

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

РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни «Аналітична та фізична хімія»
для студентів
спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань
16 – Хімічна та біоінженерія
Частина I

Дніпро НМетАУ 2019

УДК 541.1:536 (07)

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Аналітична та фізична хімія», частина I для студентів спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія / Укл: Н.М. Великонська, А.А. Надточій, І.С. Щеглова, – Дніпро: НМетАУ, 2019. – 50 с.

Представлена робоча програма, викладені основні закони аналітичної та фізичної хімії. Дані рекомендації по розрахункам типових задач, завдання для індивідуальної та контрольної роботи студентів по розділам, передбаченим робочою програмою дисципліни «Аналітична та фізична хімія». Робоча програма призначена для самостійного вивчення студентами теоретичних основ аналітичної та фізичної хімії, надбання навичок рішення практичних задач та використання законів аналітичної та фізичної хімії у вивченні інших загально інженерних дисциплін.

Рекомендована для студентів спеціальності 161 – Хімічна технологія та інженерія у галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія заочної форми навчання.

Укладачі: Н.М. Великонська, ст. викл.

А.А.Надточій, канд. техн. наук, доц.

І.С. Щеглова, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний за випуск Д.А.Ковальов, докт. техн. наук, професор

Підписано до друку .Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.

Облік.–вид. арк. Умов. друк. арк. Тираж пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України

49600, м. Дніпропетровськ–5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно–видавничий відділ НМетАУ

**Розподіл навчальних годин по дисципліні
«Аналітична та фізична хімія»**

	Разом	Семестр	
		V	VI
Разом годин за навчальним планом	210		
у тому числі: аудиторні заняття	36		
з них:			
- лекції	24	12	12
- лабораторні заняття	12	6	6
- практичні заняття	-		
- семінари	-		
Самостійна робота	174	84	90
Кількість і семестр видачі контрольних робіт	2	1	1
Підсумковий контроль (екзамен, д/залік)	екзамен	екзамен	екзамен

Зміст дисципліни
Лекційний курс – 24 години

№ з/п	Назва розділу/теми та її зміст	Кількість годин
1.	<p>Якісний і кількісний аналіз. Класифікація аналітичних методів.</p> <p>Аналітична хімія, її завдання та значення. Класифікація аналітичних методів. Відбирання і підготовка проби до аналізу.</p> <p>Теоретичні основи реакцій кислотно-основної взаємодії, реакцій осадження – розчинення, комплексоутворення. Хімічні методи кількісного аналізу. Основні операції, умови утворення аморфних, кристалевих осадів, вплив різних чинників на утворення осадів в гравіметричному методу аналізу. Розрахунки у гравіметричному, титриметричному і газооб’ємному аналізах.</p>	4

2.	<p>Фізико-хімічні методи аналізу</p> <p>Класифікація фізико-хімічних методів аналізу. Аналітичний відгук і засоби його вимірювання. Потенціометрія. Електродний потенціал. Пряма потенціометрія. Потенціометричне титрування. Індикаторні електроди. Електроди порівняння. Іоноселективні електроди. Загальна характеристика методу. Вольтамперометрія. Пряма полярографія та амперометричне титрування. Криві струм - об'єм амперометричного титрування. Електроліз і кулонометрія. Закони електролізу. Потенціал розкладання і перенапруги. Кулонометричне титрування.</p>	4
3.	<p>Емісійний спектральний метод. Абсорбційна спектроскопія. Хроматографія.</p> <p>Емісійний спектральний аналіз. Класифікація методів емісійного спектрального аналізу. Природа емісійних спектрів, їх зв'язок з якісним і кількісним складом речовин. Конструкція спектральних приладів, основні вузли спектральних приладів. Абсорбційна спектрометрія. Класифікація методів абсорбційного спектрального аналізу. Основний закон світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера). Молекулярні спектри поглинання, їх зв'язок з якісних і кількісним складом речовин. Фотометричні реакції і вимоги до них. Хроматографія. Суть хроматографічного методу аналізу. Класифікація методів хроматографії. Теоретичні основи хроматографії, загальна характеристика методу.</p>	4
4.	<p>Хімічна термодинаміка</p> <p>Вступ до фізичної хімії, предмет та значення для коксохімічної, вогнетривкої та нафтопереробної промисловості. Хімічна термодинаміка. Основні поняття термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Застосування закону до різних термодинамічних процесів. Теплоємність, її класифікація, фактори, що впливають на</p>	4

	<p>теплоємність. Методи розрахунків теплоємності речовин та їх сумішей. Теплота нагрівання, методи розрахунків. Тепловий ефект реакції. Закон Гесса та його наслідки. Закон Кірхгофа. Розрахунки теплових ефектів реакцій при різних температурах.</p> <p>Другий закон термодинаміки. Формулювання другого закону термодинаміки. Ентропія, фізичний зміст, властивості та її значення.</p> <p>Термодинамічні потенціали, їх значення для виробництва. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Хімічна спорідненість речовин. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Стандартне хімічне споріднення та його розрахунки. Хімічна рівновага. Константа рівноваги, способи її виразу. Принцип Ле – Шател'є. Залежність константи рівноваги, від температури. Константа рівноваги як критерій самочинної течії реакції.</p>	
5	<p>Розчини, загальна характеристика, закони ідеальних розчинів. Фазові рівноваги.</p> <p>Розчини, загальна характеристика. Термодинаміка розчинності. Ідеальні розчини, закон Рауля та наслідки. Закони Генрі, закон Сівертса. Вплив температури на розчинність газу в рідині та розплаві металу. Закон розподілу Нернста-Шилова, його застосування в екстракції. Видалення шкідливих домішок з розплаву металів. Реальні розчини. Активність. Коефіцієнт активності. Леткість (фугітивність) газів.</p> <p>Гомогенні та гетерогенні системи. Правило фаз Гіббса. Термодинаміка фазових перетворень. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Діаграми стану однокомпонентних систем. Поліморфізм. Монотропні та енантіотропні перетворення. Діаграми стану двокомпонентних систем. Термічний аналіз. Криві охолодження. Правило важеля. Найважливіші типи діаграм плавкості двокомпонентних систем. Діаграми стану трикомпонентних систем з простою евтектикою, утворенням хімічних сполук та твердих</p>	4

6	<p>розчинів.</p> <p>Хімічна кінетика та електрохімія</p> <p>Термодинамічні та кінетичні умови виникнення та перебігу хімічних реакцій. Швидкість реакцій. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Кінетична класифікація хімічних реакцій. Молекулярність та порядок реакції. Реакції першого, другого, третього порядку. Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Енергія активації. Теорія активних зіткнень. Механізм хімічних реакцій. Гетерогенні реакції. Їх кінетика. Значення дифузії для гетерогенних реакцій. Оборотної, паралельні і послідовні. Топохімічні реакції. Кінетика кристалізації чистих рідин. Каталіз. Загальні закономірності каталізу. Властивості каталізаторів. Гомогенний каталіз. Гальванічні елементи. Процеси на електродах. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Термодинаміка гальванічного елемента</p>	4
---	--	---

Лабораторные занятия – 8 часов

№ з/п	Назва лабораторної роботи	Кількість годин
1.	Визначення вмісту заліза титриметричним методом	2
2.	Визначення вмісту хрому (VI) потенціометричним титруванням	2
3.	Фотометричне визначення заліза (III) із сульфосаліциловою кислотою	2
4.	Визначення константи рівноваги хімічних реакцій	2
5.	Термічний аналіз двокомпонентної металеві системи	2
6.	Вплив температури на швидкість реакції	2

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_o) і розчиненої речовини (X_i) дорівнює одиниці.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 H_2O дорівнює

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

Тоді

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

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 H_2SO_4 за рівнянням $m = V \cdot \rho$

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

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

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

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

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

1.2. Гравіметричний метод аналізу

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

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

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

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

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

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

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних ліофобних і аморфних ліофільних осадів рекомендують брати полуторний надлишок осаджувача і створювати умови, за яких буде досягнуте повне осадження компонента, що визначається. Залишкова концентрація компонента, що визначається, у розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л - межа чутливості аналітичних терезів. Найкращим осаджувачем є такий, який утворює найменш розчинну сполуку. Бажано, щоб він був 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 осади. 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 компонента, 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

$$m_{нав.} = \frac{0,5 \cdot m M_{виз.р.}}{n M_{гр.ф.}} ; \quad (1.15)$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{нав.} = \frac{0,1 \cdot m M_{виз.р.}}{n M_{гр.ф.}} , \quad (1.16)$$

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

$$m, г = F \cdot m_{нав.} , \quad (1.17)$$

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}}, \quad (1.18)$$

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

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

$$F = \frac{mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (1.19)$$

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

1.2.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Розрахуйте фактори перерахунку для визначення: а) Mg у вигляді $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 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

$$\text{а) } F = \frac{2A_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2164;$$

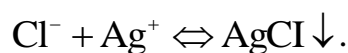
$$\text{б) } F = \frac{2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

$$\text{в) } F = \frac{A_{\text{S}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

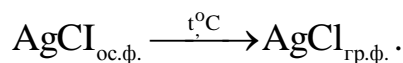
$$\text{г) } F = \frac{M_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}}{3 \cdot M_{\text{SiO}_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Визначте вміст хлорид-іонів у 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 форми осадження у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду



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

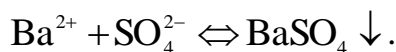
$$F = \frac{A_{\text{Cl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (7.4)

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

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

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



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

З рівняння реакції для осадження 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 .

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

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

$$1,5 \times 0,2 = 0,3\text{г}.$$

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

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

Задачі для самостійної роботи

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

Відповідь: 98,86%.

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

Відповідь: 0,4572г.

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

Відповідь: 38,33%.

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

Відповідь: 14,08%; 35,19%.

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

Відповідь: 46,18%.

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

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

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

Відповідь: 5,03%.

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

Відповідь: 0,3330г.

9. З наважки кам'яного вугілля 2,6248г після відповідної обробки отримали 0,3248г BaSO_4 . Визначте масову частку Сульфур у кам'яному вугіллі.

Відповідь: 1,7%.

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

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

1.3. 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.

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.

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

- **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.

- **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.

- **Метод осадження і комплексоутворювання**

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

Розрахунки в титриметричному аналізі

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

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (1.20)$$

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

$$m_A = \frac{C_{титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A}}{1000}; \quad (1.21)$$

$$m_A = V_{титр.} \cdot T_{B/A}; \quad (1.22)$$

$$w_{A,\%} = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \quad (1.23)$$

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

$$w_{A,\%} = \frac{C_{H,титр.} \cdot V_{титр.} \cdot M_{e,A} \cdot V_{м.к.} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.} \cdot V_{ал.}}, \quad (1.24)$$

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

$$w_A, \% = \frac{(C_{H,надл.} \cdot V_{надл.} - C_{H,титр.} \cdot V_{титр.}) \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав.}}, \quad (1.25)$$

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
$$M_{e,к.} = \frac{M_{к.}}{n_{H^+}}, \quad (1.26)$$

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

- основи
$$M_{e,осн.} = \frac{M_{осн.}}{n_{OH^-}}, \quad (1.27)$$

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

- солі
$$M_{e,с.} = \frac{M_{с.}}{n_{Me} \cdot Z_{Me}}, \quad (1.28)$$

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

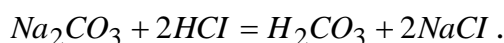
$$M_{e,i} = \frac{M_i}{n} \quad (1.29)$$

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

1.3.1. 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)

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

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

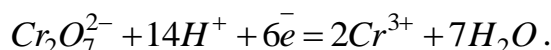
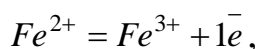
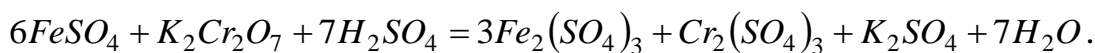
$$T_{HCl/NaOH} = \frac{C_{H, HCl} \cdot M_{e, NaOH}}{1000} = \frac{0,1875 \cdot 40}{1000} = 0,0075 \text{ г/мл,}$$

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 йонів 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

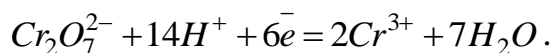
$$w_{Fe}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5\%.$$

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

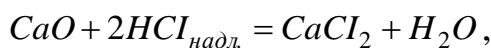
$$M_{e, Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

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

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)

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

Молярна маса еквівалента Кальцію дорівнює

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

Тоді

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

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.

Відповідь: 0,16г.

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

Відповідь: 2,17г.

3. Визначте вміст Калій хлориду в 250мл розчину, якщо на титрування 25мл цього розчину витрачено 34мл 0,1050н розчину AgNO_3 .

Відповідь: 2,6597г.

4. Визначте молярну концентрацію еквівалента і титр розчину калій гідроксиду, якщо на титрування наважки 0,1495г $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, яка була розчинена у воді, витрачено 25,2мл розчину лугу.

Відповідь: 0,1006 моль-екв/л; 0,0075 г/мл.

5. Визначте масову частку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в препараті етандіової кислоти, якщо на титрування наважки 0,1500г кислоти, яка була розчинена у воді, витрачено 25,6мл 0,0900н розчину КОН.

Відповідь: 96,77%.

6. Обчисліть титр хлоридної кислоти за кальцій оксидом, якщо на титрування розчину, що містить 0,1114г CaCO_3 , витрачено 27,65мл розчину хлоридної кислоти.

Відповідь: 0,0023 г/мл.

7. Наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,7500г розчинили у воді, додали 25мл розчину КОН. Надлишок КОН відтитрували 4,02мл 0,1250н розчину HCl . Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину калій гідроксиду.

Відповідь: 0,4559г.

8. Для визначення маси Алюмінію у розчині до нього додали 15мл 0,11М розчину комплексону III. Надлишок реактиву відтитрували 12мл 0,1021М розчином CaCl_2 з мурексидом. Обчисліть масу Алюмінію у розчині.

Відповідь: 0,025г.

9. 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 $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820\text{г/мл}$. Обчисліть масову частку CaCO_3 у вапняку.

Відповідь: 70,69%.

10. 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 .

Відповідь: 0,168г.

2. 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.

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

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{ок.}}{\alpha_{відн.}}. \quad (2.1)$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

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

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у координатах φ -V. Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу 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.

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

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (2.2)$$

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

Електрохімічний еквівалент визначається за рівняння

$$M_{i,e} = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (2.3)$$

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

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_z = \varphi_a - \varphi_k + I \cdot R = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k) + I \cdot R, \quad (2.4)$$

де E_z - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В; φ_a і φ_k -
відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В; η_a і η_k - відповідно
анодна і катодна поляризація електродів, В; I - сила струму електролізу, А;
 R - опір електролізу, Ом.

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 (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F}. \quad (2.5)$$

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.

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

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, \quad (2.6)$$

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; τ - час витікання краплі ртуті, с; C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = \kappa \cdot C, \quad (2.7)$$

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

Полярографічна 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 ($\phi_{1/2}$) 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

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot h_x}{h_{cm.}}, \quad (2.8)$$

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

В методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot V_{cm.} \cdot h_x}{(h_{x+cm.} - h_x) \cdot V_x} \quad \text{або} \quad m_x = \frac{C_{cm.} \cdot V_{cm.} \cdot h_x}{h_{x+cm.} - h_x}, \quad (2.9)$$

де V_x і $V_{cm.}$ - відповідно об'єми аналізованого і стандартного розчинів, мл; h_x і $h_{x+cm.}$ - 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.

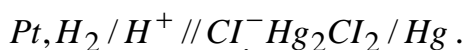
Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

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.

2.1. Розв'язування типових задач

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

Розв'язування. Схема гальванічного елемента має вигляд



Електрорушійну силу цього елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi_K - \varphi_A,$$

де φ_K - потенціал катода (каломельний електрод), В; φ_A - потенціал анода (водневий електрод), В.

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi_A = \varphi_K - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842\text{В}.$$

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

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю. Тоді

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82,$$

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

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

Задача 2. 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 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Визначте масову частку Феруму в сплаві за результатами потенціометричного титрування

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}, \text{мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
$\varphi, \text{В}$	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. 2.1 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

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

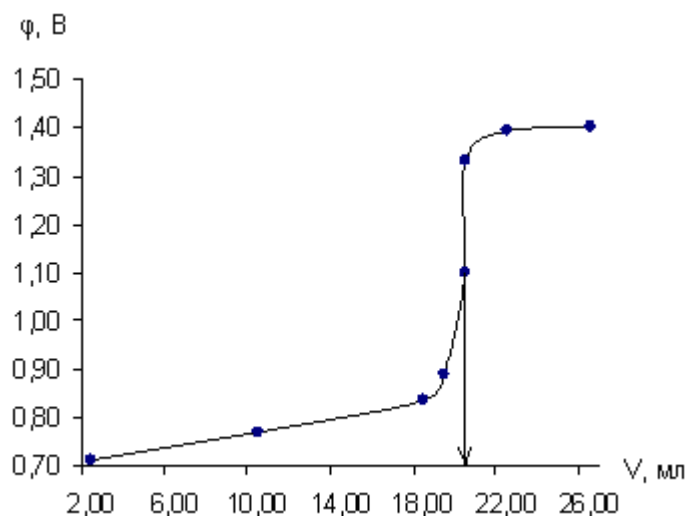
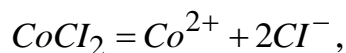


Рис. 2.1. Залежність потенціалу аналізованого розчину від об'єму титрованого розчину

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)

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

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

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)

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

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.

$-\varphi, B$	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$I, мкА$	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Розв'язування. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю.

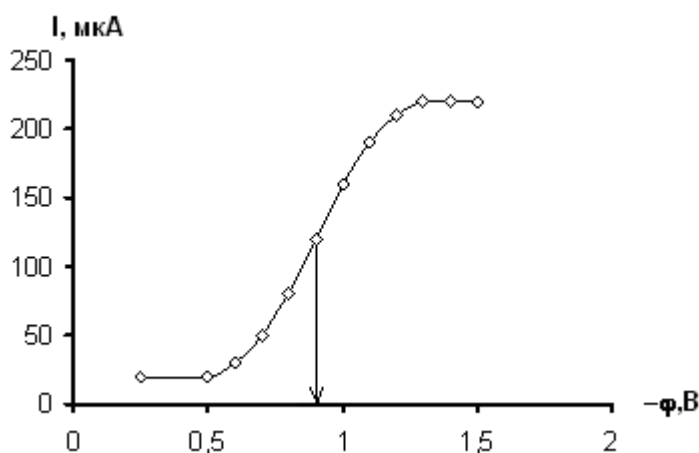


Рис. 2.2. Залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину

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

Задача 6. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000г розчинили і після відповідної обробки розбавили до 100мл. Потім 5мл цього розчину відтитрували при $\phi = 1\text{ В}$ 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. 2.3.

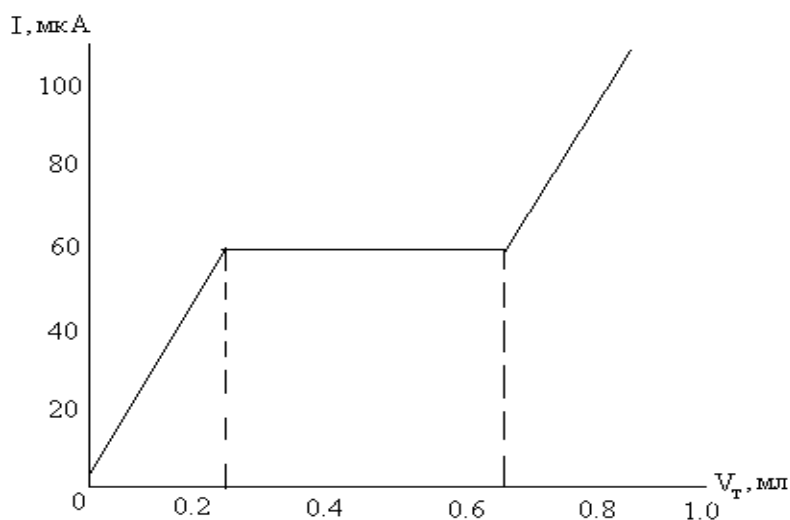


Рис. 2.3. Залежність сили струму від об'єму титранту

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.

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

Масові частки Іридію та Паладію розрахуємо за рівняннями

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

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

Задачі для контрольних робіт та самостійної роботи

1. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,001М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,336\text{В}$.

Відповідь: 0,247В.

2. Обчисліть потенціал точки еквівалентності в реакції потенціометричного титрування $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^0 = 0,9994\text{В}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}$.

Відповідь: 0,885В.

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.

Відповідь: 0,0015%.

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%. $M_{\text{Cd}} = 112,4\text{г/моль}$.

Відповідь: 41398 сек.

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

Відповідь: $2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

6. При титруванні 5мл розчину NaCl 0,15н розчином AgNO₃ були отримані наступні результати

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

Визначте концентрацію NaCl в розчині.

Відповідь: 0,6 моль-екв/л.

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

$$\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438\text{В}; \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799\text{В}.$$

Відповідь: $4,58 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

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

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799\text{В}.$$

Відповідь: 0,243В.

9. Розрахуйте потенціал платиного електрода в розчині 1М кислоти, що вміщує 0,2М Cr₂O₇²⁻ і 0,1М Cr³⁺ відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. $\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438\text{В}; \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = 1,33\text{В}.$

Відповідь: 1,0992В.

10. Е 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. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799\text{В}.$

Відповідь: 0,74В.

3. Емісійний спектральний метод. Абсорбційна спектроскопія.

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 аналізуємих 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.

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 вибілковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

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

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (3.1)$$

де A - оптична густина забарвленого розчину; l - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см; I_0 і I - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього; C - молярна концентрація розчину, моль/л; ε - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см. Як видно з рівняння (3.1), 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

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot A_x}{A_{cm.}}, \quad (3.2)$$

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

$$C_x = \frac{C_{cm.} \cdot A_x}{A_{x+cm.} - A_x}, \quad (3.3)$$

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.

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 аерозолі 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.

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

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3.4)$$

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

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (3.5)$$

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

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}). \quad (3.6)$$

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 аналізована лінія знаходилась між ними. Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d}, \quad (3.7)$$

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 аналізованої 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

$$I = a \cdot c^b, \quad (3.8)$$

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

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (3.9)$$

де S - щільність почорніння пластинки; I_0 - інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки; I - інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію.

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для 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.

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

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.10)$$

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

$$I = a \cdot C, \quad (3.11)$$

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%.

Розв'язування типових задач

Задача 1. Характерна лінія Феруму в спектрі заліза має довжину хвилі 288,08нм. Розрахуйте частоту випромінювання, хвильове число і енергію фотона.

Розв'язування. Енергію фотона розрахуємо за рівнянням

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

Частоту випромінювання визначимо за рівнянням

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

Хвильове число розрахуємо за рівнянням (9.6)

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

Задача 2. Визначте масову частку Мангану в сталі за наступними даними спектрального аналізу

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

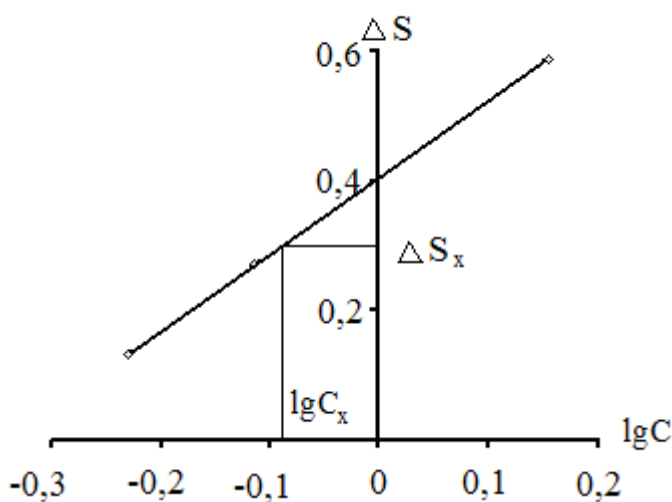


Рис.3.1. Залежність $\Delta S = f(\lg C_{\text{Mn}})$

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

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

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

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

Задача 3. Для якісного визначення елемента, що міститься в сплаві на основі Феруму, були вибрані лінії Феруму з довжиною хвилі $\lambda_1 = 349,53\text{нм}$ і $\lambda_2 = 350,65\text{нм}$. Фотометрично визначили відстань між лініями Феруму $d = 0,53\text{мм}$ та між першою лінією Феруму (λ_1) і лінією елемента, що визначається, $d_x = 0,27\text{мм}$. Визначте довжину хвилі елемента, що визначається.

Розв'язування. Довжину хвилі елемента, що визначається, розрахуємо за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,04 \text{ нм}.$$

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

Розв'язування. Оптична густина розчину, що аналізується, та стандартного розчину визначається за рівнянням

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

$$A_{\text{ст.}} = \varepsilon \cdot l_{\text{ст.}} \cdot C_{\text{ст.}}$$

Вирішивши систему рівнянь відносно C_x , отримаємо

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

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

$C_{\text{ce}}, \text{мг}$	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 будуюмо градуирований графік $A = f(C)$.

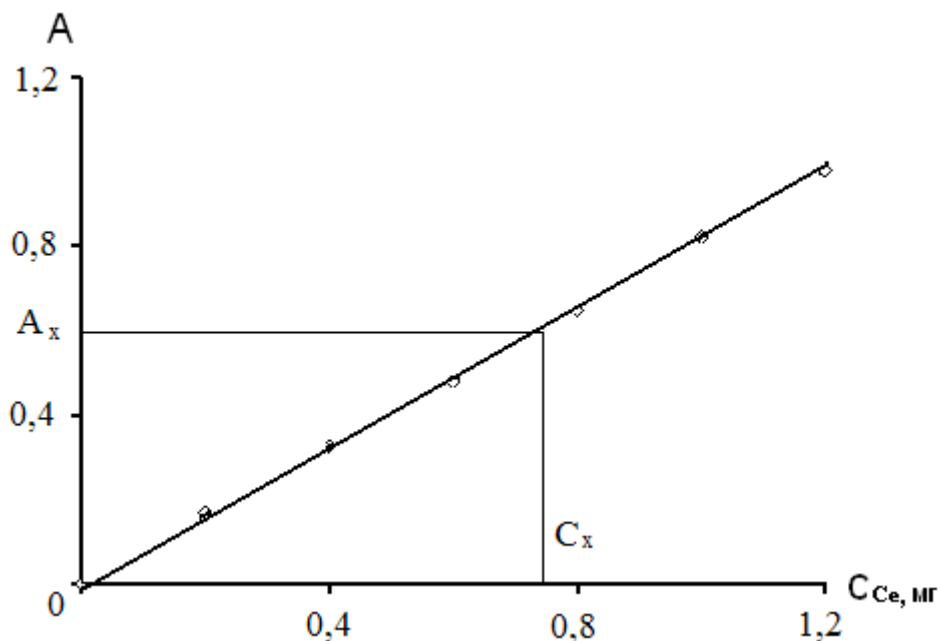


Рис. 3.2. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

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

Вміст Церію в сталі розрахуємо за рівнянням

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

Задача 6. Наважку сталі масою 0,9848г 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 $A_{x+ст.} = 0,42$. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язування. Кількість Хрому в аліквоті розчину, що аналізується, визначимо за методом додатка

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

Масову частку Хрому в сталі розрахуємо за рівнянням

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

Задачі для контрольних робіт і 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 $\lambda_1 = 307,57$ нм і $\lambda_2 = 308,37$ 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. 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

4. 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.
5. 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

6. 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

7. 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

8. Відстань між спектральними лініями Купруму з довжиною хвиль $\lambda_1 = 515,32 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 518,35 \text{ нм}$ дорівнює 10мм. Відстань від першої лінії Купруму до лінії елемента, що визначається, становить 7,5мм. Визначте довжину хвилі елемента і енергію фотона.

9. Частота випромінювань збудженого елемента становить $3,1 \cdot 10^{15} \text{ Гц}$. Розрахуйте довжину хвилі, хвильове число і енергію фотона.

10. Потенціал збудження елемента становить 8,5eВ. Обчисліть довжину хвилі, частоту випромінювань і хвильове число.

Література

1. Смирнов Н.А. Современные методы анализа и контроля продуктов производства / Н.А. Смирнов – М.: Металлургия, 1996. – 256 с
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1979. - 480 с.
3. Аналітична хімія. Навчальний посібник / В.В. Величко, С.М. Масленко, Н.М. Великонська – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2008. – 91с.
4. Аналітична хімія і методи аналізу. Навчальний посібник / С.М. Масленко, В.В. Величко, Н.М. Великонська, В.В. Перескока – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2011. – 162с.
5. Аналітичний контроль. Навчальний посібник / В.В. Величко, Н.М. Великонська, В.В. Перескока – Дніпропетровськ, НМетАУ, 2013.-123с.
6. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
7. Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков– М.: Высшая школа, 1988. – 384 с.
8. Камкіна Л.В. Хімічна термодинаміка. Конспект лекцій / Л.В. Камкіна, В.С. Баркалов, С.М. Масленко, І.С. Щеглова - Дніпропетровськ : НМетАУ, 2003. -75с.
9. Щеглова І.С. Розчини та фазові рівноваги: Конспект лекцій / І.С. Щеглова, С.М. Масленко - Дніпропетровськ : НМетАУ, 2006. - 68 с.
10. Камкіна Л.В. .Хімічна кінетика: Конспект лекцій / Л.В. Камкіна, С.М. Масленко, І.С. Щеглова, Г. І. Шевченко - Дніпропетровськ : НМетАУ, 2006. - 42 с.
11. Щеглова І.С. Основи електрохімії. Навчальний посібник / І.С. Щеглова, В.П. Чинчаєва Дніпропетровськ, НМетАУ, 2012. – 74с.
12. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з дисципліни «Фізична хімія» / С.М. Масленко, В.В. Величко, Н.М. Великонська. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009 – 42с.