-5}$.
11. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині NH_4Ac , отриманого при розчиненні 3,85г солі в 250мл води. $K_{\text{д,НАс}}=1,74\cdot 10^{-5}$. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76\cdot 10^{-5}$.
12. Визначте концентрацію йонів гідрогену і водневий показник розчину, одержаного при розчиненні 6г NaAc і 12г етанової кислоти в 1л води. $K_{\text{д,НАс}}=1,74\cdot 10^{-5}$.
13. В 250мл води розчинили 50мл 40%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,88г/мл і 17,8г Амоній хлориду. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і водневий показник одержаного розчину. $K_{\text{д,НН}_4\text{OH}} = 1,76\cdot 10^{-5}$.
14. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, отриманому при розчиненні 1,12л Гідроген хлориду в 500мл води за нормальних умов.
15. В 500мл води розчинили 150мл 40,2%-го розчину етанової кислоти густиною 1,05г/мл. $K_{\text{д,НАс}}=1,74\cdot 10^{-5}$. Визначте активність йонів гідрогену та ступінь дисоціації кислоти в отриманому розчині.
16. Розрахуйте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50мл 40%-го розчину H_2SO_4 густиною 1,3г/мл і 300мл води.

17. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50мл 40%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,46г/мл і 12,5г Натрій ортофосфату з 500мл води, враховуючи тільки першу ступінь дисоціації кислоти. $K_{Д, H_3PO_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.
18. Розрахуйте, у скільки разів зміниться концентрація йонів гідрогену, якщо в 500мл 0,1М розчину метанової кислоти розчинити 13,6г Натрій форміату?
19. Скільки грамів Натрій ацетату необхідно додати до 400мл 0,1М етанової кислоти, щоб зменшити концентрацію іонів гідрогену в розчині в 100 разів? $K_{Д, НАс} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
20. Скільки мілілітрів 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892г/мл треба додати до розчину, який вміщує 10,7г Амоній хлориду в 500мл розчину, щоб рН=9,5? $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
21. Визначте концентрацію і активність йонів гідрогену, рН розчину, одержаного при розчиненні 6,675г Алюміній хлориду в 500мл розчину. Константа гідролізу солі дорівнює $1,35 \cdot 10^{-5}$.
22. Скільки грамів Ферум (III) хлориду необхідно розчинити в 500мл розчину, щоб рН=1,9? Константа гідролізу солі дорівнює $3,0 \cdot 10^{-3}$.
23. Скільки грамів етандіової кислоти треба розчинити в 100мл розчину, щоб рН розчину дорівнював 8,5? $K_{H_2C_2O_4,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{H_2C_2O_4,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$.
24. Визначте ступінь дисоціації і рН розчину, одержаного при розчиненні 50мл 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892г/мл в 200 мл води. $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
25. 500 розчину вміщує 4,3 пропенової кислоти. Визначте концентрацію йонів гідрогену, рН розчину і ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині. $K_{Д, CH_3CH_2COOH} = 1,35 \cdot 10^{-5}$.
26. Скільки грамів Амоній хлориду необхідно додати до 200мл 0,1М розчину амоній гідроксиду, щоб зменшити концентрацію йонів гідроксиду в 100 разі? $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
27. 500мл розчину вміщує 6,2г ортоборатної кислоти. Як зміниться рН розчину, якщо додати 20,2г Натрій тетраборату? $K_{Д, H_3BO_3} = 5,8 \cdot 10^{-10}$.
28. рН 0,1М розчину калієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 9,07. Визначте константу і ступінь гідролізу цієї солі.

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

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

3. РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ ОСАД - РОЗЧИН. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

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

нерозчинена речовина (осад) \leftrightarrow речовина у розчині.

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



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

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

$$ДР = a_{Me^+} \cdot a_{A^-} \quad \text{або} \quad (3.1)$$

$$ДР = [Me^+] \cdot [A^-] \cdot g_{Me^+} \cdot g_{A^-}, \quad (3.2)$$

де $[Me^+]$ і $[A^-]$ - відповідно концентрації катіонів і аніонів;

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

Оскільки розчинність малорозчинного електроліту у воді дуже мала, то й концентрація йонів у розчині буде малою, а йонна сила розчину буде

близькою до нуля. Тому коефіцієнти активностей йонів в таких розчинах будуть дорівнювати одиниці або наближатимуться до неї. Через це у виразах добутоків розчинності можна замість добутку активностей брати добуток концентрацій йонів.

$$DP = [Me^+] \cdot [A^-]. \quad (3.3)$$

Це значно спрощує розрахунки розчинності малорозчинних сполук.

Вираз добутку розчинності малорозчинної сполуки $Me_m A_n$, що дисоціює за рівнянням



матиме вигляд

$$DP = [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n. \quad (3.4)$$

Умови виділення та розчинення осаду електроліту:

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

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

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

Для бінарної малорозчинної сполуки MeA розчинність розраховується за рівнянням

$$P_{MeA} = \sqrt{DP_{MeA}}, \quad (3.5)$$

для малорозчинних сполук типу $Me_m A_n$

$$P_{Me_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{DP_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (3.6)$$

Для розчинення осаду треба зменшити концентрацію хоча б одного з йонів, що входить до складу малорозчинної сполуки. Це можливо внаслідок:

утворення слабкого електроліту; утворення стійких комплексних йонів; зв'язування йонів у летку сполуку; зміни ступеня окиснення.

3.1. Розв'язування типових задач

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

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

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

$$Ba_3(PO_4)_2 \Leftrightarrow 3Ba^{2+} + 2PO_4^{3-}.$$

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

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

Розрахуємо розчинність цієї сполуки за рівнянням (3.6)

$$P_{Ba_3(PO_4)_2} = m+n \sqrt[m \cdot n^n]{\frac{ДР_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}} = 3+2 \sqrt[3 \cdot 2^2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Концентрація йонів Ba^{2+} у розчині дорівнює

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

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

При введенні в розчин солі Na_3PO_4 можна прийняти, що загальна концентрація йонів PO_4^{3-} в розчині буде дорівнювати концентрації цієї солі.

Концентрацією йонів PO_4^{3-} , що утворюються при розчиненні $Ba_3(PO_4)_2$, можна знехтувати, оскільки розчинність цієї сполуки дуже мала.

Визначимо молярну концентрацію солі Na_3PO_4 :

$$M_{Na_3PO_4} = 164 \text{ г/моль}; \quad C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1 \text{ моль/л}; \quad [PO_4^{3-}] = C_M = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Вираз добутку розчинності $Ba_3(PO_4)_2$ після додавання у розчин солі Na_3PO_4 матиме вигляд

$$ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot 0,1^2.$$

$$\text{Звідси } [Ba^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{ДР_{Ba_3(PO_4)_2}}{0,1^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{10^{-2}}} = 8,45 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

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

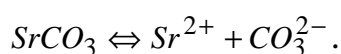
$$\frac{24 \cdot 10^{-9}}{8,45 \cdot 10^{-13}} = 2,84 \cdot 10^4 \text{ разів.}$$

Задача 2. Визначте добуток розчинності Стронцій карбонату, якщо його розчинність при $25^\circ C$ дорівнює 0,001554г/л. $M_{SrCO_3} = 148$ г/моль.

Розв'язування. Визначимо розчинність $SrCO_3$ в моль/л

$$P_{SrCO_3} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Стронцій карбонату дисоціює за схемою



Виходячи з рівняння дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності

$$DP = [Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 3. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження кобальт гідроксиду з 0,1М розчину Кобальт сульфату.

$$DP_{Co(OH)_2} = 2,0 \cdot 10^{-15}.$$

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



Тоді добуток розчинності становитиме

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

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

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

Звідси

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{DP_{Co(OH)_2}}{0,1}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-1}}} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Виходячи з йонного добутку води, маємо

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

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

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 7,1 \cdot 10^{-7} = 6,15.$$

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

Тоді

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

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{447 \cdot 10^{-5}} = 2,24 \cdot 10^{-10},$$

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

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

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



Звідси

$$K_{D,H_2S} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]},$$

а $[S^{2-}] = \frac{K_{D,H_2S} \cdot [H_2S]}{[H^+]^2}.$

Концентрацію йонів гідрогену в розчині слабкої етанової кислоти розрахуємо за рівнянням (2.17)

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

Тоді

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

Оскільки $NiSO_4$ - сильний електроліт, то $[Ni^{2+}] = C_{соли} = 0,1$ моль/л.

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

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

Отже, за цих умов осад NiS буде випадати.

3.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
2. Визначте добуток розчинності Кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069г/л при 25°C.
3. Розчинність Кальцій карбонату при 25°C дорівнює 0,00069г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність Кальцій карбонату, якщо до 0,5л цього розчину додати 10,6г Na_2CO_3 ? $DP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.
4. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум (II) хлориду при змішуванні 0,05н розчину Плюмбум (II) нітрату з рівним об'ємом 0,05н розчину гідроген хлориду? $DP_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
5. Обчисліть, чи буде утворюватись осад Стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів $SrCl_2$ і K_2SO_4 ? $DP_{SrSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
6. Визначте, чи буде випадати осад Барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів $BaCl_2$ і K_2SO_4 ? $DP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
7. Концентрація йонів S^{2-} у водному розчині дигідроген сульфіді дорівнює $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфіді в насиченому розчині Плюмбум (II) хлориду? $DP_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $DP_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.
8. Розрахуйте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4} М розчину $Pb(NO_3)_2$ і 10^{-3} М розчину $Fe_2(SO_4)_3$? $DP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.
9. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження алюміній (III) гідроксиду, якщо $DP_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а початкова концентрація йонів Al^{3+} в розчині – 0,1 моль/л.
10. Визначте кількість грамів йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$. $DP_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.
11. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині Кальцій ортоарсенату. $DP_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.

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

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

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

15. Визначте величини рН, при яких починається і закінчується осадження ферум (II) гідроксиду і ферум (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть різницю в кислотності розчинів. $DP_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}$;
 $DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

16. Обчисліть величину рН, при якій починається осадження хром (II) гідроксиду і хром (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть, якому ступеню окислення хрому надають перевагу при його відділенні шляхом осадження розчином аміаку? $DP_{Cr(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-17}$
 $DP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}$.

17. Розрахуйте добуток розчинності Барій пірофосфату, якщо в 100мл розчину міститься $88,47 \cdot 10^{-4}$ г $Ba_2P_2O_7$.

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

19. Розчин містить 0,16г бром-іону. Визначте кількість мілілітрів 10^{-2} М розчину Плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження $PbBr_2$.
 $DP_{PbBr_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.

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

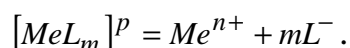
21. Чи можна вважати розчин Аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л?
 $DP_{Ag_3PO_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.
22. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад магній (II) гідроксиду з 0,02М розчину Магній (II) хлориду у присутності 0,02М розчину Амоній хлориду?
 $DP_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.
23. Визначте концентрацію хромат-іонів на початку осадження Плюмбум хромату з 0,01М розчину Плюмбум (II) нітрату. $DP_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.
24. Чи можливе осадження Цинк сульфїду з розчину, що містить 0,04моль/л Цинк сульфату і 0,4моль/л Амоній хлориду, насиченого дигідроген сульфїдом? $DP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.
25. Визначте концентрацію амоній гідроксиду, при якій починається утворення осаду ферум (III) гідроксиду з 0,001М розчину Ферум (III) хлориду. $DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
26. Визначте концентрацію йонів Pb^{2+} : а) в насиченому розчині Плюмбум хромату; б) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01М розчину Na_2CrO_4 ; в) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01М розчину $Pb(NO_3)_2$. $DP_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.
27. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад Манган сульфїду при насиченні гїдроген сульфїдом розчину, що містить 0,01М $MnSO_4$, 0,1М NH_4Cl і 0,01М NH_4OH ?
 $DP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-10}$; $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$;
 $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.
28. Визначте рН розчину, при якому з 0,01М Ферум (II) сульфату не буде випадати осад Ферум (II) сульфїду при насиченні цього розчину дигідроген сульфїдом. $DP_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.
29. Визначте добуток розчинності Плюмбум (II) йодиду, якщо для розчинення 1,16г цієї солі потрібно 2л води.
30. Визначте залишковий вміст йонів Ag^+ (г/л) при насиченні розчину гїдроген сульфїдом при рН=1. $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$;
 $DP_{Ag_2S} = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

4. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАННЯ І ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

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

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

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



Міцність комплексних йонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_H = \frac{[Me^{n+}] \cdot [L^-]^m}{[(MeL_m)^p]}, \quad (4.1)$$

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

$[L^-]$ - рівноважна концентрація йонів ліганду в ступені, що дорівнює координаційному числу - m; $[(MeL_m)^p]$ - рівноважна концентрація комплексного йона в розчині; p – заряд комплексного йона.

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

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

Кількісною характеристикою реакцій окиснення – відновлення є окисно-відновний потенціал. На електродний потенціал окисно – відновної

системи впливають активності (концентрації) окисної і відновної форми, температура і, в багатьох випадках, рН середовища. Залежність електродного потенціалу (ϕ) від цих факторів виражає рівняння Нернста

$$j = j^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}} \quad (4.2)$$

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

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

$$j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}}. \quad (4.3)$$

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

$$j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ок.}}{C_{відн.}}. \quad (4.4)$$

Для металевих редокс – систем $Me^{n+} + ne^- = Me^o$ розрахункова формула виглядає наступним чином

$$j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad \text{або} \quad j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]. \quad (4.5)$$

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

$$j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок.} \cdot a_{H^+}^m}{a_{відн.}} \quad \text{або} \quad j = j^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ок.} \cdot C_{H^+}^m}{C_{відн.}}, \quad (4.6)$$

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

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням

$$j_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 p a_{H^+} \text{ або } j_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 p H, \quad (4.7)$$

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

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою

$$E = j_K - j_A, \quad (4.8)$$

де j_K і j_A - відповідно потенціал катода і анода, В.

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

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (4.9)$$

де a_1 і a_2 - активності йонів металу в розчинах за умови, що $a_1 > a_2$.

Константу рівноваги окисно – відновної реакції розраховують за рівнянням

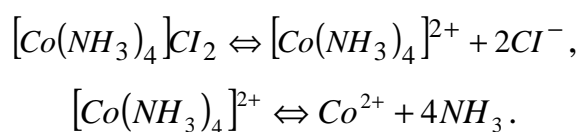
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n(j_{\text{ок.}}^o - j_{\text{відн.}}^o)}{0,059}, \quad (4.10)$$

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

4.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[Co(NH_3)_4]Cl_2$, якщо до нього додати 1М розчин аміаку. $K_H = 8,5 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язування. Дисоціація комплексної сполуки $[Co(NH_3)_4]Cl_2$ відбувається за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_H = \frac{[Co^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Co(NH_3)_4]^{2+}}$$

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

Тоді
$$K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1}$$

Звідси

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

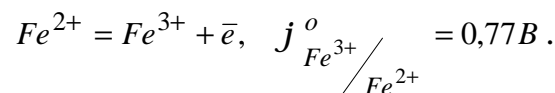
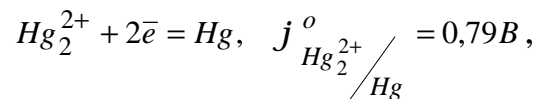
Якщо до розчину комплексної сполуки додати 1М розчин NH_3 , то

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

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

Задача 2. Визначте константу рівноваги і напрямок реакції $Hg_2(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_2 \Leftrightarrow 2Hg + 2Fe(NO_3)_3$.

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



Константу рівноваги окисно – відновної реакції розрахуємо за рівнянням (4.10)

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

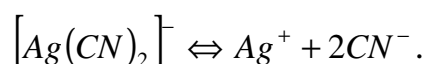
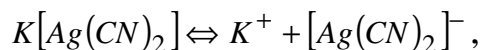
Звідси

$$K_{рівн.} = 10^{0,678} = 4,76.$$

Оскільки константа рівноваги незначно відрізняється від одиниці, то система знаходиться близько до рівноважного стану, злегка зсунутому в бік продуктів реакції.

Задача 3. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $K[Ag(CN)_2]$ додати 16,6г KJ ? $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$; $ДР_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Розв'язування. Комплексна сполука дисоціює за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

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

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

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

Звідси

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

Розрахуємо кількість молей доданої солі KJ

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

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

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

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

Задача 4. Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+ / Ag в насиченому розчині Аргентум йодиду, а також після додавання в розчин

3,32г/л Калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $DP_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$;

$$j_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799В.$$

Розв'язування. Потенціал срібного електрода зануреного у насичений розчин Аргентум йодиду розрахуємо за рівнянням Нернста (4.5)

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

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

$$DP_{AgJ} = [Ag^+] \cdot [J^-].$$

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

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

Тоді

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

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

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

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію йонів Ag^+

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

Тоді

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

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

4.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) $0,1M NiCl_2$; б) $0,1M [Ni(NH_3)_6]Cl_2$; в) $0,1M [Ni(NH_3)_6]Cl_2$ в присутності $1M$ розчину NH_3 . $K_H = 6 \cdot 10^{-9}$.
2. Константа нестійкості йонів $[Ag(CN)_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в $10^{-2}M$ розчині $[Ag(CN)_2]^-$, а також після додавання до цього розчину $10^{-2}M KCN$. Пояснить різницю.
3. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $Au / [Au(NH_3)_4]^{3+} 0,1M // 0,1M AuCl_3 / Au$ дорівнює $0,067V$.
4. Обчисліть концентрацію іонів Cd^{2+} в $10^{-2}M$ розчині $K_2[Cd(CN)_4]$ в присутності $6,5г/л KCN$. $K_H = 1,4 \cdot 10^{-17}$.
5. Мідний електрод занурений в $0,1M$ розчини: а) $[Cu(NH_3)_2]Cl$; б) $K[Cu(CN)_2]$; в) $Na[CuCl_2]$. Константи нестійкості цих комплексних сполук відповідно дорівнюють $1,38 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $4,47 \cdot 10^{-6}$. Визначте потенціал електрода в кожному розчині. $j_{Cu^+/Cu}^0 = 0,521V$.
6. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум хлориду, якщо до $0,1M$ розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ додати $0,1$ моль хлорид-іону? $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
7. Визначте, чи буде випадати осад $AgBr$, якщо до $0,1M$ розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, який вміщує $0,1$ моль/л NH_3 , додати $0,01$ моль/л KBr . $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$.
8. Визначте, чи випадє осад Аргентум броміду, якщо до $0,01M$ розчину $[Ag(CN)_2]^-$ додати $0,1M KBr$? $DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$.
9. Скільки молей аміаку повинен вміщувати $1л$ $0,1M$ розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, щоб при додаванні до цього розчину $0,745г KCl$ не утворювався осад $AgCl$? $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_H = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
10. Розрахуйте масу йонів Co^{2+} , що вміщує $1л$ $0,1M$ розчину $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. $K_H = 1,25 \cdot 10^{-5}$.

11. Розрахуйте константу рівноваги реакції $J_2 + HAsO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow H_3AsO_4 + 2HJ$ при $pH = 1$ і $pH = 9$ та визначте, в який бік зсунута рівновага цієї реакції.

$$j_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V; j_{J_2/2J^-}^0 = 0,536V.$$

12. Розрахуйте потенціал напівреакції $H_3AsO_4 + 2H^+ \Leftrightarrow HAsO_2 + 2H_2O$ при $pH = 1$, $[H_3AsO_4] = 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[HAsO_2] = 10^{-1} \text{ моль/л}$. $j_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V$.

13. Розрахуйте потенціал напівреакції $AsO_4^{3-} + 2H_2O \Leftrightarrow AsO_2^- + 4OH^-$ при $pH = 9$, $[AsO_4^{3-}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[AsO_2^-] = 10^{-1} \text{ моль/л}$ та визначте окисно-відновну здатність цієї системи. $j_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}^0 = 0,56V$.

14. Напишіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари MnO_4^-/Mn^{2+} та розрахуйте потенціал цієї пари при $pH = 1$, $[MnO_4^-] = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[Mn^{2+}] = 10^{-1} \text{ моль/л}$. Якими властивостями володіє дана система в окисно-відновних реакціях? $j_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51V$.

15. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари MnO_4^-/MnO_2 та визначте потенціал цієї пари при $pH = 7$; $[MnO_4^-] = 10^{-1} \text{ моль/л}$; $j_{MnO_4^-/MnO_2}^0 = 0,6V$.

16. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ та визначте потенціал цієї пари при $pH = 9$, $[CrO_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ моль/л}$; $j_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3}^0 = -0,13V$.

17. Визначте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила елемента $Pt, H_2 / H^+ (a = 10^{-1} M) // KCl, AgCl_{нас.} / Ag$ дорівнює $0,132V$.

$$j_{AgCl/Ag}^0 = 0,224V.$$

18. Розрахуйте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента

$$Ag / AgCl_{нас.}, KCl // 0,1M, AgNO_3 / Ag, \text{ рівна } 0,223V. j_{AgCl/Ag}^0 = 0,224V, j_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799V.$$

19. Електрорушійна сила гальванічного елемента $Ni/NiSO_4 // H_2SO_4 / H_2, Pt$, дорівнює 0,309В. Визначте активність іонів Ni^{2+} , якщо концентрація іонів H^+ становить 1моль/л. $j_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,23В$.

20. Визначте потенціал окисно-відновної пари MnO_4^-/Mn^{2+} при $pH = 7$, $a_{MnO_4^-} = 10^{-1}$ моль/л, $a_{Mn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $j_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,54В$.

21. Визначте кислотність середовища, якщо потенціал окисно-відновної пари MnO_4^-/Mn^{2+} при $a_{Mn^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л; $a_{MnO_4^-} = 10^{-4}$ моль/л, дорівнює 0,778В.

$$j_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,54В.$$

22. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин AgJ , що вміщує йодид-іони, активність яких дорівнює 1моль/л.

$$j_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799В, ДР_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

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

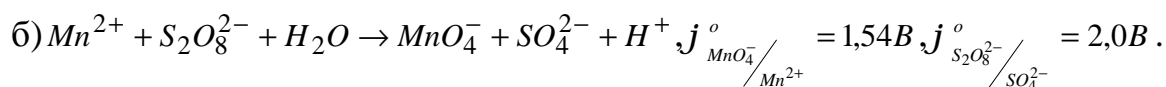
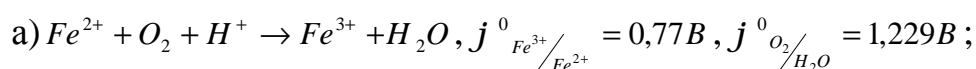
$$j_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77В, j_{кал.}^0 = 0,2438В.$$

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

25. Розрахуйте електрорушійну силу і константу рівноваги реакції, що протікає в гальванічному елементі $Zn/Zn^{2+}(0,01М) // Sn^{2+}(0,01М)/Sn$.

$$j_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763В, j_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,140В. \text{ Напишіть рівняння реакції.}$$

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



27. Для реакції $J_2 + HAsO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow H_3AsO_4 + 2J^- + 2H^+$ розрахуйте константу рівноваги при $pH = 2$ і $pH = 8$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть напрям реакції за даних умов.

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

28. Для реакції $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 1$ і $\text{pH} = 10$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть в який бік зсунута рівновага цієї реакції за даних умов? $j_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^0 = 1,52\text{В}$, $j_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087\text{В}$.

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

30. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в $0,5\text{M}$ розчин етанової кислоти, $K_{\text{Д,НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; б) в 10% розчин HCN , $K_{\text{Д,HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$; в) в розчин, 1л якого вміщує $5,61\text{г}$ KOH .

5. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

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

5.1. Гравіметричний метод аналізу

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

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

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

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

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

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

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

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

Осаджувана і гравіметрична форми повинні задовольняти ряду вимог.

Сполука, що є осаджуваною формою, повинна бути малорозчинною, що необхідно для повного осадження елемента, що визначається. Бажано, щоб структура осаду давала можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання його від домішків. Цій вимозі відповідають

крупнокристалічні осад. При прожарюванні форма осадження повинна легко і повністю перетворюватись у гравіметричну форму.

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

Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити його буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика помилка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу.

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

- форма осадження є кристалічним осадом

$$m_{нав.} = \frac{0,5 \cdot m M_{виз.р.}}{n M_{гр.ф.}} ; \quad (5.1)$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{нав.} = \frac{0,1 \cdot m M_{виз.р.}}{n M_{гр.ф.}} , \quad (5.2)$$

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

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

$$m, г = F \cdot m_{нав.}, \quad (5.3)$$

$$w, \% = \frac{m_{гр.ф.} \cdot F \cdot 100}{m_{нав.}}, \quad (5.4)$$

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

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

$$F = \frac{mM_{виз.р.}}{nM_{гр.ф.}} \quad (5.5)$$

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

5.1.1. Розв'язування типових задач.

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

Розв'язування. Визначимо фактор перерахунку за рівнянням (5.5)

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

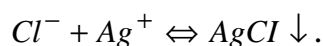
$$\text{б) } F = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

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

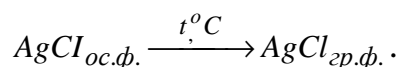
$$\text{г) } F = \frac{M_{KAlSi_3O_8}}{3 \cdot M_{SiO_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

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

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



Переведення осадженої форми у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду



Для розрахунку вмісту хлорид-іонів треба розрахувати фактор перерахунку за рівнянням (5.5)

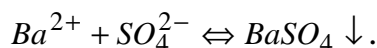
$$F = \frac{A_{Cl}}{M_{AgCl}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (5.4)

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

Задача 3. Розрахуйте об'єм 0,5М розчину сульфатної кислоти, необхідної для кількісного осадження йонів Ba^{2+} з наважки масою 0,5000г, що вміщує $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

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



$$M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 244\text{г/моль}; \quad M(H_2SO_4) = 98\text{г/моль}.$$

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

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

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

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2\text{г}.$$

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

$$1,5 \times 0,2 = 3\text{г}.$$

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

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 1000}{M_{H_2SO_4} \cdot C_{H_2SO_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1\text{мл}.$$

5.1.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте масову частку $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ у технічному препараті Магній сульфату, якщо з наважки масою 0,4285г отримали 0,1920г $Mg_2P_2O_7$.
2. З наважки бронзи масою 0,4867г отримали 0,2706г SnO_2 . Визначте масову частку Стануму в сплаві.
3. Розрахуйте масу наважки сталі, що вміщує 0,05% Сульфур, яку треба взяти для отримання 0,0075г осаду $BaSO_4$.
4. Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві, якщо з наважки сплаву масою 0,3000г отримали 0,1528г $AgCl$.
5. З 0,6422г доломіту при проведенні аналізу отримали 0,4520г $CaMoO_4$. Розрахуйте масову частку Кальцію і Кальцій карбонату у доломіті.
6. З наважки 0,6254г глини після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,2484г CaO і 0,0754г MgO . Обчисліть масову частку Кальцію і Магнію у глині.
7. З наважки 0,3628г Манган карбонату виділили осад $MnNH_4PO_4$, після прожарювання якого отримали 0,4326г $Mn_2P_2O_7$. Розрахуйте масову частку Мангану у технічному $MnCO_3$.
8. З наважки 1,0000г бабіту, що містить Sb , Sn , Cu , Pb і Zn , після відповідної обробки отримали 0,0915г Sb_2S_3 , 0,2107г SnO_2 , 0,0229г $CuCN$, 0,0093г $PbCrO_4$ і 0,0046г $Zn_2P_2O_7$. Розрахуйте масову частку кожного компонента у сплаві.
9. При аналізі проби граніту з наважки 1,0960г було отримано 0,0198г прожареного осаду $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Розрахуйте масову частку Фосфору у граніті.
10. Вміст Алюмінію у бокситі складає 30% (по масі). Яку наважку необхідно взяти для визначення Алюмінію, щоб маса прожареного осаду Al_2O_3 становила 0,1500г?
11. З наважки 1,0000г сталі отримали осад SiO_2 і WO_3 загальною масою 0,1021г. Після обробки осаду HF і видалення SiO_2 маса залишку WO_3 дорівнювала 0,0712г. Розрахуйте масову частку Силіцію і Вольфраму в сталі.

12. При визначенні Ніколу в сталі гравіметричним методом узяли наважку сталі 0,8450г. Після відповідної обробки маса гравіметричної форми NiO дорівнювала 0,2140г. Розрахуйте масову долю Ніколу в сталі.
13. Наважка сталі 1,0000г розчинена у кислоті. Після відповідної обробки отримано 0,1425г WO_3 . Визначте масову частку Вольфраму в сталі.
14. Для визначення Алюмінію гравіметричним методом наважка сплаву 0,4620г була розчинена в мірній колбі ємкістю 100мл. Для аналізу узяли 25мл розчину і після відповідної обробки отримали 0,2042г Al_2O_3 . Визначте масову частку Алюмінію в сплаві.
15. З наважки цементу масою 1,5000г отримали після відповідної обробки 0,2105г прожареного осаду $Mg_2P_2O_7$. Розрахуйте масову частку MgO у цементі.
16. Розрахуйте масову частку компонентів у дюралюмінію, якщо з його наважки 0,5000г при проведенні аналізу отримали 0,8020г Al_2O_3 ; 0,0091г $Mg_2P_2O_7$; 0,0025г Mg_3O_4 і 0,0385г CuS .
17. Масова частка Кальцію в доломіті складає 14,1%. Визначте масу наважки доломіту, якщо після відповідної обробки отримали 0,4490г $CaMoO_4$.
18. Розрахуйте масову частку Кобальту в сплаві, якщо з наважки 0,2100г після осадження і прожарювання отримали 0,1012г Co_2O_3 .
19. З наважки сплаву 0,4267г отримали 0,2304г SnO_2 . Розрахуйте масову частку Стануму в цьому сплаві.
20. Розрахуйте масу наважки силікату, який містить 21,74% SiO_2 . При прожарюванні було отримано 0,0724г SiO_2 .
21. З наважки чавунної стружки масою 1,5462г після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,1436г SiO_2 і 2,1140г Fe_2O_3 . Визначте масову частку Силіцію і Феруму в чавуні.
22. Наважку руди 0,4124г розчинили і обробили відповідним способом. Після прожарювання отримали 0,2514г Sb_2S_3 . Обчисліть масову частку Стибію в руді.
23. Наважку сплаву 1,0000г розчинили і після відповідної обробки отримали 0,2500г $Cu(OH)_2$. Розрахуйте масову частку CuO у сплаві.
24. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Яку наважку руди необхідно взяти, щоб після відповідної обробки отримати 0,4150г Fe_2O_3 ?

25. З розчину солі Калію отримали осад $KClO_4$, маса якого після прожарювання складала 0,1528г. Визначте масу Калію, що міститься в розчині.
26. Розрахуйте масову частку Fe_3O_4 у магнітному залізняку, якщо з 0,6000г технічного залізняку отримали 0,4326г Fe_2O_3 .
27. З наважки сплаву масою 0,5783г після відповідної обробки виділили Купрум у вигляді Cu_2S , маса якого дорівнювала 0,1274г. Визначте масову частку Купруму в сплаві.
28. З наважки кам'яного вугілля 2,6248г після відповідної обробки отримали 0,3248г $BaSO_4$. Визначте масову частку Сульфуру в кам'яному вугіллі.
29. З наважки 0,5808г залізної руди після розчинення, осадження і прожарювання осаду отримали 0,3582г Fe_2O_3 . Розрахуйте масову частку Феруму в руді.
30. Зразок вміщує Al , Mg і Pb . Після відповідної обробки отримали 0,5620г $Al(C_9H_6ON)_3$; 0,4380г $Mg_2P_2O_7$ і 0,5220г $PbSO_4$. Визначте масову частку кожного компонента в зразку.

5.2. Титриметричний метод аналізу

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

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

Основна операція методу – титрування. Титрування – це процес поступового добавляння розчину відомої концентрації з бюретки до розчину речовини, що визначається. Розчин, концентрація якого відома з високою точністю, називається титрованим, стандартним, робочим або титрантом.

Титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності – це момент, коли речовини прореагують у відповідності до закону еквівалентів. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів. Індикатор – це речовина, яка за певних умов змінює свій колір. Вибір індикатору залежить від типу реакції.

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

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

5.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Реакції в титриметричному аналізі повинні задовольняти наступним вимогам:

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

5.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

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

1. Метод кислотно – основного титрування

В основі цього методу лежать кислотно – основні реакції, пов'язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна рН

спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують рН-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

2. Метод окисно – відновного титрування

В основі цього методу лежать реакції окиснення – відновлення. В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки еквівалентності використовують окисно – відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

3. Метод осадження і комплексоутворення

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

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

За способом титрування розрізняють методи прямого і непрямого титрування.

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

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

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

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

5.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі

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

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (5.6)$$

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

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

$$m_A = \frac{C_{титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A}}{1000}; \quad (5.7)$$

$$m_A = V_{титр.} \cdot T_{B/A}; \quad (5.8)$$

$$w_{A,\%} = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \quad (5.9)$$

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

3. Розрахунок вмісту речовини при титруванні методом аліквотування

$$w_{A,\%} = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.} \cdot V_{ал.}}, \quad (5.10)$$

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

4. Розрахунки вмісту речовини при зворотному титруванні

$$w_{A,\%} = \frac{(C_{H,надл.} \cdot V_{надл.} - C_{H,титр.} \cdot V_{титр.}) \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \quad (5.11)$$

де $C_{H,надл.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, надлишок якого додається до аналізуемого розчину, моль-екв/л; $V_{надл.}$ – об'єм

надлишкового титрованого розчину, мл; $C_{H,титр.}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, яким титрується надлишок, моль-екв/л; $V_{титр.}$ – об'єм цього титрованого розчину, мл; $M_{e,A}$ – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $m_{нав.}$ – маса наважки, г.

5. Розрахунки молярної маси еквівалента

- кислоти
$$M_{e,к.} = \frac{M_{к.}}{n_{H^+}}, \quad (5.12)$$

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

- основи
$$M_{e,осн.} = \frac{M_{осн.}}{n_{OH^-}}, \quad (5.13)$$

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

- солі
$$M_{e,с.} = \frac{M_{с.}}{n_{Me} \cdot Z_{Me}}, \quad (5.14)$$

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

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

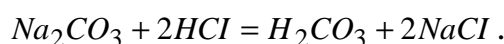
$$M_{e,i} = \frac{M_i}{n} \quad (5.15)$$

де M_i – молярна маса речовини, г/моль; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі цієї речовини.

5.2.4. Розв'язування типових задач

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

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



Молярну концентрацію еквівалента хлоридної кислоти визначимо за рівнянням (5.10)

$$C_{H, HCl} = \frac{m_{Na_2CO_3} \cdot V_{ал.} \cdot 1000}{V_{М.К.} \cdot V_{HCl} \cdot M_{e, Na_2CO_3}}.$$

Молярна маса еквівалента Натрій карбонату у відповідності до реакції дорівнює

$$M_{e, Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль-екв.}$$

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

Титр хлоридної кислоти розрахуємо за формулою

$$T_{HCl} = \frac{C_{H, HCl} \cdot M_{e, HCl}}{1000}.$$

Молярна маса еквівалента хлоридної кислоти дорівнює

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

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

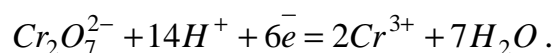
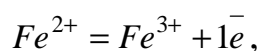
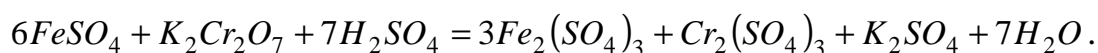
Титр розчину хлоридної кислоти за натрій гідроксидом розрахуємо за рівнянням

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

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

Задача 2. Наважку руди масою 0,5124г розчинили у відповідному розчиннику. На титрування іонів Fe^{2+} було витрачено 21,3мл 0,1052н розчину $K_2Cr_2O_7$. Визначте масову частку Феруму в розчині.

Розв'язування. При титруванні аналізованого розчину $K_2Cr_2O_7$ протікає реакція



Масову частку Феруму у руді визначимо за рівнянням (5.9)

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

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

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

Тоді

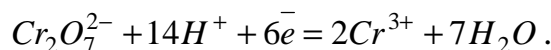
$$w_{Fe}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5\% .$$

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

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням (5.6)

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

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



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

Тоді

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

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

Розв'язування. Вміст Феруму в руді при титруванні розчину методом аліквотування розрахуємо за рівнянням (5.10)

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

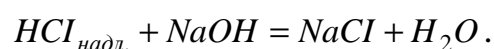
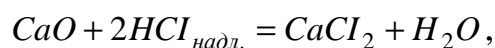
Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

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

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

Задача 5. Для визначення вмісту Кальцію наважку шлаку масою 0,5215г розчинили в 50мл 0,1018н розчину HCl . Після закінчення реакції надлишок HCl відтитрували 23,7мл 0,1037н розчину $NaOH$. Розрахуйте масову частку Кальцію в шлаці.

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



Вміст Кальцію визначимо за рівнянням (5.11)

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

Молярна маса еквівалента Кальцію дорівнює

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

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

5.2.5. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте, яку наважку 95% каустичної соди треба взяти для аналізу на вміст $NaOH$, щоб на титрування отриманого з неї розчину пішло 30мл 0,1241н розчину гідроген хлориду?
2. Розрахуйте масу Кальцій хлориду, якщо на його титрування пішло 18,45мл 0,2112н розчину гідроген хлориду.
3. В мірній колбі ємкістю 250мл приготували розчин зразка, що містить KOH . На титрування 50мл цього розчину витрачено 38,46мл 0,0503н розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте масу KOH в зразку.
4. Для визначення Сульфуру в сталі наважку 4,0000г спалили в печі у потоці Оксигену. Отриманий газ SO_2 поглинули водою і відтитрували 1,6мл розчину J_2 , титр якого дорівнює 0,0066г/мл. Розрахуйте масову частку Сульфуру в сталі.

5. Визначте масову частку Цинку в руді, якщо на титрування розчину, виготовленого з наважки руди 0,9030г, було витрачено 19,51мл 0,1015н розчина Трілона Б.
6. Наважку сплаву 0,7420г розчинили і на титрування Купруму було витрачено 15,21мл 0,1024н розчину $NaCNS$. Розрахуйте масову частку Купруму в сплаві.
7. Визначте масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, необхідну для приготування 0,5л 0,1125н розчину $K_2Cr_2O_7$. Реактив використовується у методі окисно-відновного титрування.
8. Наважку сплаву, що містить Купрум, масою 0,1200г перевели у розчин. На титрування цього розчину було витрачено 13,80мл $KCNS$ з титром розчину за речовиною, що визначається, 0,0066г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві.
9. Наважку руди 2,0410г розчинили у мірній колбі ємкістю 200мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 12,46мл 0,1041н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Феруму в руді.
10. Визначте вміст Калій хлориду в 250мл розчину, якщо на титрування 25мл цього розчину витрачено 34мл 0,1050н розчину $AgNO_3$.
11. Обчисліть масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно узяти для приготування 250мл розчину з титром розчину $K_2Cr_2O_7$ за залізом 0,0061г/мл.
12. Визначте молярну концентрацію еквівалента і титр розчину калій гідроксиду, якщо на титрування наважки 0,1495г $H_2C_4H_4O_4$, яка була розчинена у воді, витрачено 25,2мл розчину лугу.
13. До наважки масою 0,1508г $K_2Cr_2O_7$ додали надлишок KI і HCl . На титрування йоду, що виділився в результаті реакції, пішло 22,55мл розчину $Na_2S_2O_3$. Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину $Na_2S_2O_3$ за йодом.
14. Визначте масову частку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в препараті етандіової кислоти, якщо на титрування наважки 0,1500г кислоти, яка була розчинена у воді, витрачено 25,6мл 0,0900н розчину KOH .

15. Обчисліть титр хлоридної кислоти за кальцій оксидом, якщо на титрування розчину, що містить 0,1114г $CaCO_3$, витрачено 27,65мл розчину хлоридної кислоти.
16. Наважку сплаву 2,2448г розчинили у мірній колбі ємкістю 250мл. На титрування 25мл отриманого розчину витрачено 30мл 0,1021н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Стануму в сплаві.
17. Наважку шлаку 1,2436г розчинили в 50мл 0,1н розчину хлоридної кислоти. На титрування надлишку кислоти витрачено 30мл 0,1н розчину натрій гідроксиду. Визначте масову частку CaO в шлаці.
18. Визначте масу наважки хімічно чистого Калій йодиду, необхідну для приготування 200мл розчину такої концентрації, щоб на титрування цього розчину пішло 15мл 0,1н розчину Купрум(II) сульфату.
19. Наважку сплаву 1,0000г розчинили у відповідній кислоті. Розчин, що містить Купрум, відтитрували 15,76мл 0,3250н розчином Калій ціаніду. Розрахуйте масову частку CuO в сплаві.
20. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Визначте масу наважки руди, яку необхідно узяти, щоб на титрування розчину пішло 20мл 0,2594н розчину $KMnO_4$.
21. Наважку мармуру масою 0,5668г розчинили у 30мл хлоридної кислоти з $T_{HCl} = 0,002871$ г/мл. Надлишок кислоти відтитрували 14,1мл 0,8718М розчину натрій гідроксиду. Обчисліть масову частку не карбонатних домішок у мarmorі.
22. До розчину $(NH_4)_2SO_4$ додали 25мл розчину $NaOH$ з $T = 0,008922$ г/мл. Розчин кип'ятили до повного виділення аміаку. На титрування надлишку $NaOH$ витратили 8,65мл розчину HCl з $T = 0,007236$ г/мл. Обчисліть масу $(NH_4)_2SO_4$ у розчині.
23. Наважку бури масою 2,0712г розчинили у воді і отримали 100мл розчину. На титрування 20мл розчину витратили 21,8мл розчину HCl . $T_{HCl/NaOH} = 0,003974$ г/мл. Визначте масову частку Натрій тетраборату $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ у бурі, яку аналізували.
24. Визначте наважку етандіової кислоти для приготування 200мл розчину, якщо на титрування 20мл цього розчину витратили 40мл 0,1М розчину натрій гідроксиду.

25. Наважку сплаву, що містить Аргентум, масою 0,2832г розчинили в розчині нітратної кислоти. На титрування йонів Ag^+ витратили 22,4мл 0,1М розчину NH_4SCN . Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.
26. Наважку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ масою 0,7500г розчинили у воді, додали 25мл розчину KOH . Надлишок KOH відтитрували 4,02мл 0,1250н розчину HCl . Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину калій гідроксиду.
27. Для визначення маси Алюмінію у розчині до нього добавили 15мл 0,11М розчину комплексону III. Надлишок реактиву відтитрували 12мл 0,1021М розчином $CaCl_2$ з мурексидом. Обчисліть масу Алюмінію у розчині.
28. Наважку вапняку 0,1836г розчинили у хлороводневій кислоті. Кальцій осадили у вигляді CaC_2O_4 . Потім промитий осад розчинили у сірчаній кислоті. Розчин відтитрували 22,3мл $KMnO_4$ з $T_{KMnO_4/CaCO_3} = 0,005820$ г/мл. Обчисліть масову частку $CaCO_3$ у вапняку.
29. Визначте наважку руди, що вміщує 70% Fe_2O_3 , яку треба взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування солі Феруму(II) було витрачено 30мл 0,1н розчину $KMnO_4$.
30. Розрахуйте масову частку Феруму в залізному дроті, якщо після відповідної обробки наважки дроту масою 0,1400г отриманий розчин $FeSO_4$ відтитрували 24,85мл 0,1н розчину $KMnO_4$.

6. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10^{-8} моль/л.
2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.
3. Відсутність суб'єктивної помилки експериментатора.
4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.
5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2-0,3В.

6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.

7. Можливість автоматизації аналізу.

В залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.

2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ($I \neq 0$) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.

3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

В прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

В побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

6.1. Потенціометричний метод аналізу

В основі потенціометричного методу аналізу лежить залежність окисно-відновного потенціалу від активності (концентрації) реагуючих речовин. Ця залежність виражається рівнянням Нернста

$$j = j^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}}. \quad (6.1)$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу з послідуочим розрахунком концентрації речовини, що визначається, за допомогою рівняння Нернста.

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у

координатах φ - V . Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу компоненту, що визначається.

При потенціометричному титруванні можна обійтись і без побудови кривих титрування, зафіксувавши точку кінця титрування по різкому відхиленню стрілки гальванометра. Вимірюють об'єм реактиву, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст компоненту в розчині.

В потенціометрії використовують два типи електродів: індикаторний та електрод порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який швидко і точно реагує на зміну концентрації речовини у процесі титрування.

Електрод порівняння – це електрод, потенціал якого залишається сталим у процесі титрування.

6.2. Електрогравіметричний метод аналізу

В електрогравіметрії аналізуємий розчин підлягає електролізу і по збільшенню маси електродів визначають кількість речовини, що визначається. В основі електрогравіметричного методу аналізу лежить закон Фарадея

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (6.2)$$

де m - маса речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, г; M - молекулярна маса речовини, що виділяється на електроді, г/моль; $Q = I \cdot t$ - кількість електрики, Кл; I - сила струму, А; t - час електролізу, с; n - число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції; F - число Фарадея.

Електрохімічний еквівалент визначається за рівняння

$$M_{i,e} = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (6.3)$$

Він показує кількість речовини, яка виділяється на електроді за умови проходження через розчин 1 кулона електрики.

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_{з.} = j_a - j_{к+I \cdot R} = (j_a + h_a) - (j_{к} - h_{к}) + I \cdot R, \quad (6.4)$$

де E_z - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В; j_a і j_k - відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В; h_a і h_k - відповідно анодна і катодна поляризація електродів, В; I - сила струму електролізу, А; R - опір електролізу, Ом.

6.3. Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічне перетворення йонів або елементів, що визначають. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея (6.2). При розрахунках вмісту речовини, яку визначають, дуже часто враховують вихід речовини за струмом (h)

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot h}{n \cdot F} \quad (6.5)$$

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну нам електрохімічну реакцію і щоб були виключені побочні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім цього треба точно встановити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

Розрізняють пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.

В прямій кулонометрії речовина, яку аналізують, підлягає електрохімічному перетворенню безпосередньо в кулонометричній комірці. Вимірюють за допомогою кулонометрів кількість електрики, витраченої на перебіг електрохімічної реакції, і за законом Фарадея розраховують масу або масову частку речовини.

Кулонометричне титрування ґрунтується на реакції речовини, що визначається, з титрованим розчином, який отримується при електролізі спеціально підібраного розчину безпосередньо в кулонометричній комірці. Через те, що титрований розчин генерується в кількості, яка точно відповідає еквівалентному вмісту речовини, що визначається, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранту можна розраховувати вміст аналізованої речовини.

Кулонометричне титрування характеризується великою точністю (0,1-0,5%) і чутливістю ($10^{-7}\%$) при концентрації розчинів до 10^{-6} моль/л. Метод не

потребує попереднього приготування стандартних (титрованих) розчинів, градуйованих графіків, дозволяє використовувати нестійкі розчини, може бути легко автоматизованим.

6.4. Полярграфічний метод аналізу

В основі цього методу лежить отримання і вивчення вольт-амперних кривих (полярограм). Вольт-амперні криві отримують при електровідновленні або електроокисненні речовини, що аналізують, на поверхні електрода. Між концентрацією аналізованої речовини в розчині і граничним дифузійним струмом на ртутному електроді є пропорційна залежність, яка виражається рівнянням Ільковича

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (6.6)$$

де I - граничний дифузійний струм, мкА; n - кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі; m - маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг; t - час витікання краплі ртуті, с; C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = \kappa \cdot C, \quad (6.7)$$

де $\kappa = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$.

Полярграфічна хвиля характеризує не тільки кількість аналізованої речовини, але і її хімічну природу. Граничний дифузійний струм характеризує висоту хвилі (h) і концентрацію речовини, яка аналізується. Потенціал півхвилі ($\varphi_{1/2}$) є якісною характеристикою присутніх у розчині йонів. Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він залежить від хімічної природи йонів і є довідниковою величиною.

Для кількісних розрахунків вмісту речовини в аналізованому розчині використовують декілька методів: розрахунок за рівнянням Ільковича, метод стандартних розчинів, метод градуйованих графіків, метод додатків.

В методі стандартних розчинів користуються формулою

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}}, \quad (6.8)$$

де C_x і $C_{см.}$ - відповідно концентрації аналізованого і стандартного розчинів, моль/л; h_x і $h_{см.}$ - відповідно висота полярографічної хвилі аналізованого і стандартного розчинів, мм.

В методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{см.} \cdot V_{см.} \cdot h_x}{(h_{x+см.} - h_x) \cdot V_x} \quad \text{або} \quad m_x = \frac{C_{см.} \cdot V_{см.} \cdot h_x}{h_{x+см.} - h_x}, \quad (6.9)$$

де V_x і $V_{см.}$ - відповідно об'єми аналізованого і стандартного розчинів, мл; h_x і $h_{x+см.}$ - висота полярографічної хвилі аналізованого розчину і цього ж розчину з додаванням стандартного розчину, мм.

Метод градуйованого графіка ґрунтується на визначенні вмісту речовини за допомогою градуйованого графіка, що представляє залежність висоти полярографічної хвилі від концентрації стандартного розчину.

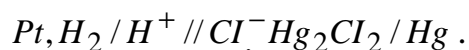
Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

Якщо при полярографічному аналізі необхідно, щоб електродну реакцію давав йон, що визначається, то при амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окислювався або відновлювався один з учасників реакції, що протікає при титруванні. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин при постійній напрузі. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини в аналізованому розчині.

6.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин CH_3COOH , виміряний відносно насиченого каломельного електрода при 298К дорівнює 0,528В. Визначте концентрацію йонів H^+ в розчині і рН цього розчину. $j_{нас., кал.} = 0,2438В$.

Розв'язування. Схема гальванічного елемента має вигляд



Електрорушійну силу цього елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = j_K - j_A,$$

де j_K - потенціал катода (каломельний електрод), В; j_A - потенціал анода (водневий електрод), В.

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$j_A = j_K - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842 \text{ В.}$$

Концентрацію йонів H^+ у розчині можна визначити, виходячи з рівняння Нернста (6.1)

$$j_{2H^+/H_2} = j_{2H^+/H_2}^o + 0,059 \lg[H^+].$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю. Тоді

$$\lg[H^+] = \frac{j_{2H^+/H_2}}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82,$$

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

Оскільки $-\lg[H^+] = 4,82$, то $pH = -\lg[H^+] = 4,82$.

Задача 2. Наважку сплаву, що містить Ферум, масою 1,2000г розчинили, після відповідної обробки довели об'єм розчину до 50мл. 10мл цього розчину відтитрували 0,1н розчином $Ce(SO_4)_2$. Визначте масову частку Феруму в сплаві за результатами потенціометричного титрування

$V_{Ce(SO_4)_2}, \text{мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
$j, \text{В}$	0,712	0,771	0,836	0,889	1,10	1,332	1,391	1,400

Розв'язування. За результатами потенціометричного титрування побудуємо криву титрування, рис. 6.1 і визначимо об'єм титранту, який пішов на титрування розчину, що аналізується.

З графіка видно, що об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$ дорівнює 20,2мл $Ce(SO_4)_2$.

Масову частку Феруму визначимо за рівнянням

$$w\%, Fe = \frac{C_i \cdot V_i \cdot M_{e,Fe} \cdot V_{к.} \cdot 100}{m_{нав.} \cdot 1000 \cdot V_{ал.}} = \frac{20,2 \cdot 0,1 \cdot 56 \cdot 50 \cdot 100}{1,2 \cdot 1000 \cdot 10} = 46,7 \%$$

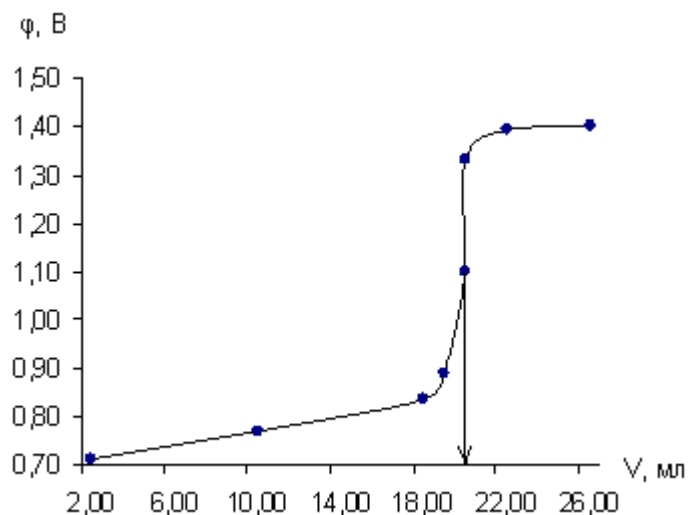
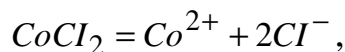


Рис. 6.1. Залежність потенціалу аналізованого розчину від об'єму титрованого розчину

Задача 3. Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5А на протязі 40 хвилин. Вкажіть, які речовини будуть виділятися на катоді та аноді в процесі електролізу? Скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на катоді та аноді за нормальних умов?

Розв'язування. Оскільки електролізу піддається електроліт, що дисоціює за схемою



то на катоді відновлюються йони Co^{2+} : $Co^{2+} + 2e^{-} = Co$, а на аноді окислюються йони Cl^{-} : $2Cl^{-} = Cl_2 + 2e^{-}$.

Отже, на катоді виділяється металевий Кобальт, а на аноді – газоподібний Хлор.

Розрахунки кількості речовин, що виділились на електродах, виконаємо за допомогою закону Фарадея (6.2)

$$m_{Co} = \frac{I \cdot t \cdot M_{Co}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 1,834 \text{ г},$$

$$m_{Cl_2} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 71}{2 \cdot 96500} = 2,21 \text{ г}.$$

Оскільки 71г Cl_2 займає об'єм 22,4л за нормальних умов, то 2,21г Cl_2 займе об'єм Хл.

$$X = \frac{2,21 \cdot 22,4}{71} = 0,697 \text{ л} = 697 \text{ мл}.$$

Задача 4. Наважку сплаву масою 0,5000г розчинили в 100мл кислоти. 20мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50мл і зняли полярограму, висота хвилі якої складала 30мм. Потім у цей же розчин додали 1мл стандартного розчину, що має концентрацію йонів Cd^{2+} 10мг/мл. Висота полярографічної хвилі при цьому склала 55мм. Визначте масову частку Кадмію в сплаві.

Розв'язування. Масу Кадмію розрахуємо за рівнянням (6.9)

$$m_{Cd} = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{h_{x+ст.} - h_x} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 15 \text{ мг} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Масова частка Кадмію становитиме

$$w_{Cd, \%} = \frac{m_{Cd} \cdot V_{к.} \cdot 100}{m_{нав.} \cdot V_{ал.}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot 20} = 15 \text{ \%}.$$

Задача 5. За результатами полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Галію, побудуйте полярограму та визначте потенціал півхвилі за допомогою полярограми.

$-j, \text{В}$	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$I, \text{мкА}$	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Розв'язування. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю.

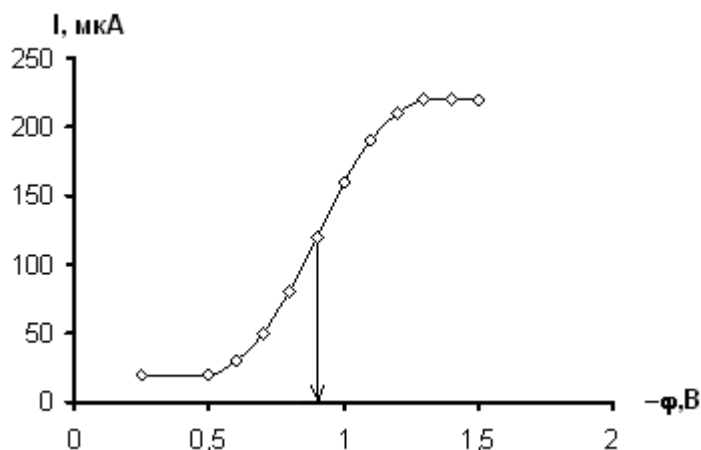


Рис. 6.2. Залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину

Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він дорівнює $j_{1/2} = -0,9 \text{ В}$.

Задача 6. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000г розчинили і після відповідної обробки розбавили до 100мл. Потім 5мл цього розчину відтитрували при $j = 1$ В 0,01н розчином тіооксину. Отримали наступні дані

$V, \text{мл}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$I, \text{мкА}$	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

Визначте масову частку Іридію та Паладію в сплаві, враховуючи, що спочатку з реактивом взаємодіє Іридій, а потім Паладій.

Розв'язування. За отриманими даними побудуємо графік залежності $I = f(V)$, рис. 6.3.

За допомогою графіка визначимо об'єм розчину (V_1), який було витрачено на титрування Іридію, і об'єм розчину (V_2), який було витрачено на титрування загальної кількості Іридію та Паладію. Різниця $V_2 - V_1$ - це об'єм тіооксину, витрачений на титрування Паладію.

$$V_2 - V_1 = 0,7 - 0,23 = 0,47 \text{ мл.}$$

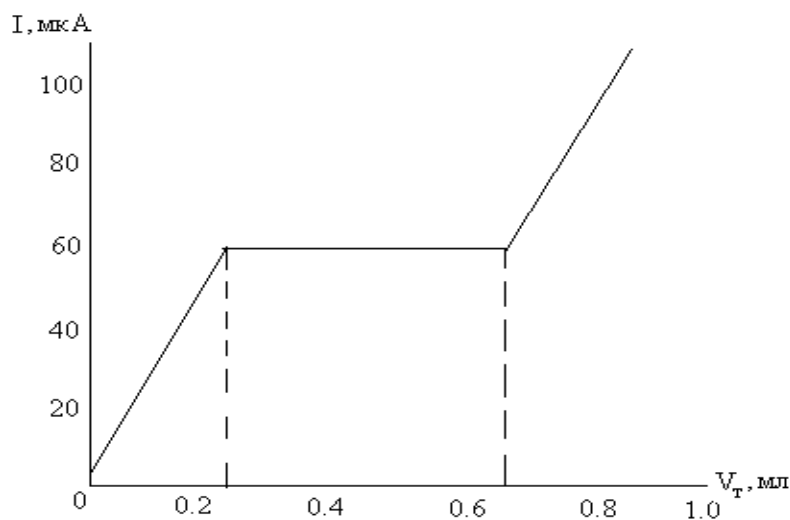


Рис. 6.3. Залежність сили струму від об'єму титранту

Масові частки Іридію та Паладію розрахуємо за рівняннями

$$w_{Ir, \%} = \frac{C_{титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e, Ir} \cdot V_{\kappa} \cdot 100}{m_{нав.} \cdot V_{ал.} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 8,8 \%,$$

$$w_{Pd, \%} = \frac{C_{титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e, Pd} \cdot V_{\kappa} \cdot 100}{m_{нав.} \cdot V_{ал.} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,47 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 9,96 \%.$$

6.6 Задачі для самостійної роботи

1. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,001М розчин $Cu(NO_3)_2$. $j_{Cu^{2+}/Cu}^o = 0,336$ В.

2. Обчисліть потенціал точки еквівалентності в реакції потенціометричного титрування $Fe^{2+} + VO_2^+ + 2H^+ = Fe^{3+} + VO^{2+} + H_2O$. $j_{VO_2^+/VO^{2+}}^o = 0,9994$ В,

$$j_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o = 0,77$$
 В.

3. Наважку сплаву кольорового металу масою 2,5000г розчинили і об'єм розчину довели до 50мл. Розрахуйте масову частку Плюмбуму в сплаві, якщо висота хвилі на його полярограмі дорівнює 6мм, а на полярограмі стандартного розчину, який вміщує 10^{-6} г/мл Плюмбуму, складає 8мм.

4. Обчисліть час, необхідний для повного виділення Кадмію при електролізі 20мл 0,2н розчину $CdSO_4$ при силі струму 0,1А, якщо вихід Кадмію за струмом складає 93%. $M_{Cd} = 112,4$ г/моль.

5. При титруванні 5мл розчину $NaCl$ 0,15н розчином $AgNO_3$ були отримані наступні результати

$V, мл$	10	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	22
$j, В$	0,307	0,328	0,342	0,370	0,388	0,428	0,517	0,606	0,646	0,655

Визначте концентрацію $NaCl$ в розчині.

6. Електрорушійна сила гальванічного елемента $Co/Co^{2+} // Cl^-, AgCl/Ag$ при $25^\circ C$ дорівнює 0,524В. $j_{Cl^-, AgCl/Ag}^o = 0,22$ В, $j_{Co^{2+}/Co}^o = -0,28$ В. Розрахуйте концентрацію йонів Co^{2+} у розчині.

7. Електрорушійна сила гальванічної системи, що складається з насиченого каломельного (електрод порівняння) і срібного (індикаторний) електродів при $25^\circ C$ дорівнює 0,491В. Визначте концентрацію йонів Ag^+ у розчині.

$$j_{нас. кал.} = 0,2438$$
 В; $j_{Ag^+/Ag}^o = 0,799$ В.

8. Визначте потенціал срібного електрода в розчині, насиченому відносно $AgBr$ з концентрацією йонів Br^- , що дорівнює 1моль/л. $DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$;

$$j_{Ag^+/Ag}^o = 0,799$$
 В.

9. Розрахуйте потенціал платинового електрода в розчині 1М кислоти, що вміщує 0,2М $Cr_2O_7^{2-}$ і 0,1М Cr^{3+} відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. $j_{нас.кал.} = 0,2438В$; $j_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^o = 1,33В$.

10. В розчин занурені два електроди: індикаторний – срібний і електрод порівняння – нормальний водневий. Обчисліть електрорушійну силу гальванічного елемента, якщо концентрація йонів Ag^+ в розчині дорівнює 0,1моль/л. $j_{Ag^+/Ag}^o = 0,799В$.

11. Через розчин Нікол хлориду проходить струм силою 3,5А на протязі 40 хвилин. Обчисліть, скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на електродах за нормальних умов? Вкажіть, які речовини виділятимуться на катоді та аноді? Напишіть електродні реакції.

12. При електролізі розчину $AgNO_3$ струмом силою 1,5А маса катода збільшилась на 4г. Визначте час перебігу електродної реакції при електролізі.

13. При проходженні через розчин струму силою 1,5А на протязі 30 хвилин на катоді виділилось 1,071г металу. Обчисліть атомну масу металу та визначте сам елемент.

14. Наважку цинкової руди масою 1,4000г перевели в розчин і повністю виділили з нього Цинк на катоді за 15 хвилин. Сила струму 1,0А. Розрахуйте масу Цинку та його масову частку у вигляді ZnO в руді.

15. Наважку срібного сплаву масою 2,1550г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100мл. При потенціометричному титруванні 25мл цього розчину 0,105М розчином $NaCl$ отримали наступні результати

$V_{NaCl}, мл$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$j, мВ$	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудуйте криву титрування, знайдіть об'єм Натрій хлориду, витрачений на титрування, обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.

16. Наважку бронзи масою 0,7500г розчинили, об'єм розчину довели до 200мл. Потім провели потенціометричне титрування 20мл розчину, який аналізується, розчином $Na_2S_2O_3$ з титром за Купрумом, що дорівнює 0,01664г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві, якщо при потенціометричному титруванні отримали наступні дані

$V_{Na_2S_2O_3}, \text{мл}$	1,5	1,9	2,0	2,05	2,08	2,1	2,12	2,20
$j, \text{мВ}$	475	445	424	405	382	305	186	162

17. Наважку сталі масою 1,0150г розчинили, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 20мл розчину, який аналізується, відтитрували 0,0985н розчином солі Мора і отримали наступні дані

$V_{FeSO_4}, \text{мл}$	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5
$j, \text{мВ}$	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300

Побудуйте криву потенціометричного титрування та розрахуйте масову частку Мангану і Ванадію в сталі, знаючи, що перший стрибок потенціалу на кривій титрування відповідає точці кінця титрування Мангану, а другий – сумі Мангану і Ванадію.

18. Наважку манганової руди масою 1,0000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 25мл розчину, який аналізували, відтитрували розчином солі Мора з титром за Манганом, що дорівнює 0,002564г/мл і отримали наступні дані

$V_{FeSO_4}, \text{мл}$	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0
$j, \text{мВ}$	950	940	930	920	700	520	500	480	470

Розрахуйте масову частку Мангану в руді.

19. При проведенні полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Cd^{2+} , на фоні амонійно-аміачного розчину з використанням ртутного капаючого електрода отримані наступні дані

$-j, \text{В}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
$h, \text{мм}$	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Визначте потенціал півхвилі Кадмію графічним методом.

20. При зніманні полярограми розчину Галію на фоні Трилону Б отримані результати

$j, \text{В}$	0,5	0,65	0,675	0,70	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
$I, \text{мкА}$	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Визначте потенціал півхвилі графічним методом, враховуючи, що граничний дифузійний струм дорівнює 45мкА.

21. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} в розчині полярографічним методом, якщо $m=2\text{мг/с}$; $D=0,42 \cdot 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$; $\tau=4,4\text{с}$; $I=10\text{мкА}$.

22. При визначенні домішки Плюмбуму в металевому Алюмінії наважку сплаву масою 2,5000г розчинили, перенесли в мірну колбу на 50мл і довели об'єм водою до позначки. Висота полярографічної хвилі цього розчину дорівнює 10,0мм. При полярографуванні стандартних розчинів Плюмбуму отримані наступні результати

$C_{Pb} \cdot 10^6, г/мл$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$h, мм$	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Визначте масову частку Плюмбуму в розчині.

23. Наважку сталі масою 0,1000г, що вміщує Купрум, розчинили і довели об'єм розчину до 25мл. Аліквоту цього розчину в 5мл розбавили фоном до 25мл, зняли полярограму і отримали висоту хвилі 37,5мм. Розрахуйте масову частку Купруму в сталі, якщо при полярографуванні 5мл стандартного розчину Купруму з титром 0,000064г/мл, після розведення фоном до 25мл отримали полярограму з висотою хвилі, що дорівнює 30,0мм.

24. Для визначення вмісту Плюмбуму в цинковій руді наважку руди масою 1,000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 200мл. Зняли полярограму 20мл цього розчину, отримавши висоту полярографічної хвилі 25мм. Потім в розчин додали 5мл 0,08М розчину Плюмбуму і отримали хвилю висотою у 35мм. Визначте масову частку Плюмбуму в руді.

25. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} (г/мл) в розчині, що аналізується, якщо при амперометричному титруванні 1мл цього розчину розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ з титром за Цинком 0,00244г/мл отримані наступні дані

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}, мл$	0,0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$I, мкА$	30	29	31	32	32	60	137	220	300

26. Визначте концентрацію йонів Fe^{3+} і Cu^{2+} (г/мл) в розчині, який аналізується, якщо при амперометричному титруванні 2мл цього розчину 0,015М розчином меркаптохіноліту отримані наступні дані

$V, мл$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
$I, мкА$	15	20	25	30	35	40	50	50	50	55	65	85	100

При виконанні аналізу спочатку електрохімічну реакцію з реактивом дають йони Fe^{3+} , а потім меркаптохіноліт взаємодіє з йонами Cu^{2+} .

27. Наважку залізної руди 1,0000г розчинили і після відповідної обробки відтитрували 0,05н розчином $K_2Cr_2O_7$. Обчисліть масову частку Феруму в руді за результатами амперометричного титрування

$V_{K_2Cr_2O_7}, \text{мл}$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
$I, \text{мкА}$	100	80	60	40	20	10	10	10

28. Визначте масову частку Плюмбуму в руді, якщо після розчинення наважки руди масою 1,0000г об'єм розчину довели до 100мл. Після цього 10мл розчину відтитрували 0,05н розчином Натрій сульфату і отримали наступні дані

$V_{Na_2SO_4}, \text{мл}$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$I, \text{мкА}$	215	163	113	60	40	39	38

29. При електролізі розчину, який отримали при розчиненні наважки сплаву масою 1,5000г, струмом силою 0,2А на протязі 60 хвилин на катоді виділився Купрум, а на аноді – плюмбум (IV) оксиду. Визначте масову частку Купруму і плюмбум (IV) оксиду в сплаві.

30. При електролізі розчину Кадмій хлориду на аноді виділилось 600мл газу за нормальних умов. Визначте масу Кадмію, що виділилась на катоді.

7. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В аналітичному контролі продукції чорної металургії найбільш широко використовують оптичні методи, які базуються на вивченні взаємодії електромагнітних випромінювань з речовиною, що аналізується.

В залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з аналізуємими речовинами розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання аналізуємою речовиною електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.
2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються аналізуємою речовиною під дією високих температур або рентгенівських промінів. До цієї групи методів відносяться атомно-емісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз. Для цих методів характерні універсальність,

висока чутливість, точність і швидкість. Усі методи дозволяють автоматизувати аналіз і являються експресними.

7.1. Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні молекулами речовини, що аналізується, електромагнітних випромінювань різних областей спектру.

Метод складається з двох етапів:

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить аналізуємий компонент у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибіркковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = e \cdot l \cdot C, \quad (7.1)$$

де A - оптична густина забарвленого розчину; l - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см; I_0 і I - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього; C - молярна концентрація розчину, моль/л; e - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см. Як видно з рівняння (7.1), молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині поглинаючого шару 1 см. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і інтенсивності освітлення. Чим більше значення має молярний коефіцієнт поглинання, тим чутливішою є реакція.

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

У відповідності до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина – концентрація має бути лінійним і проходити через початок координат. Градуирований графік звичайно будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені

розчини, потім їх фотометрують і будують графік $A = f(C)$. Далі вимірюють оптичну густину аналізованого розчину і за допомогою градуированого графіка визначають концентрацію цього розчину. Метод універсальний і точний, але потребує більшого часу на виконання.

Використовуючи метод стандартів, концентрацію аналізованого розчину розраховують за формулою

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot A_x}{A_{cm}}, \quad (7.2)$$

де C_x і C_{cm} - відповідно концентрації аналізованого і стандартного розчинів, моль/л; A_x і A_{cm} - відповідно оптична густина аналізованого і стандартного розчинів.

Метод простий, швидкий, але менш точний.

За методом додатку готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Концентрацію аналізованого розчину знаходять за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot A_x}{A_{x+cm} - A_x}, \quad (7.3)$$

де C_x і C_{cm} - відповідно концентрації аналізованого розчину і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л; A_x і A_{x+cm} - відповідно оптична густина аналізованого розчину і розчину з додатком стандартного розчину.

7.2. Атомно-абсорбційний метод аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз заснований на здатності вільних атомів елемента, що визначається, селективно поглинати резонансні випромінювання визначеної для кожного елемента довжини хвилі. Речовину, що аналізують, переводять у розчин звичайним способом. Потім розчин вдувають у вигляді аерозолу в полум'я пальника, в якому відбувається термічна дисоціація молекул. Більшість атомів при цьому знаходиться у нормальному стані. Вони здатні поглинати власне випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела

випромінювання, наприклад, від лампи з порожнистим катодом, який виробляють з металу, що визначається.

Закономірності поглинання світла атомами речовини в полум'ї аналогічні закономірностям світопоглинання в фотометрії.

Концентрацію речовин визначають за допомогою градуйованого графіка або стандартних зразків. Атомно-абсорбційний метод характеризується великою чутливістю, яка досягає 10^{-5} - $10^{-7}\%$ для більшості елементів у водних розчинах. Відносна помилка складає 1-4%. Метод характеризується швидкістю і простотою виконання, малою витратою розчину, що аналізується.

7.3 Атомно-емісійний спектральний аналіз

Атомно-емісійний спектральний метод аналізу базується на вивченні атомних спектрів випромінювання.

Атоми і йони всіх елементів можуть знаходитись у нормальному і збудженому стані. У нормальному стані атоми володіють мінімальною енергією і не випромінюють її. Під впливом зовнішніх чинників (температури) відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень. Джерелом збудження може бути полум'я, дуга або іскра. У збудженому стані електрони знаходяться близько 10^{-8} с і повертаються на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot n = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (7.4)$$

де E_2 і E_1 - відповідно енергія верхнього і нижнього рівнів, еВ; n - частота випромінювання, Гц; h - стала Планка ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Дж·с або $4,1354 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); λ – довжина хвилі випромінювання, нм; c - швидкість світла ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Випромінювана енергія має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{n} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (7.5)$$

Частота світлових коливань у герцах виражається дуже великим числом. Через це використовують величину, яку називають хвильовим числом (w)

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}). \quad (7.6)$$

Довжина хвилі випромінювання є важливою характеристикою спектру. При визначенні довжини хвилі невідомої спектральної лінії (λ_x) у спектрі порівняння вибирають дві різкі лінії з довжиною хвилі λ_1 та λ_2 так, щоб аналізуєма лінія знаходилась між ними. Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$I_x = I_1 + (I_2 - I_1) \frac{d_x}{d}, \quad (7.7)$$

де d - відстань між λ_1 і λ_2 , мм; d_x - відстань між λ_1 і λ_x , мм.

За допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності спектрів випромінювання елементів. Наявність у спектрі аналізуємої речовини характерних “останніх” ліній того чи іншого елемента є ознакою присутності цього елемента в зразку.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в зразку

$$I = a \cdot c^b, \quad (7.8)$$

де I - інтенсивність спектральної лінії; c - концентрація елемента в зразку; a - стала, що об'єднує властивості лінії, залежить від швидкості випаровування і дифузії елемента; b - стала, яка характеризує чутливість визначення елемента.

При фотографічній реєстрації спектру речовини, яка аналізується, почорніння на фотопластинці, що визивається спектральною лінією, виражається рівнянням

$$S = \lg \frac{I_o}{I}, \quad (7.9)$$

де S - щільність почорніння пластинки; I_o - інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки; I - інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію.

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для побудування градуйованого графіка. Цей метод заснований на тому, що на одній і тій ж фотопластинці фотографують спектри трьох еталонів з відомим вмістом елементів, що визначаються, і спектри аналізуємих зразків. Потім вимірюють почорніння

вибраних ліній, будують градуирований графік в координатах $\Delta S - \lg C$, де ΔS - різниця в почорнінні спектральних ліній елемента, що визначається, та лінії порівняння.

7.4. Рентгеноспектральний метод аналізу

Метод заснований на вивченні спектрів поглинання і спектрів випромінювання, що лежать в рентгенівській області електромагнітних випромінювань. Енергія рентгенівського випромінювання коливається від 1000 до 100000eВ. Кожне випромінювання рентгенівського кванта визначеної довжини хвилі відповідає переходу електрона у внутрішніх енергетичних рівнях. Атоми елементів випромінюють рентгенівські кванти визначеної довжини хвилі, набір яких складає характеристичний рентгенівський спектр. Рентгенівський спектр – одноманітний і значно простіший за оптичний, по ньому можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Основне рівняння якісного рентгеноспектрального аналізу – це рівняння Вульфа-Брегга

$$n \cdot d \sin \theta = 2d \sin \frac{\theta}{2}, \quad (7.10)$$

де θ – вугол між падаючим променем і площиною кристалу; n - порядок спектру; d - міжатомна відстань у кристалі.

Кількісний вміст елемента визначають по інтенсивності ліній рентгенівського спектру

$$I = a \cdot C, \quad (7.11)$$

де a - константа; C - концентрація елемента, що визначається.

Чутливість рентгеноспектрального аналізу значно нижча за атомно-емісійний спектральний аналіз. Вона залежить від атомного номера елемента і складає $10^{-2} - 10^{-3}\%$. Відносна помилка 0,5 – 2%. Область визначаємих концентрацій коливається від 0,01 до 100%.

7.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте масову частку Мангану в сталі за наступними даними спектрального аналізу

$C_{Mn}, \%$	0,59	0,74	1,43	X
S_{Mn}	0,896	1,02	1,349	1,105
S_{Fe}	0,764	0,748	0,763	0,76

Розв'язування. Для побудови калібрувального графіка розрахуємо різницю почорнінь $\Delta S = S_{Mn} - S_{Fe}$ та прологарифмуємо значення концентрації Мангану в стандартних зразках.

ΔS	0,132	0,272	0,586	0,345
$\lg C_{Mn}$	-0,229	-0,131	0,155	$\lg C_x$

За отриманими даними будемо графік у координатах $\Delta S - \lg C_{Mn}$

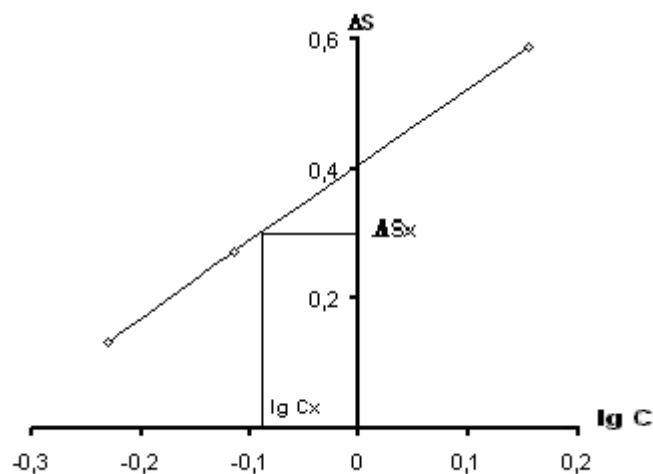


Рис.7.1. Залежність $\Delta S = f(\lg C_{Mn})$

За допомогою графіка визначимо значення $\lg C_x$. $C_{Mn} = 0,87\%$.

Задача 2. Характерна лінія Феруму в спектрі заліза має довжину хвилі 288,08нм. Розрахуйте частоту випромінювання, хвильове число і енергію фотона.

Розв'язування. Енергію фотона розрахуємо за рівнянням (7.4)

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{l} = \frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 4,1354 \cdot 10^{-15}}{288,08} = 4,3 \text{ eВ.}$$

Частоту випромінювання визначимо за рівнянням (7.5)

$$l = \frac{c}{n} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{288,08} = 1,04 \cdot 10^{15} \text{ Гц.}$$

Хвильове число розрахуємо за рівнянням (7.6)

$$w = \frac{1}{l} = \frac{1}{288,08 \cdot 10^{-7}} = 34712,58 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 3. Для якісного визначення елемента, що міститься в сплаві на основі Феруму, були вибрані лінії Феруму з довжиною хвилі $I_1 = 349,53$ нм і $I_2 = 350,65$ нм. Фотометрично визначили відстань між лініями Феруму $d = 0,53$ мм, а між першою лінією Феруму (λ_1) і лінією визначаємого елемента $d_x = 0,27$ мм. Визначте довжину хвилі визначаємого елемента.

Розв'язування. Довжину хвилі визначаємого елемента розрахуємо за рівнянням (7.7)

$$I_x = I_1 + (I_2 - I_1) \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,04 \text{ нм.}$$

Задача 4. Оптична густина аналізуємого розчину в кюветі товщиною 5см дорівнює 0,9, а оптична густина стандартного розчину, який вміщує бмкг/мл елемента, в кюветі 3см дорівнює 0,6. Визначте концентрацію розчину, що аналізується.

Розв'язування. Оптична густина аналізуємого і стандартного розчинів визначається за рівнянням (7.1)

$$A_x = e \cdot l_x \cdot C_x,$$

$$A_{cm.} = e \cdot l_{cm.} \cdot C_{cm.}.$$

Вирішивши систему рівнянь відносно C_x , отримаємо

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm.} \cdot l_{cm.}}{A_{cm.} \cdot C_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4 \text{ мкг/мл.}$$

Задача 5. Наважку сталі масою 1,0000г розчинили і довели об'єм розчину до 200мл. Потім 25мл цього розчину помістили в колбу на 50мл, створили необхідні умови і визначили оптичну густина аналізуємого розчину, яка дорівнювала 0,6. Паралельно за аналогічних умов вимірювали оптичну густина стандартних розчинів з відомою концентрацією йонів церію і отримали наступні результати

$C_{ce}, \text{мг}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,170	0,325	0,460	0,650	0,820	0,980

Розрахуйте масову частку Церію в сталі.

Розв'язування. За отриманими даними будуємо градуйований графік $A = f(C)$.

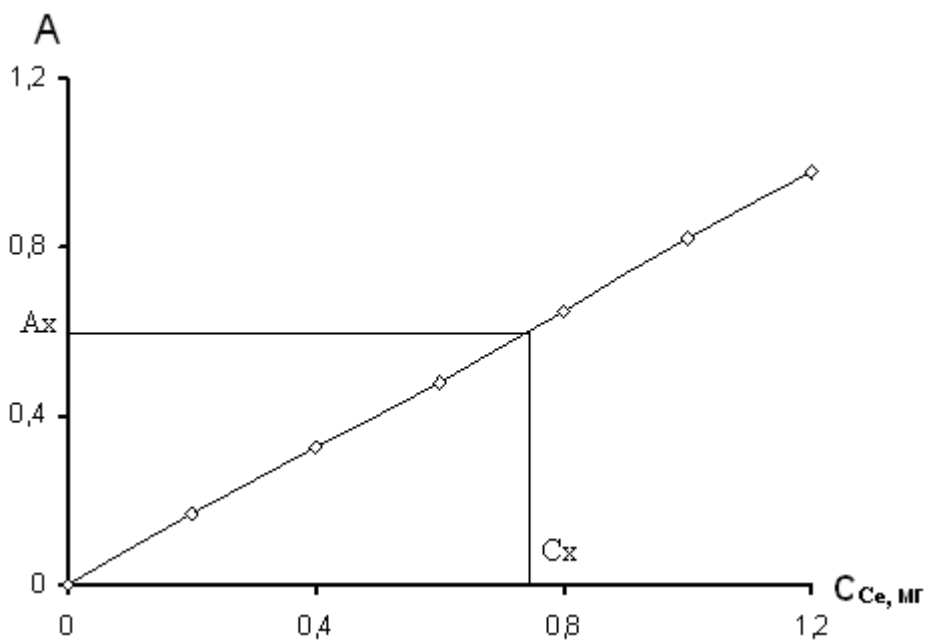


Рис. 7.2. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

За допомогою графіка, знаючи оптичну густину розчину, що аналізується, знаходимо вміст Церію в аликвоті $m_{Ce} = 0,76$ мг.

Вміст Церію в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Ce}, \% = \frac{m_{Ce} \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 100}{15 \cdot 1,0} = 0,608 \%$$

Задача 6. Наважку сталі масою 0,9848г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали по 10мл отриманого розчину. В одну з колб додали розчин, який вміщує 0,006г Хрому. Після відповідної однакової обробки обидва розчини фотометрували і отримали наступні величини оптичної густини $A_x = 0,3$ і $A_{x+cm.} = 0,42$. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язування. Кількість Хрому в аликвоті аналізованого розчину визначимо за методом додатку (7.3)

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot A_x}{A_{x+cm.} - A_x} = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г.}$$

Масову частку Хрому в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Cr}, \% = \frac{m_x \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23 \%$$

7.6. Задачі для самостійної роботи

1. Характерна лінія Силіцію в спектрі випромінювання дорівнює 250,69нм. Визначте частоту випромінювань, хвильове число і енергію фотона.
2. Відстань між двома спектральними лініями Феруму з довжиною хвиль $I_1 = 307,57$ нм і $I_2 = 308,37$ нм дорівнює 10,5мм. Відстань від другої лінії Феруму до лінії елемента, що визначається, становить 2,1мм. Розрахуйте довжину хвилі цього елемента і частоту випромінювання.
3. Енергія фотона, що випромінюється, дорівнює 10,2еВ. Визначте частоту випромінювань, довжину хвилі і хвильове число.
4. Частота випромінювань збудженого елемента становить $3,1 \cdot 10^{15}$ Гц. Розрахуйте довжину хвилі, хвильове число і енергію фотона.
5. Хвильове число випромінювання дорівнює 84340 см^{-1} . Визначте довжину хвилі, частоту випромінювання і енергію фотона.
6. Потенціал збудження елемента становить 8,5еВ. Обчисліть довжину хвилі, частоту випромінювань і хвильове число.
7. Визначте відстань до спектральної лінії Ніколу з довжиною хвилі 278,07нм від лінії Феруму з $I_1 = 277,93$ нм, якщо відстань від неї до другої лінії Феруму з $I_2 = 278,1$ нм дорівнює 3,8мм.
8. Відстань між спектральними лініями Купруму з довжиною хвиль $I_1 = 515,32$ нм і $I_2 = 518,35$ нм дорівнює 10мм. Відстань від першої лінії Купруму до лінії елемента, що визначається, становить 7,5мм. Визначте довжину хвилі елемента і енергію фотона.
9. Визначте масову частку Магнію в мідному сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Аналізуємий зразок
$C_{Mg}, \%$	0,22	0,45	0,98	X
S_{Mg}	0,732	0,833	0,958	0,755
S_{Cu}	0,531	0,545	0,560	0,550

10. Відстань між спектральними лініями основного елемента з довжиною хвиль $I_1 = 250,41$ нм і $I_2 = 254,45$ нм становить 8,5мм. Відстань від другої лінії

основного елемента до лінії елемента, що визначається, дорівнює 3,5мм. Розрахуйте довжину хвилі визначаемого елемента та частоту випромінювань.

11. Визначте відстань спектральної лінії Купруму з довжиною хвилі 515,32нм від лінії Феруму з довжиною хвилі $I_1 = 512,27$ нм, якщо відстань від спектральної лінії Купруму до другої лінії Феруму з $I_2 = 518,08$ нм складає 4,5мм.

12. Розрахуйте масову частку Купруму в алюмінієвому сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Аналізуємий зразок
$C_{Cu}, \%$	0,25	0,80	1,20	X
S_{Cu}	0,25	0,54	0,61	0,48
S_{Al}	0,50	0,51	0,55	0,52

13. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо при спектральному аналізі отримані наступні дані

Стандартний зразок	I	II	III	Аналізуємий зразок
$C_{Ni}, \%$	1,86	3,8	10,23	X
S_{Ni}	0,082	0,108	0,122	0,105
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047	0,067

14. Визначте масову частку Молібдену в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Аналізуємий розчин
$C_{Mo}, \%$	0,80	1,23	4,17	X
S_{Mo}	0,562	0,564	0,590	0,570
S_{Fe}	0,402	0,482	0,582	0,500

15. Оптична густина розчину Германій фенілфлуоронату, який вміщує 5мкг Ge в 50мл розчину, дорівнює 0,450. При цьому була використана кювета товщиною 1см. Обчисліть величину молярного коефіцієнта поглинання.

16. Наважку сталі масою 0,5000г розчинили і довели об'єм розчину до 50мл. Потім 5мл цього розчину перенесли в колбу на 50мл і, створивши необхідні умови для утворення Нікол диметилглюксимату, фотометрували забарвлений

розчин в кюветі на 1см. Оптична густина розчину становила 0,350. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,5 \cdot 10^4$ л/моль·см.

17. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Аналізуємий зразок
$C_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	X
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,25	0,23	0,30

18. Визначте найменшу концентрацію розчину Ауруму, якщо мінімальна оптична густина цього розчину, яка вимірювалась в кюветі товщиною 2см, повинна бути не менше 0,05, а молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,1 \cdot 10^4$ л/моль·см.

19. Визначте об'єм розчину, який вміщує 1мкг/мл Ніколу, необхідного для отримання забарвленого розчину з оптичною густиною 0,6, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки дорівнює $3,7 \cdot 10^4$ л/моль·см, а товщина кювети 2см.

20. Молярний коефіцієнт поглинання потрійного комплексу Германій – фенілфлуорон – ПАР дорівнює $2,4 \cdot 10^5$ л/моль·см. Розрахуйте об'єм розчину, що вміщує 1мкг/мл Германію, який необхідно взяти для отримання розчину з оптичною густиною 0,65. Товщина кювети 1см, колба для розведення 50мл.

21. Визначте масову частку Мангану в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл аналізуемого розчину і виконали його за таких же умов, що і стандартні розчини. Оптична густина аналізуемого розчину дорівнювала 0,520. Оптична густина стандартних розчинів становила

$C_{Mn}, \text{мг/мл}$	1	2	5	8	12
A	0,080	0,180	0,420	0,660	0,980

22. При визначенні Ауруму в сплаві за методом додатку наважку сплаву масою 0,2000г перевели у розчин, об'єм якого довели до 50мл. У дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти отриманого розчину в 1мл. В одну колбу додали стандартний розчин, що вміщує 0,0005г Ауруму, та усі необхідні

реактиви. Потім об'єм цього розчину довели до 50мл. Результати вимірів: $A_x=0,3$, $A_{x+ст.}=0,45$. Обчисліть масову частку Ауруму в сплаві.

23. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі, якщо наважку сталі масою 0,2500г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і проводили його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні дані

$C_{Cr}, \text{мг/мл}$	1	2	4	8	12
A	0,100	0,210	0,430	0,810	1,200

Оптична густина аналізованого розчину дорівнює 0,620.

24. Визначте масову частку Ванадію в сталі, якщо наважку сталі масою 0,3000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і провели його за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні дані

$C_V, \text{мг/мл}$	4	8	16	26
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптична густина аналізованого розчину дорівнює 0,748.

25. Визначте масову частку Молибдену в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5100г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл цього розчину. Фотометрували аналізованій розчин за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні результати

$C_{Mo}, \text{мг/мл}$	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,680.

26. Визначте масову частку Титану в сталі, якщо наважку сталі масою 1,0000г розчинили в 200мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і виконали його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні результати

$C_{Ti}, \text{мг/мл}$	1	2	4	8
A	0,080	0,175	0,350	0,720

Оптична густина аналізованого розчину дорівнює 0,545.

27. При визначенні Титану в сплаві за методом додатку наважку сплаву масою 0,5020г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. Аліквоту розчину в 20мл відібрали в дві мірні колби. Потім в одну з них додали стандартний розчин, що містить 0,0010г Титану, та необхідні реактиви і довели об'єм

розчину до 50мл. Розчин фотометрували і отримали результати: $A_x=0,320$, $A_{x+ст.}=0,435$. Розрахуйте масову частку Титану в сплаві.

28. Наважку сталі масою 1,1000г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 100мл відібрали аліквоти по 15мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0015г Молібдену, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 100мл. Після фотометрування обох розчинів отримали результати: $A_x=0,220$ і $A_{x+ст.}=0,315$. Розрахуйте масову частку Молібдену в сталі.

29. При визначенні вмісту Ауруму в сплаві за методом додатку наважку цього сплаву масою 0,1500г перевели в розчин та довели його об'єм до 100мл. В дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти по 2мл отриманого розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0003г Ауруму, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. При фотометруванні розчинів отримали наступні результати: $A_x=0,246$, $A_{x+ст.}=0,352$. Визначте масову частку Ауруму в сплаві.

30. Наважку зразка масою 0,1500г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали аліквоти по 10мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, який вміщує 0,0010г Осмію. Після додавання необхідних розчинів довели об'єм розчину до 50мл і отримали наступні результати фотометрування: $A_x=0,240$, $A_{x+ст.}=0,365$. Визначте масову частку Осмію в зразку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 578 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
3. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Металлургия, 1964. – 335 с.
4. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 266 с.
5. Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 115 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 479 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1968. – 382 с.
8. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высш. школа, 1982. – 375 с.
9. Кустанович И.М. Спектральный анализ. – М.: Высш. школа, 1972. – 352 с.
10. Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. – М.: Высш. школа, 1970. – 216 с.
11. Поляк Н.А., Булацкая Г.Н., Бабаевская Т.Т. Сборник задач по количественному анализу. – Минск: Изд-во БГУ, 1973. – 168 с.
12. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
13. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
14. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 657 с.
15. Толстоусов В.Н. Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.

Навчальне видання

Величко Валерій Васильович
Масленко Світлана Миколаївна
Великонська Наталія Михайлівна

Аналітична хімія

Навчальний посібник

Тем. план 2008, поз. 251

Підписано до друку 17.06.08. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. 5,35. Умов. друк. арк. 5,28. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ