

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ Й НАУКИ, МОЛОДІ Й СПОРТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ ІНСТИТУТ

«Затверджую»
Директор АДІ ДВНЗ«ДонНТУ»
М.М. Чальцев
18.11.2011р.

Кафедра «Загальнонаукові дисципліни»

**УЧБОВИЙ ПОСІБНИК
ТА ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ
З ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ
(ГАЛУЗЬ ЗНАНЬ 0401 – «ПРИРОДНІ НАУКИ»)
(НАПРЯМОК ПІДГОТОВКИ 6.040106 – «ЕКОЛОГІЯ, ОХОРОНА
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА Й СБАЛАНСОВАНЕ
ПРИРОДОВИКОРИСТУВАННЯ»)**

15/ 35 -2011-13

ЗАТВЕРДЖЕНО:
учбово-методична
комісія факультету
"Автомобільні дороги"
Протокол № 9 від 18.05.2011 р.

ЗАТВЕРДЖЕНО:
кафедра
«Загальнонаукові дисципліни»
Протокол № 8 від 10.05.2011 р.

УДК .544(075.8)

Учебний посібник та індивідуальні завдання з фізико-хімічних методів аналізу галузь знань 0401 – «Природні науки», напрямок підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища й сбалансоване природовикористування» [Електронний ресурс]/ сост.: Базаянц Г.В., Доненко В.Д. Електрон. дані. - Горлівка: ДВНЗ "ДонНТУ" АДІ, 2011. - 1 електрон. опт. диск (CD-R); 12 см. - Систем. вимоги: Pentium; 32 RAM; WINDOWS 98/2000/NT/XP; MS Word 2000. - Назва з титул. екрана.

Містить основні програмні питання й контрольні завдання з розділів «Вимір й статична обробка результатів аналізу», «Хіміко-аналітичні розрахунки розчинів електролітів та «Електрохімічні методи аналізу». Загальна кількість учбових задач 362, 26 прикладів їх рішення.

Укладачі:

Базаянц Г.В., д.т.н., проф.,
Доненко В.Д.

Відповідальний за випуск:

Базаянц Г.В., д.т.н., проф.

Рецензент:

Воробйов Є.А., к.т.н., проф.,
каф. «Екології та охорони
навколишнього середовища»

ЗМІСТ

Тема 1. Вимір і статистична обробка результатів аналізу.....	4
1.1 Загальні відомості.....	4
1.2 Приклади розв'язку типових завдань.....	8
1.3 Індивідуальні завдання з теми 1.....	20
Тема 2. Хіміко-аналітичні розрахунки водних розчинів електролітів	27
2.1 Загальні відомості.....	27
2.2 Приклади розв'язку типових завдань.....	36
2.3 Індивідуальні завдання з теми 2.....	51
Тема 3. Електрохімічні методи аналізу.....	55
3.1 Загальні відомості.....	55
3.2 Приклади розв'язку типових завдань.....	73
3.3 Індивідуальні завдання з теми 3.....	80
Перелік використаної та рекомендованої літератури.....	85

ТЕМА 1. ВИМІР І СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІЗУ

1.1 Загальні відомості

Отримані в ході експериментів дані або результати розрахунків прийнято виражати тільки значущими цифрами. При цьому значущими називають усі вірогідно відомі цифри одного числа плюс перше з недостовірних. Тому всі результати слід округляти до першої достовірної цифри. У якості критерію вірогідності використовують стандартне відхилення або довірчий інтервал. Якщо ж такі відомості відсутні, невірогідність ухвалюють рівної ± 1 в останній значущій цифрі.

Значущими є всі точні цифри якого-небудь числа, крім нулів, що коштують поперед числа. Наприклад, у числі 0,07082 значущими є чотири останні цифри, у числі 17200 – усі п'ять цифр, а в числі $1,72 \cdot 10^2$ – тільки перші три. Степенний член не впливає на кількість значущих цифр. Так, в кожному з чисел 0,817; 8,17; 817 і $8,17 \cdot 10^5$ по три значущі цифри, при цьому цифри 8 і 1 є достовірними, а цифра 7 – недостовірною.

Нуль у числі може бути значимим і незначимим. Нулі, що коштують на початку числа, завжди незначимі й служать лише для вказівки місця коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,003 містить тільки одну значущу цифру – трійку. Якщо ж нулі розташовані між значущими цифрами, то вони завжди значимі. Наприклад, у числі 0,72004 усі п'ять цифр після коми є значимими. Нулі ж наприкінці числа можуть бути значимими й незначимими. Так, нулі, що коштують після коми в десятковому дробі, вважаються значимими. Наприклад, у числі 800,0 чотири значущі цифри. Нулі ж наприкінці цілого числа можуть означати значущі цифри, а можуть просто вказувати порядок величини. Наприклад, у числі 800 значущими цифрами можуть бути одна вісімка, вісімка й нуль, а також вісімка й об'єднаний нуль. Щоб не було невизначеності, рекомендують представити таке число у вигляді добутку двох чисел, перше з яких включає тільки значущі цифри, а друге – 10 у відповідному ступені. Наприклад, якщо в числі 800 значущих цифр тільки одна, то його слід зобразити у вигляді $8 \cdot 10^2$, якщо таких цифр – дві, то в вигляді $8,0 \cdot 10^2$, а якщо всі три, то в вигляді $8,00 \cdot 10^2$.

Основні правила округлення зводяться до наступного. Якщо перша з тих, що відкидаються (незначущих) цифр більше 5, то остання із цифр, що зберігаються, підсилюється (збільшується на одиницю). Посилення роблять і тоді, коли перша із цифр, що відкидаються, рівна 5, а за нею є одна або кілька значущих цифр. Наприклад, округляючи число 37,251 до першого знака після коми, необхідно написати 37,3. Якщо ж за першою недостовірною цифрою впливає тільки цифра 5, округлення проводять у бік

найближчого парного числа. Наприклад, число 28,365 слід округлити до 28,36 а число 28,375 – до 28,38.

Округляти кінцевий результат рекомендується після виконання всіх арифметичних дій. При цьому значимість суми або різниці визначається значимістю числа з найменшим числом десяткових знаків. Так, при додаванні трьох чисел: 30,1; 3 і 0,65 значимість визначається невірогідністю числа 3, тому суму перерахованих чисел, рівну 33,75 слід округлити до 34.

Якщо доводиться складати й (або) віднімати числа, що містять різні по величині ступеня, необхідно їх попередньо перетворити, приводячи показники ступенів до найбільшого. Наприклад, при додаванні трьох чисел: $4 \cdot 10^{-5}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ і $1,5 \cdot 10^{-4}$ внаслідок їх представляють в виде $0,004 \cdot 10^{-2}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ і $0,015 \cdot 10^{-2}$. После их сложения получают число $3,019 \cdot 10^{-2}$, которое округляют до $3,02 \cdot 10^{-2}$, т.к. именно оно имеет наименьшее число десятичных знаков.

При оцінці значимості добутку або частки орієнтуються на співмножник з найменшим числом значущих цифр. Наприклад, результатом дій $12,35 \cdot 1,5 : 7,225$ будет число 2,564, которое следует округлить до двух значащих цифр, то есть до 2,6.

Метою будь-якого виміру є визначення якої-небудь властивості речовини або системи, дійсне значення μ якого невідомо.

Найбільш важливою характеристикою виміру є точність. Вона відбиває ступінь близькості результату виміру дійсному значенню μ вимірюваної величини.

Абсолютна помилка Δx_i окремого виміру – це відхилення результату цього виміру від дійсного значення μ , тобто

$$\Delta x_i = x_i - \mu. \quad (1.1)$$

Оскільки величина μ невідома, її ухвалюють рівної середньому арифметичному значенню \bar{x} , отриманому при декількох вимірах, тобто

$$\mu \approx \bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n, \quad (1.2)$$

де n – кількість вимірів.

Тоді абсолютна помилка кожного з n вимірів рівна

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}. \quad (1.3)$$

Ця величина називається *одиничним відхиленням*.

Відносна помилка S_τ окремого виміру – це відношення абсолютної помилки Δx_i цього виміру до дійсного значення μ вимірюваної величини або до її середнього арифметичного значення \bar{x} :

$$S_\tau = \Delta x_i / \mu \approx \Delta x_i / \bar{x}. \quad (1.4)$$

Розсіювання результатів декількох вимірів щодо їхнього середнього значення \bar{x} називають *дисперсією* й розраховують по формулі

$$S^2 = [(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2] / (n - 1). \quad (1.5)$$

Квадратний корінь із цього вираження, тобто величину S називають *стандартним відхиленням*, середньоквадратичним відхиленням або середньою квадратичною помилкою.

Дисперсією середнього результату вважають величину

$$S_{\bar{x}}^2 = S^2 / n, \quad (1.6)$$

а квадратний корінь із цієї величини – *стандартним відхиленням середнього результату*

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n}. \quad (1.6a)$$

При статистичній обробці результатів вимірів задаються *довірчою ймовірністю*, яку позначають буквою P и вибирають із наступних чисел: 0,90; 0,95; 0,99 або 0,999. Чим більш відповідальним є вимір, тим більше високим значенням P слід задаватися. При звичайних вимірах використовують $P = 0,95$, а при відповідальних $P = 0,99$.

Результат виміру характеризують *довірчим інтервалом*, який рівний

$$\Delta \bar{x} = \pm t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}, \quad (1.7)$$

де $t_{p,f}$ – коефіцієнт розподілу Стюдента при довірчій ймовірності P и числі ступенів волі $f = n - 1$.

Чисельні значення коефіцієнта розподілу Стюдента залежно від величини P и n беруть із довідкової табл. 1.1.

Довірчий інтервал обмежує область, усередині якої при відсутності систематичної помилки перебуває дійсне значення μ вимірюваної величини із заздалегідь заданою ймовірністю P , тобто

$$(\bar{x} - \Delta \bar{x}) < \mu < (\bar{x} + \Delta \bar{x}). \quad (1.8)$$

Точність вимірів дорівнює величині, зворотної відносної помилки S_τ вимірів. Наприклад, якщо $S_\tau = 10^{-3}$, то точність вимірів становить 10^3 .

Таблиця 1.1 – Значення коефіцієнта розподілу Стьюдента

Ступінь волі $f=n-1$	Значення $t_{p,f}$ при довірчій імовірності P		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,35
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
20	1,72	2,09	2,84
30	1,70	2,04	2,75

Відтворюваність характеризує розкид чисел навколо деякого середнього значення. Чим менше цей розкид, тем вище відтворюваність. Таким чином, відтворюваність характеризує якість виміру з погляду близькості результатів друг до друга й до середньої величини. При математичній обробці результатів аналізу відтворюваність виражають величиною стандартного відхилення S .

Результат виміру вважається *правильним*, коли дійсне значення μ вимірюваної величини попадає в довірчий інтервал. *Правильність* характеризує близькість до нуля систематичної помилки \bar{S} .

Систематична помилка виміру обумовлена дією якого-небудь фактора в тому самому напрямку – убік завищення результату, або, навпаки, його заниження в порівнянні з дійсним значенням вимірюваної величини. Величину систематичної помилки виявляють при математичній обробці результатів вимірів, а потім ураховують уведенням відповідного виправлення.

Випадкові помилки вимірів обумовлені неконтрольованими обставинами, наприклад, зміною зовнішніх умов у процесі виміру.

Промахи – это грубі помилки, допущені при вимірі. Вони обумовлені неправильним відліком показань приладу, несправністю засобів вимірів, різкою зміною умов виміру й ін. причинами. При обробці результатів вимірів наявність промахів виявляють і ці результати вимірів відкидають.

При числі вимірів не більш 10 одним зі статистичних способів виявлення промахів є метод, заснований на застосуванні так званого Q - критерію. Для цього розраховують величину

$$Q = |x_n - x_{\bar{o}}| / (x_{max} - x_{min}), \quad (1.9)$$

де x_n –результат окремого виміру, що підозріло виділяється;
 $x_{\bar{o}}$ – найближчий до нього по величині результат виміру;
 $|x_n - x_{\bar{o}}|$ – абсолютна по величині різниця цих результатів;
 x_{max} і x_{min} – найбільший і найменший по величині результат вимірів.

Після цього розраховане значення Q порівнюють із довідкової (табл.1.2) величиною Q - критерію при заданій довірчій імовірності P с обліком числа вимірів n . Наявність промаху вважається доведеним, якщо $Q > Q$ - критерію.

Таблиця 1.2 – Значення Q -критерію

Число вимірів n	Величина Q -критерію при довірчій імовірності P		
	0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,37	0,46	0,53
10	0,34	0,44	0,48

1.2 Приклади розв'язку типових завдань

Завдання 1

При експериментальнім визначенні щільності 18%-ного розчину солі K_2S отримані наступні результати, г/мл: 1,150; 1,156; 1,154; 1,152; 1,258. Здійснити перевірку на промах при довірчій імовірності 95%.

Розв'язок

З п'яти отриманих результатів підозріло виділяється останній з них. Перевіримо його на промах. Для цього по формулі (1.9) розрахуємо величину Q і зрівняємо її з величиною Q -критерію:

$$Q = (x_n - x_{\bar{o}}) / (x_{max} - x_{min}) = (1,258 - 1,156) / (1,258 - 1,150) = 0,94.$$

По табл.1.2 для п'яти вимірів при довірчій імовірності 95% величина Q-критерію становить 0,64. Оскільки $Q > Q$ -критерію, результат п'ятого виміру є промахом і з подальшої статистичної обробки він віддаляється.

Завдання 2

За умовою завдання 1 визначити абсолютну й відносну помилку результату третього виміру.

Розв'язок

З урахуванням перевірки на промах (див. розв'язок завдання 1), середнє арифметичне значення всіх результатів становить

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) / n = (1,150 + 1,156 + 1,154 + 1,152) / 4 = 1,153 \text{ г/мол.}$$

Абсолютна помилка результату третього виміру рівна

$$\Delta x_3 = x_3 - \bar{x} = 1,154 - 1,153 = 0,001 \text{ г/мол.}$$

Відносна помилка цього результату рівна

$$\Delta_3 = (\Delta x_3 / \bar{x}) \cdot 100\% = 0,001 / 1,153 \cdot 100\% = 0,09\%.$$

Завдання 3

За умовою завдання 1 визначити відносну помилку й точність методу визначення щільності розчину.

Розв'язок

З урахуванням перевірки на промах (див. розв'язок завдання 1) і розрахунків середнього арифметичного значення всіх вимірів (див. розв'язок завдання 2), абсолютні помилки кожного результату становлять:

$$\Delta x_1 = x_1 - \bar{x} = 1,150 - 1,153 = -0,003 \text{ г/мл;}$$

$$\Delta x_2 = x_2 - \bar{x} = 1,156 - 1,153 = 0,003 \text{ г/мл;}$$

$$\Delta x_3 = x_3 - \bar{x} = 1,154 - 1,153 = 0,001 \text{ г/мл;}$$

$$\Delta x_4 = x_4 - \bar{x} = 1,152 - 1,153 = -0,001 \text{ г/мл.}$$

Абсолютна помилка методу визначення щільності розчину становить

$$\Delta_a = (|\Delta x_1| + |\Delta x_2| + |\Delta x_3| + |\Delta x_4|) / n = (0,003 + 0,003 + 0,001 + 0,001) / 4 = \pm 0,002 \text{ г/мл.}$$

Відносна помилка методу визначення щільності розчину рівна

$$\Delta_0 = \Delta_a / \bar{x} = 0,002/1,153 = 0,0017, \text{ або } 0,17\%.$$

Точність використаного методу визначення щільності розчину солі становить

$$\Delta = 1 / \Delta_0 = 1/0,0017 = 580.$$

Завдання 4

За даними завдання 1 знайти дисперсію й довірчий інтервал щільності розчину, визначенащо експериментально.

Розв'язок

З урахуванням виправлення на промах (див. розв'язок завдання 1) і розрахунків середнього арифметичного значення отриманих результатів, рівного $\bar{x} = 1,153$ г/мл (див.розв'язок завдання 2) по формулі (1.5) розрахуємо дисперсію:

$$S^2 = [(1,150-1,153)^2 + (1,156-1,153)^2 + (1,154-1,153)^2 + (1,152-1,153)^2] / (4-1) = [(-0,003)^2 + 0,003^2 + 0,001^2 + (-0,001)^2] / 3 = (9 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6}) / 3 = 6,67 \cdot 10^{-6}.$$

Стандартне відхилення (середня квадратична помилка) становить

$$S = \sqrt{6,67 \cdot 10^{-6}} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ г/мол.}$$

Стандартне відхилення середнього результату рівно

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n} = 2,58 \cdot 10^{-3} / \sqrt{4} = 1,29 \cdot 10^{-3} = 0,0013 \text{ г/мол.}$$

Число ступенів волі становить

$$f = n-1 = 4-1=3.$$

Коефіцієнт розподілу Стьюдента при $f = 3$ і $P = 0,95$ визначимо по довідковій табл.1.1. Він становить $t_{p,f} = 3,18$.

По формулі 1.7 визначимо довірчий інтервал:

$$\Delta \bar{x} = \pm 3,18 \cdot 0,0013 = \pm 0,004 \text{ г/мол.}$$

Виходить, дійсне значення μ щільності 18%-ного розчину солі K_2S з довірчою ймовірністю 95% при відсутності систематичної помилки перебуває в області (див.формулу 1.8):

$$(1,153-0,004) \text{ г/мл} < \mu < (1,153+0,004) \text{ г/мл}$$

або

$$1,149 \text{ г/мл} < \mu < 1,157 \text{ г/мл.}$$

Таким чином, значення щільності дослідженого розчину з довірчою ймовірністю 95% перебуває в області між 1,149 і 1,157 г/мл.

Завдання 5

Знаючи, що дійсне значення щільності 18 %-ного розчину K_2S становить 1,154 г/мл, за даними завдання 1 визначити, чи є систематична помилка в отриманій серії вимірів.

Розв'язок

За результатами розрахунків, виконаних у завданні 4, оцінимо значення двох величин:

$$|\bar{x} - \mu| = 1,153 - 1,154 = 0,001 \text{ г/мол;}$$

$$\Delta\bar{x} = 0,004 \text{ г/мол.}$$

Оскільки $|\bar{x} - \mu| < \Delta\bar{x}$, те систематичної помилки немає.

Якби виявилось, що $|\bar{x} - \mu| > \Delta\bar{x}$, то систематична помилка \bar{S} при виконанні вимірів була б, а її величина перебувала б в інтервалі

$$\bar{x} - \mu - \Delta\bar{x} < \bar{S} < \bar{x} - \mu + \Delta\bar{x}.$$

Завдання 6

В експерименті по визначенню концентрації солі в розчині отримані наступні результати, %: $x_1 = 8,25$; $x_2 = 8,15$; $x_3 = 8,08$; $x_4 = 8,20$; $x_5 = 8,02$. Знайти дисперсію й довірчий інтервал при довірчій ймовірності 95%. Визначити, чи є систематична помилка вимірів, якщо дійсне значення концентрації солі рівно 8,00%.

Розв'язок

Середнє арифметичне значення результатів вимірів рівно

$$\bar{x} = (8,25+8,15+8,08+8,20+8,02) / 5 = 8,14\%.$$

Дисперсію результатів вимірів розрахуємо по формулі (1.5):

$$S^2 = [(8,25-8,14)^2 + (8,15-8,14)^2 + (8,08-8,14)^2 + (8,20-8,14)^2 + (8,02-8,14)^2] / (5-1) = [0,11^2 + 0,01^2 + (-0,06)^2 + 0,06^2 + (-0,12)^2] / 4 = 0,0317 / 4 = 0,008.$$

Стандартне відхилення результатів вимірів рівно

$$S = \sqrt{0,008} = 0,089.$$

Дисперсію середнього результату визначимо по формулі (1.6):

$$S_{\bar{x}}^2 = 0,008 / 5 = 0,0016.$$

Тоді стандартне відхилення середнього результату складе

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{0,0016} = 0,04 \%.$$

Число ступенів волі рівно

$$f = n - 1 = 5 - 1 = 4.$$

Коефіцієнт розподілу Стьюдента при $f = 4$ і $P = 0,95$, визначений по довідковій табл. 1.1, становить $t_{p,f} = 2,78$.

Тоді довірчий інтервал, розрахований по формулі (1.7), складе

$$\Delta \bar{x} = \pm 2,78 \cdot 0,04 = \pm 0,11 \%.$$

Це значить, що з довірчою ймовірністю 95% значення концентрації C солі в розчині перебуває в області

$$(\bar{x} - \Delta \bar{x})\% < C < (\bar{x} + \Delta \bar{x})\%,$$

що становить

$$(8,14 - 0,11)\% < C < (8,14 + 0,11)\%,$$

або

$$8,03\% < C < 8,25\%.$$

Для того, щоб визначити наявність або відсутність систематичної помилки вимірів, зрівняємо дві величини: $(\bar{x} - \mu)$ і $\Delta \bar{x}$:

$$\bar{x} - \mu = 8,14 - 8,00 = 0,14\% ;$$

$$\Delta \bar{x} = 0,11\% .$$

Оскільки $\bar{x} - \mu > \Delta \bar{x}$, те систематична помилка \bar{S} є й перебуває в інтервалі:

$$(\bar{x} - \mu - \Delta \bar{x})\% < \bar{S} < (\bar{x} - \mu + \Delta \bar{x})\%,$$

що в нашій випадку становить

$$0,03\% < \bar{S} < 0,25\%.$$

Завдання 7

За результатами визначення щільності розчину (завдання 1) і їх статистичної обробки (завдання 4) оцінити відносну помилку вимірів.

Розв'язок

Відносна помилка вимірів щільності розчину рівна

$$S_{\tau} = \Delta \bar{x} / \bar{x} = 0,004 / 1,153 = 0,003, \text{ або } 0,3\%.$$

Завдання 8

Тим самим методом виміряли концентрацію розчинів NaCl у двох колбах і одержали результати, зазначені в табл.1.3.

Таблиця 1.3 – Результати виміру концентрацій розчинів

Номер колби	Концентрація розчину, моль/л, у досліді			
	1	2	3	4
1	0,552	0,547	0,538	0,561
2	0,542	0,550	0,544	0,540

З довірчою ймовірністю 95% оцінити, чи є розчин в обох колбах той самої речовини.

Розв'язок

Розрахуємо середні арифметичні значення отриманих результатів:

$$\bar{x}_1 = (0,552+0,547+0,538+0,561) / 4 = 2,198/4 = 0,550 \text{ моль/л};$$

$$\bar{x}_2 = (0,542+0,550+0,544+0,540) / 4 = 2,176/4 = 0,544 \text{ моль/л}.$$

Величина дисперсії в кожному випадку становить:

$$S_1^2 = [(0,552-0,550)^2 + (0,547-0,550)^2 + (0,538-0,550)^2 + (0,561-0,550)^2] / (4-1) = \\ = [0,002 + (-0,003)^2 + (-0,012)^2 + 0,011^2] / 3 = (4 \cdot 10^{-6} + 9 \cdot 10^{-6} + 144 \cdot 10^{-6} + \\ + 121 \cdot 10^{-6}) / 3 = 9,27 \cdot 10^{-5};$$

$$S_2^2 = [(0,542-0,544)^2 + (0,550-0,544)^2 + (0,544-0,544)^2 + (0,540-0,544)^2] / (4-1) = \\ = [(-0,002)^2 + 0,006^2 + 0^2 + (-0,004)^2] / 3 = (4 \cdot 10^{-6} + 36 \cdot 10^{-6} + 0 + 16 \cdot 10^{-6}) / 3 = \\ = 1,87 \cdot 10^{-5}.$$

Середньоквадратичні відхилення рівні:

$$S_1 = \sqrt{9,27 \cdot 10^{-5}} = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$S_2 = \sqrt{1,87 \cdot 10^{-5}} = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Стандартні відхилення середнього результату в кожному випадку становлять:

$$S_{\bar{x}_1} = S_1 / \sqrt{n} = 9,63 \cdot 10^{-3} / \sqrt{4} = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$S_{\bar{x}_2} = S_2 / \sqrt{n} = 4,32 \cdot 10^{-3} / \sqrt{4} = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Число ступенів волі в тому й іншому випадку становить

$$f = n - 1 = 4 - 1 = 3.$$

Значення коефіцієнтів Стьюдента в обох випадках рівні між собою. При $f = 3$ і $P = 95\%$ вони визначаються по табл. 1.1 і становлять $t_{p,f} = 3,18$.

Тоді довірчі інтервали рівні:

$$\Delta \bar{x}_1 = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}_1} = 3,18 \cdot 4,82 \cdot 10^{-3} = 15,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\Delta \bar{x}_2 = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}_2} = 3,18 \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Середнє значення стандартного відхилення середнього результату становить:

$$S_{\bar{x}} = (S_{\bar{x}_1} + S_{\bar{x}_2}) / 2 = (4,82 \cdot 10^{-3} + 2,16 \cdot 10^{-3}) / 2 = 3,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Тепер визначимо, чи виконується рівність:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f} \cdot \sqrt{(n_1 + n_2) / (n_1 \cdot n_2)}. \quad (1.10)$$

Ліва частина цієї рівності рівна

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,550 - 0,544 = 0,006 \text{ моль/л},$$

а права частина становить

$$S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f} \cdot \sqrt{(n_1 + n_2) / (n_1 \cdot n_2)} = \pm 3,18 \cdot 3,49 \cdot 10^{-3} \sqrt{(4 + 4) / (4 \cdot 4)} = \\ = \pm 0,008 \text{ моль/л.}$$

У підсумку одержуємо, що 0,006 входить в інтервал $\pm 0,008$.

Таким чином, рівність (1.10) виконується. Отже, з імовірністю 95% можна затверджувати, що досліджені в різних колбах рідини є тим самим розчином.

Завдання 9

Щільність того самого розчину солі K_2S експериментально визначено двома різними методами: ваговим і за допомогою ареометра. Отримані результати представлені в табл.1.4.

Таблиця 1.4 – Результати вимірів щільності розчину

Метод вимірів	Щільність розчину, г/мл, у досліджах				
	1	2	3	4	5
ваговий	1,150	1,156	1,154	1,152	-
ареометром	1,161	1,159	1,163	1,160	1,160

Визначити, чи є систематична помилка у вимірах і при наявності помилки оцінити її величину.

Розв'язок

Позначимо індексом 1 виміри щільності ваговим методом і індексом 2 – виміри ареометром.

Середні арифметичні значення результатів вимірів рівні:

$$\bar{x}_1 = (1,150 + 1,156 + 1,154 + 1,152) / 4 = 1,153 \text{ г/мол}; \\ \bar{x}_2 = (1,161 + 1,159 + 1,163 + 1,160 + 1,160) / 5 = 1,161 \text{ г/мол.}$$

Значення дисперсій становлять:

$$S_1^2 = [(1,150 - 1,153)^2 + (1,156 - 1,153)^2 + (1,154 - 1,153)^2 + \\ + (1,152 - 1,153)^2] / (4 - 1) = [(-0,003)^2 + 0,003^2 + \\ + 0,001^2 + (-0,001)^2] / 3 = 6,67 \cdot 10^{-6};$$

$$S_2^2 = [(1,161 - 1,161)^2 + (1,159 - 1,161)^2 + (1,163 - 1,161)^2 + \\ + (1,160 - 1,161)^2 + (1,160 - 1,161)^2] / (5 - 1) = \\ = [0^2 + (-0,002)^2 + (0,002)^2 + (-0,001)^2 + (-0,001)^2] / 4 = \\ = 2,50 \cdot 10^{-6}.$$

Стандартні відхилення результатів вимірів рівні:

$$S_1 = \sqrt{6,67 \cdot 10^{-6}} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ г/мол};$$

$$S_2 = \sqrt{2,50 \cdot 10^{-6}} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ г/мол}.$$

Стандартні відхилення середнього результату становлять:

$$S_{\bar{x}_1} = S_1 / \sqrt{n} = 2,58 \cdot 10^{-3} / \sqrt{4} = 1,29 \cdot 10^{-3} = 0,00129 \text{ г/мол};$$

$$S_{\bar{x}_2} = S_2 / \sqrt{n} = 1,58 \cdot 10^{-3} / \sqrt{5} = 7,07 \cdot 10^{-4} = 0,00071 \text{ г/мол}.$$

Число ступенів волі в кожному з методів вимірів рівно:

$$f_1 = n-1 = 4-1=3;$$

$$f_2 = n-1 = 5-1=4.$$

Задаючись довірчою ймовірністю 90%, по довідковій табл.1.1 визначаємо величини коефіцієнтів розподілу Стьюдента:

$$t_{pf1} = 2,35 ; \quad t_{pf2} = 2,13.$$

Довірчі інтервали в кожному випадку становлять;

$$\Delta \bar{x}_1 = t_{p,f1} \cdot S_{\bar{x}_1} = \pm 2,35 \cdot 0,00129 = \pm 0,003 \text{ г/мол};$$

$$\Delta \bar{x}_2 = t_{p,f2} \cdot S_{\bar{x}_2} = \pm 2,13 \cdot 0,00068 = \pm 0,002 \text{ г/мол}.$$

Таким чином, результати виміру щільності розчину солі можна представити в такий спосіб:

$$\rho_{ap} = \bar{x}_2 \pm \Delta \bar{x}_2 = 1,161 \pm 0,002 \text{ г/мол};$$

$$\rho_{ваг} = \bar{x}_1 \pm \Delta \bar{x}_1 = 1,153 \pm 0,003 \text{ г/мол}.$$

Позначивши $\rho_{ваг} = x_1$ і $\rho_{ap} = x_2$, одержуємо ці результати в загальному виді:

$$x_1 = \bar{x}_1 \pm \Delta \bar{x}_1;$$

$$x_2 = \bar{x}_2 \pm \Delta \bar{x}_2.$$

Перевіримо, чи виконується умова:

$$(\Delta \bar{x}_1 + \Delta \bar{x}_2) > |x_1 - x_2|. \quad (1.11)$$

Одержуємо $(\Delta\bar{x}_1 + \Delta\bar{x}_2) = 0,003+0,001$ і $|x_1 - x_2| = 1,161-1,153 = 0,008$.

Таким чином,

$$(\Delta\bar{x}_1 + \Delta\bar{x}_2) < |x_1 - x_2|.$$

Тому що умова (1.11) не виконується, то величини x_1 і x_2 рівними вважати не можна, тобто вони по величині різняться, що свідчить про наявність систематичної помилки в одному з методів вимірів. Її величина розраховується по формулі :

$$\bar{S} = [(n_1 - 1) \cdot S_1 + (n_2 - 1) \cdot S_2] / (n_1 + n_2 - 2). \quad (1.12)$$

Визначимо її:

$$\begin{aligned} \bar{S} &= [(4-1) \cdot 0,00258 + (5-1) \cdot 0,00158] / (4+5-2) = \\ &= (0,00774+0,00632) / 7 = 0,002 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Завдання 10

При експериментальному вимірі теплопровідності двох зразків зовні схожих металів при одній і тій же температурі отримані результати, представлені в табл.1.5.

Таблиця 1.5 – Результати вимірів

Номер зразка	Величина теплопровідності, Вт/м·град, у дослідях			
	1	2	3	4
I	227,4	229,4	228,6	227,8
II	225,8	227,0	226,6	-

Установити, чи значима різниця отриманих результатів при довірчій імовірності 99%.

Розв'язок

Середні арифметичні значення отриманих результатів рівні:

$$\bar{x}_1 = (227,4+229,4+228,6+227,8) / 4 = 228,3 \text{ Вт/м·град};$$

$$\bar{x}_2 = (225,8+229,0+226,6)/3 = 227,1 \text{ Вт/м·град}.$$

Значення дисперсій становлять:

$$\begin{aligned} S_1^2 &= [(227,4-228,3)^2 + (229,4-228,3)^2 + (228,6-228,3)^2 + (227,8-228,3)^2] / \\ &/ (4-1) = [(-0,9)^2 + 1,12 + 0,32 + (-0,5)^2] / 3 = 2,36/3 = 0,787; \end{aligned}$$

$$S_2^2 = [(225,8-227,1)^2 + (229,0-227,1)^2 + (226,6-227,1)^2] / (3-1) = [(-1,3)^2 + 1,92 + (-0,5)^2] / 2 = 5,55/2 = 2,275.$$

Середньоквадратичні відхилення рівні:

$$S_1 = \sqrt{0,787} = 0,887 \text{ Вт/м}\cdot\text{град};$$

$$S_2 = \sqrt{2,275} = 1,666 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}.$$

Стандартні відхилення середнього результату для кожного зразка становлять:

$$S_{\bar{x}_1} = S_1 / \sqrt{n_1} = 0,887 / \sqrt{4} = 4,436 \text{ Вт/м}\cdot\text{град};$$

$$S_{\bar{x}_2} = S_2 / \sqrt{n_2} = 1,666 / \sqrt{3} = 0,962 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}.$$

Середнє значення стандартного відхилення середнього результату становить

$$S_{\bar{x}} = (S_{\bar{x}_1} + S_{\bar{x}_2}) / 2 = (4,436 + 0,962) / 2 = 2,699 \approx 2,7 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}.$$

Визначимо число ступенів волі:

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 4 + 3 - 2 = 5.$$

По довідковій табл.1.1 при довірчій імовірності $P = 0,99$ і числі ступенів волі $f = 5$ визначимо величину коефіцієнта розподілу Стьюдента:

$$t_{pf} = 4,03.$$

Тепер перевіримо, чи виконується умова (1.10):

$$x_1 - x_2 = \pm S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f} \cdot \sqrt{(n_1 + n_2) / (n_1 \cdot n_2)}.$$

Ліва частина рівна

$$x_1 - x_2 = 228,3 - 227,1 = 1,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}.$$

Права частина становить

$$\pm 4,03 \cdot 2,7 \cdot \sqrt{(4+3) / (4 \cdot 3)} = \pm 8,3 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}.$$

Оскільки величина 1,2 укладається в діапазон $\pm 8,3$, то робимо висновок, що різниця в отриманих значеннях теплопровідності зразків металів незначима, у результаті чого з довірчою ймовірністю 99% можна припускати, що зразки виготовлені з того самого металу.

Завдання 11

У чотирьох зразках легованої сталі, що містять різну кількість хрому, визначене його процентний вміст і отримані результати представлені в табл. 1.6.

Установити залежність точності вимірів кількості хрому від його змісту в сталі.

Таблиця 1.6 – Результати контролю

Номер зразка	Вміст хрому, %, у дослідях		
	1	2	3
1	0,15	0,16	0,14
2	0,47	0,49	0,48
3	1,25	1,27	1,26
4	2,40	2,38	2,42

Розв'язок

Середні арифметичні значення змісту хрому в кожному зразку рівні:

$$\bar{x}_1 = (0,15+0,16+0,14) / 3 = 0,15 \%;$$

$$\bar{x}_2 = (0,47+0,49+0,48) / 3 = 0,48 \%;$$

$$\bar{x}_3 = (1,25+1,27+1,26) / 3 = 1,26 \%;$$

$$\bar{x}_4 = (2,40+2,38+2,42) / 3 = 2,40 \%.$$

Стандартні відхилення в кожному випадку становлять:

$$S_1 = \sqrt{[(0,15 - 0,15)^2 + (0,16 - 0,15)^2 + (0,14 - 0,15)^2] / (3 - 1)} = 0,01 \%;$$

$$S_2 = \sqrt{[(0,47 - 0,48)^2 + (0,49 - 0,48)^2 + (0,48 - 0,48)^2] / (3 - 1)} = 0,01 \%;$$

$$S_3 = \sqrt{[(1,25 - 1,26)^2 + (1,27 - 1,26)^2 + (1,26 - 1,26)^2] / (3 - 1)} = 0,01 \%;$$

$$S_4 = \sqrt{[(2,40 - 2,40)^2 + (2,38 - 2,40)^2 + (2,42 - 2,40)^2] / (3 - 1)} = 0,02 \% .$$

Коефіцієнт варіації для кожного зразка розрахуємо по формулі

$$V_i = (S_i / \bar{x}_i) 100 \% . \quad (1.13)$$

Їхні величини рівні:

$$V_1 = 0,01/0,15 \cdot 100\% = 6,7\%;$$

$$V_2 = 0,01/0,48 \cdot 100\% = 2,1\%;$$

$$V_3 = 0,01/1,26 \cdot 100\% = 0,8\%;$$

$$V_4 = 0,01/2,40 \cdot 100\% = 0,8\%.$$

Зміна коефіцієнта варіації показує, що точність використаного методу визначення змісту хрому в сталі залежить від кількості хрому в сталі, причому зі збільшенням змісту хрому аж до 1,26 % точність підвищується.

1.3 Індивідуальні завдання з теми 1

1.3.1 При визначенні щільності 10,5%-ного розчину HCl отримані наступні результати, г/мл: 1,045; 1,058; 1,580; 1,040. Визначити абсолютну помилку першого із цих результатів при довірчих імовірностях 90, 95 і 99%.

1.3.2 При дослідженні хлоридного засолення ґрунту отримані наступні результати вимірів, %: 0,33; 3,30; 0,50; 0,43. З довірчою ймовірністю 90% визначити відносну помилку результату останнього виміру.

1.3.3 В ході контролю забруднення атмосферного повітря диоксидом сірки отримані наступні результати, мг/м³: 0,35; 0,50; 0,45; 0,40. При довірчій імовірності 99% визначити відносну помилку й точність методу аналізу.

1.3.4 В ході контролю забруднення атмосферного повітря сірководнем отримані наступні результати, мг/м³: 0,006; 0,010; 0,020; 0,008. При довірчій імовірності 90% визначити відтворюваність методу аналізу.

1.3.5 В ході контролю забруднення атмосферного повітря аміаком отримані наступні результати, мг/м³: 0,175; 0,215; 1,250. При довірчій імовірності 95% визначити відносну помилку й точність методу аналізу.

1.3.6 В ході контролю забруднення атмосферного повітря оксидом NO отримані наступні результати, мг/м³: 0,35; 0,45; 0,05; 0,25. При довірчій імовірності 90% визначити відносну помилку й точність методу аналізу.

1.3.7 В ході контролю забруднення атмосферного повітря оксидом азоту NO₂ отримані наступні результати, мг/м³: 0,100; 0,110; 0,050; 0,850; 0,060. При довірчій імовірності 99% визначити відносну помилку й точність результату другого виміру.

1.3.8 В ході контролю забруднення атмосферного повітря бензолом отримані наступні результати, мг/м³: 1,40; 0,15; 1,60; 1,80. При довірчій імовірності 90% визначити відносну помилку результату останнього виміру.

1.3.9 В ході контролю забруднення атмосферного повітря парами сірчаної кислоти отримані наступні результати, мг/м³: 0,15; 0,45; 0,35; 0,25; 2,50. При довірчій імовірності 95% визначити відносну помилку й точність методу аналізу.

1.3.10 В ході контролю забруднення атмосферного повітря сажею отримані наступні результати, мг/м³: 0,08; 0,11; 0,10; 0,02. При довірчій імовірності 90% визначити відносну помилку результату другого виміру.

1.3.11 В ході контролю забруднення атмосферного повітря фенолом отримані наступні результати, мг/м³: 0,015; 0,007; 0,700; 0,014. При довірчій імовірності 95% визначити точність результату останнього виміру.

1.3.12 В ході контролю забруднення атмосферного повітря формальдегідом отримані наступні результати, мг/м³: 0,040; 0,055; 0,031. При довірчій імовірності 95% визначити точність методу аналізу.

1.3.13 В ході контролю забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю отримані наступні результати, мг/м³: 5,80; 5,15; 4,25; 0,58. При довірчій імовірності 99% визначити точність результату другого виміру.

1.3.14 В ході контролю забруднення атмосферного повітря парами свинцю отримані наступні результати, мг/м³: 0,0008; 0,0012; 0,0020. При довірчій імовірності 90% визначити відносну помилку результату другого виміру.

1.3.15 В ході контролю забруднення атмосферного повітря метанолом отримані наступні результати, мг/м³: 0,92; 9,20; 1,07; 1,03. При довірчій імовірності 0,95 % визначити відносну помилку результату останнього виміру.

1.3.16 В ході контролю забруднення атмосферного повітря ацетоном отримані наступні результати, мг/м³: 0,32; 0,30; 3,80; 0,40. При довірчій імовірності 99% визначити точність результату першого виміру.

1.3.17 В ході контролю забруднення атмосферного повітря нафталіном отримані наступні результати, мг/м³: 0,0028; 0,0032; 0,0033. Визначити відносну помилку результату другого виміру.

1.3.18 В ході контролю забруднення атмосферного повітря бенз(а)пиреном отримані наступні результати, мг/м³: 0,075; 0,125; 1,250; 0,120. При довірчій імовірності 95% визначити точність результату останнього виміру.

1.3.19 В ході контролю забруднення атмосферного повітря бензином отримані наступні результати, мг/м³: 4,2; 4,8; 5,6; 45,4; 5,4. При довірчій імовірності 95% визначити точність методу аналізу.

1.3.20 В ході контролю складу річкової води отримані наступні значення змісту іонів Ca²⁺, мг/кг води: 12,7; 13,4; 13,7; 11,9; 7,8. При довірчій імовірності 95% визначити точність результату першого виміру.

1.3.21 В ході контролю складу річкової води отримані наступні значення змісту іонів SO₄²⁻, мг/кг води: 1,2; 11,2; 12,4; 12,1. При довірчій імовірності 90% визначити відносну помилку результату останнього виміру.

1.3.22 В ході контролю складу річкової води отримані наступні значення змісту іонів Cl⁻, мг/кг води: 6,5; 5,9; 3,8. При довірчій імовірності 90% визначити точність першого виміру.

1.3.23 В ході контролю складу річкової води отримані наступні значення змісту Na⁺, мг/кг води: 6,0; 5,2; 6,7; 0,6; 6,1. При довірчій імовірності 90% визначити точність методу аналізу.

1.3.24 В ході контролю складу річкової води отримані наступні значення змісту Mg²⁺, мг/кг води: 2,9; 3,7; 37,0; 3,3. При довірчій імовірності 99% визначити точність методу аналізу.

1.3.25 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту аміаку, мг/л: 1,8; 2,1; 3,8; 0,9. При довірчій імовірності 90% визначити точність методу аналізу.

1.3.26 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту кадмію, мг/л: 0,0008; 0,0011; 0,0041; 0,0007; 0,0014. При довірчій імовірності 95% визначити точність методу аналізу.

1.3.27 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту кобальту, мг/л: 0,12; 1,20; 0,07; 0,09. При довірчій імовірності 99% визначити точність результату останнього виміру.

1.3.28 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту міді, мг/л: 0,85; 1,15; 0,25; 0,75; 0,95. При довірчій імовірності 90% визначити точність методу аналізу.

1.3.29 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту нікелю, мг/л: 0,12; 0,05; 0,10. При довірчій імовірності 95% визначити точність результату останнього виміру.

1.3.30 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту толуолу, мг/л: 0,03; 0,49; 0,52; 0,32. При довірчій імовірності 99% визначити точність результату другого виміру.

1.3.31 При визначенні змісту титансодержащего з'єднання в руді отримані наступні значення, % мас.: 2,10; 20,06; 21,20; 23,40; 20,90. Розрахувати дисперсію й довірчий інтервал при довірчій імовірності 90%. Оцінити наявність систематичної погрішності, якщо дійсний зміст титансодержащего з'єднання в руді рівно 21,00%.

1.3.32 В серії паралельних вимірів концентрації кальцію в речовині отримані наступні результати, % мас.: 40,45; 41,70; 40,92; 42,85; 40,25; 41,30; 40,15. Розрахувати дисперсію й довірчий інтервал при довірчій імовірності 99% і оцінити наявність систематичної погрішності, якщо дійсне значення концентрації кальцію в речовині рівно 40,00%.

1.3.33 При аналізі складу речовини виявлена наступна кількість заліза в ньому, % мас.: 52,5; 58,7; 56,2; 50,1; 54,7; 57,2; 58,5. Розрахувати дисперсію й довірчий інтервал при довірчій імовірності 90% і оцінити наявність систематичної помилки, якщо відомо, що дійсний зміст заліза в речовині становить 50,0%.

1.3.34 При визначенні змісту металу в речовині використовували два методи. Методом А отримані наступні результати, % мас.: 2,95; 2,85; 3,10; 3,05; 2,90, а методом В – такі: 2,90; 3,40; 3,65; 2,75; 2,60. Розрахувати дисперсію для кожного методу й оцінити, який з них точніше.

1.3.35 Методом титрування отримані наступні значення нормальної концентрації кислоти, экв/л: 2,52; 2,38; 2,45; 2,60; 2,42. Визначити довірчий інтервал при довірчій імовірності 95%.

1.3.36 При експериментальнім визначенні концентрації солі в розчині отримані наступні результати, %: 27,8; 25,6; 28,2; 26,6; 29,0; 28,5; 27,0. З довірчою ймовірністю 99% визначити довірчий інтервал.

1.3.37 В трьох пробах річкової води визначена її постійна твердість і отримані результати, представлені в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Жорсткість води, мекв/л

Номер проби води	Тимчасова жорсткість, мекв/л, у вимірах			
	1	2	3	4
1	0,3	0,2	0,3	0,4
2	7,4	7,0	7,2	7,6
3	16,0	16,2	16,8	16,2

Установити, чи залежить точність контролю від величини жорсткості води.

1.3.38 В п'яти пробах мінералу визначений зміст кремнію й отриманий результати, представлені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Результати аналізу мінералу

Номер проби мінералу	Вміст кремнію, %, у дослідках			
	1	2	3	4
1	42,4	42,1	42,6	42,9
2	55,0	55,6	55,4	55,2
3	67,7	67,2	70,2	68,5
4	79,5	79,2	79,8	79,1
5	92,0	94,0	93,0	95,0

Установити, чи залежить точність методу аналізу від змісту кремнію.

1.3.39 При дослідженні концентрації луги в розчині оттитровані чотири розчини різної концентрації. Результати представлені в табл. 1.9.

Таблиця 1.9 – Результати аналізу розчинів

Номер проби розчину	Концентрація лугу, моль/л, у дослідках			
	1	2	3	4
1	0,52	0,47	0,50	0,53
2	2,12	2,02	2,06	2,08
3	5,14	5,26	6,08	5,12
4	10,04	10,76	9,20	10,20

Установити, чи залежить точність методу аналізу від концентрації лужного розчину.

1.3.40 Тим самим методом визначили мольну частку срібла у двох зразках золото-срібного сплаву й одержали результати, представлені в табл. 1.10.

Таблиця 1.10 – Результати контролю змісту срібла

Номер проби сплаву	Вміст срібла, масова частка, у дослідках				
	1	2	3	4	5
1	0,1224	0,1198	0,1305	0,1268	0,1285
2	0,1236	0,1205	0,1289	0,1254	0,7254

З довірчою ймовірністю 99% оцінити, чи є обидві проби тим самим сплавом.

1.3.41 При дослідженні змісту етилового спирту у двох колбах з водно-спиртовим розчином одержали результати, представлені в табл. 1.11.

Таблиця 1.11 – Результати вимірів змісту спирту

Номер колби	Концентрація спирту в розчині, %, у дослідгах				
	1	2	3	4	5
1	54,7	53,9	54,1	14,2	55,3
2	55,8	53,5	55,6	54,1	56,0

З довірчою ймовірністю 90% оцінити, чи є розчин в обох колбах тією самою речовиною.

1.3.42 В ході контролю ПДК шкідливих речовин у воді господарсько-побутового призначення отримані наступні значення змісту фенолу, мг/л: 0,0008; 0,0011; 0,0007; 0,0110; 0,0010. Розрахувати дисперсію й довірчий інтервал при довірчій ймовірності 95% і оцінити наявність систематичної помилки, якщо дійсне значення змісту фенолу у воді становить 0,0011.

1.3.43 В ході контролю змісту цинку у двох ємностях з водою господарсько-питного призначення отримані результати, представлені в табл.1.12.

Таблиця 1.12 – Результати контролю якості води

Позначення ємності	Вміст цинку, мг/л, у дослідгах					
	1	2	3	4	5	6
А	0,085	0,090	0,008	0,086	0,083	0,081
В	0,080	0,075	0,071	0,073	0,074	0,077

Установити, чи значима різниця отриманих результатів при довірчій ймовірності 95%.

1.3.44 Хлоридне засолення ґрунту контролювали двома різними методами – А і В. Отримані результати представлені в табл. 1.13.

Таблиця 1.13 – Результати контролю засолення ґрунту

Метод контролю	Ступінь засолення ґрунту, %, у дослідгах				
	1	2	3	4	5
А	0,44	0,48	0,42	1,42	0,46
В	0,37	0,33	0,32	0,34	0,34

З довірчою ймовірністю 95% визначити, чи є систематична помилка у вимірах і у випадку її наявності оцінити її величину.

1.3.45 – 1.3.62 Визначити довірчий інтервал результатів вимірів, викладених у табл.1.14.

Таблиця 1.14 – Вихідні дані для номерів завдань

Номер завдання	1.3.45	1.3.46	1.3.47	1.3.48	1.3.49	1.3.50
Вихідні дані	1.3.3	1.3.4	1.3.5	1.3.6	1.3.7	1.3.8
Номер завдання	1.3.51	1.3.52	1.3.53	1.3.54	1.3.55	1.3.56
Вихідні дані	1.3.9	1.3.10	1.3.11	1.3.12	1.3.13	1.3.14
Номер завдання	1.3.57	1.3.58	1.3.59	1.3.60	1.3.61	1.3.61
Вихідні дані	1.3.15	1.3.16	1.3.17	1.3.18	1.3.19	1.3.20

Таблиця 1.15 – Варіанти завдань по темі 1

Варіант	Номера завдань			Варіант	Номера завдань		
	1	1.3.1;	1.3.31;		1.3.45;	14	1.3.14;
2	1.3.2;	1.3.32;	1.3.46;	15	1.3.15;	1.3.31;	1.3.59;
3	1.3.3;	1.3.33;	1.3.47;	16	1.3.16;	1.3.32;	1.3.60;
4	1.3.4;	1.3.34;	1.3.48;	17	1.3.17;	1.3.33;	1.3.61;
5	1.3.5;	1.3.35;	1.3.49;	18	1.3.18;	1.3.34;	1.3.45;
6	1.3.6;	1.3.36;	1.3.50;	19	1.3.19;	1.3.35;	1.3.46;
7	1.3.7;	1.3.37;	1.3.51;	20	1.3.20;	1.3.36;	1.3.47;
8	1.3.8;	1.3.38;	1.3.52;	21	1.3.21;	1.3.37;	1.3.48;
9	1.3.9;	1.3.39;	1.3.53;	22	1.3.22;	1.3.38;	1.3.49;
10	1.3.10;	1.3.40;	1.3.54;	23	1.3.23;	1.3.39;	1.3.50;
11	1.3.11;	1.3.41;	1.3.55;	24	1.3.24;	1.3.40;	1.3.51;
12	1.3.12;	1.3.42;	1.3.56;	25	1.3.25;	1.3.41;	1.3.52;
13	1.3.13;	1.3.43;	1.3.57;	26	1.3.26;	1.3.42;	1.3.53;

ТЕМА 2. ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ РОЗРАХУНКИ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

2.1 Загальні відомості

Головною особливістю розчину електроліту у воді є різке підвищення електропровідності системи в порівнянні з вихідною водою. Це відбувається через розпад молекул електроліту на позитивно й негативно заряджені частки – катіони й аніони. Такий процес називається *електролітичною дисоціацією*.

Якщо молекула електроліту складається з m катіонів А і n катіонів В, то процес електролітичної дисоціації в загальному виді представляється рівнянням:



Для дуже розведених розчинів слабких електролітів константу дисоціації можна виразити через молярні концентрації іонів і молекул електроліту:

$$K_d = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}, \quad (2.2)$$

де $[A_m B_n]$ – концентрація недиссоциированных молекул, моль/л;

$[A^{n+}]$ и $[B^{m-}]$ – концентрації катіонів і аніонів, моль/л.

Якщо ж концентрація електроліту в розчині досить висока, то використовують так звану *термодинамічну константу дисоціації*

$$K_d = \frac{a_{A^{n+}} \cdot a_{B^{m-}}}{a_{A_m B_n}}, \quad (2.3)$$

де $a_{A^{n+}}$, $a_{B^{m-}}$ і $a_{A_m B_n}$ – *активності* катіона, аніона й недиссоциированных молекул електроліту в розчині, моль/л.

При цьому активність дорівнює добутку молярної концентрації C іона або молекули на *коефіцієнт активності* f :

$$a = f \cdot C, \text{ моль/л.} \quad (2.4)$$

Коефіцієнт активності f залежить від величини заряду іона Z_i і від *іонної сили розчину* I , яка рівна

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2, \text{ моль/л.} \quad (2.5)$$

Якщо $0,001 < I \leq 0,005$, то f можна розрахувати по формулі

$$\lg f = -0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}. \quad (2.6)$$

Якщо $0,1 > I > 0,005$, то f можна розраховувати по формулі Дебая - Хюккеля:

$$\lg f = -0,509 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (2.7)$$

Якщо ж $I > 0,1$, то потрібно скористатися формулою Девіс:

$$\lg f = -0,509 \cdot z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right). \quad (2.8)$$

Наближені значення f можна визначити по табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Значення коефіцієнтів активності іонів

Іонна сила I розчину, моль/л	Заряд іона		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73
0,002	0,97	0,74	0,66
0,005	0,95	0,66	0,55
0,010	0,92	0,60	0,47
0,020	0,90	0,53	0,37
0,050	0,84	0,50	0,21
0,100	0,81	0,44	0,16
0,200	0,80	0,41	0,14
0,300	0,81	0,42	0,14
0,400	0,82	0,45	0,17
0,500	0,84	0,50	0,21

При $I < 0,001$ коефіцієнти активності іонів можна вважати рівними одиниці, тобто активність іона стає рівною його молярної концентрації.

Якщо слабким електролітом є кислота, то її константа дисоціації зв'язана зі ступенем дисоціації α і молярною концентрацією кислоти C у розчині співвідношенням, названим *законом розведення Оствальда*:

$$K_{\delta} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (2.9)$$

Для дуже слабких кислот, у яких $\alpha \ll 0,1$, величиною знаменника в рівнянні (2.9) можна зневажити, вважаючи, що

$$K_{\delta} \approx C \cdot \alpha^2,$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\delta}}{C}}. \quad (2.10)$$

При дисоціації слабкої кислоти концентрацію іонів водню в розчині можна розрахувати по формулі

$$[H^+] = \alpha \cdot C, \text{ моль/л}, \quad (2.11)$$

або

$$[H^+] = \sqrt{K_{\delta} \cdot C}, \text{ моль/л}. \quad (2.12)$$

Якщо ж слабким електролітом є основа, то концентрацію іонів OH^- у расворе розраховують по формулах:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C, \text{ моль/л}, \quad (2.13)$$

або

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\delta} \cdot C}, \text{ моль/л}. \quad (2.14)$$

Розчини, у яких концентрація іонів H^+ і OH^- однакова, називаються *нейтральними*. При 25 °С концентрація кожного із цих іонів у нейтральному розчині становить 10^{-7} моль/л. При інших температурах їх величина визначається вираженням

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-], \quad (2.15)$$

де K_W – іонний добуток води, що залежить від її температури (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Значення іонного добутка води K_W при різних температурах t

$t, ^\circ\text{C}$	$K_W \cdot 10^{-14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_W \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_W \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_W \cdot 10^{14}$
0	0,11	21	0,76	30	1,48	39	2,75
5	0,17	22	0,81	31	1,58	40	2,95
10	0,30	23	0,87	32	1,70	50	5,50
15	0,46	24	0,93	33	1,82	60	9,55
16	0,50	25	1,00	34	1,95	70	15,80
17	0,55	26	1,10	35	2,09	80	25,10
18	0,60	27	1,71	36	2,24	90	38,00
19	0,65	28	1,29	37	2,40	100	55,00
20	0,69	29	1,38	38	2,57	-	-

Оскільки в нейтральному розчині $[H^+] = [OH^-]$, те, виходячи з відношення (2.15), концентрація кожного із цих іонів при будь-якій температурі рівна

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W}, \text{ моль/л.} \quad (2.16)$$

Наприклад, іонний добуток води для нейтрального розчину при 40°C , згідно табл. 2.2, становить $K_W = 2,95 \cdot 10^{-14}$. Тому концентрації іонів H^+ і OH^- в такому розчині складуть

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{2,95 \cdot 10^{-14}} = 1,72 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При будь-якій відхиленні від нейтральності, коли концентрації іонів H^+ і OH^- в рідині за якимись причинами виявляються не рівними один одному, розчин стає *кислотним* ($[H^+] > [OH^-]$) або *лужним* ($[OH^-] > [H^+]$).

Характеристикою кислотно-лужних властивостей розчину є *водневий показник рН*. Для слабкоконцентрованих розчинів це – негативний десятковий логарифм концентрації іонів H^+ , тобто

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (2.17)$$

З формули (2.17) випливає, що

$$[H^+] = 10^{-pH}. \quad (2.18)$$

Іноді зручніше використовувати *гідроксильний показник pOH* , який рівний

$$pOH = -\lg [OH^-], \quad (2.19)$$

звідки

$$[OH^-] = 10^{-pOH}. \quad (2.20)$$

При цьому для того самого розчину при однаковій температурі

$$pH + pOH = -\lg K_W. \quad (2.21)$$

При стандартній температурі розчину, рівної 25 °С, ця сума становить

$$pH + pOH = 14. \quad (2.22)$$

Для більш концентрованих розчинів, у яких $I > 0,001$ моль/л, слід ураховувати не концентрацію, а активність відповідних іонів. У цих випадках використовують показники активності:

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} \quad (2.23)$$

та

$$p a_{OH^-} = -\lg a_{OH^-}. \quad (2.24)$$

При температурі розчину 25 °С замість формули (2.22) використовують співвідношення

$$p a_{H^+} + p a_{OH^-} = 14. \quad (2.25)$$

Більшість електролітів порівняно добре розчиняється у воді. Однак існують деякі солі й основи, а також, але в набагато меншій кількості, кислоти, які навіть при дуже низькому змісті у воді утворюють осад. Проте якась, найчастіше мізерно мала їхня частка, розчиняється в рідині й аналогічно будь-яким іншим електролітам диссоціює на іони по рівнянню (2.1).

Характеристикою такого роду електролітів є *добуток розчинності ДР*, що є добутком константи дисоціації K_∂ на молярну концентрацію недиссоційованих молекул $[A_m B_n]$ (див. формулу 2.2), тобто

$$K_\partial \cdot [A_m B_n] = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

або

$$DP = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n. \quad (2.26)$$

Чисельні значення DP для деяких малорозчинних електролітів при температурі 25 °С наведені в табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Значення добутоків розчинності DP деяких малорозчинних електролітів при 25 °С

Речовина	DP	Речовина	DP	Речовина	DP
1	2	3	4	5	6
Ag ₃ ASO ₃	4,5·10 ⁻¹⁹	Ca(IO ₃) ₂	1,9·10 ⁻⁶	Hg ₂ I ₂	5,4 10 ⁻²⁹
Ag ₃ ASO ₄	1,0·10 ⁻²²	CaMoO ₄	3,2·10 ⁻⁹	Hg ₂ S	1,4 10 ⁻⁴⁵
AgBr	5,0·10 ⁻¹³	Ca(OH) ₂	6,3·10 ⁻⁶	Hg ₂ SO ₄	6,2 10 ⁻⁷
AgBro ₃	5,8·10 ⁻⁵	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻²⁵	Hg ₂ Se	1,9 10 ⁻⁵³
AgCN	7,0·10 ⁻¹⁵	CaSO ₃	3,2·10 ⁻⁷	In(OH) ₃	1,3 10 ⁻³⁷
Ag ₂ CO ₃	8,7·10 ⁻¹²	CaSO ₄	3,7·10 ⁻⁵	In ₂ S ₃	9,1 10 ⁻⁸⁴
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	CaWO ₄	1,6·10 ⁻⁹	In ₂ Se ₃	5,6 10 ⁻⁹²
Ag ₂ CrO ₄	1,2·10 ⁻¹²	Cd(CN) ₂	1,0·10 ⁻⁸	Ir(OH) ₄	1,6 10 ⁻⁷²
AgI	2,3·10 ⁻¹⁶	CdCO ₃	2,5·10 ⁻¹⁴	IrS ₂	1,0 10 ⁻⁷⁵
AgIO ₃	3,2·10 ⁻⁸	Cd(OH) ₂	4,3·10 ⁻¹⁵	La(OH) ₃	3,6 10 ⁻²³
AgNCS	1,6·10 ⁻¹²	CdS	6,5·10 ⁻²⁸	La ₂ (SO ₄) ₃	3,0 10 ⁻⁵
AgNO ₂	2,0·10 ⁻⁸	CdSe	1,1·10 ⁻³³	Li ₂ CO ₃	1,9 10 ⁻³
Ag ₃ PO ₄	1,8·10 ⁻¹⁸	CdTe	8,7·10 ⁻³⁵	Li ₃ PO ₄	3,2 10 ⁻⁹
Ag ₂ S	7,2·10 ⁻⁵⁰	Co ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻²⁹	MgCO ₃	7,0 10 ⁻⁶
Ag ₂ SO ₃	1,5·10 ⁻¹⁴	CoCO ₃	1,5·10 ⁻¹⁰	MgF ₂	6,4 10 ⁻⁹
Ag ₂ SO ₄	1,2·10 ⁻⁵	Co(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁵	Mg(OH) ₂	6,8 10 ⁻¹²
Ag ₂ S	2,5·10 ⁻⁵⁹	CoS	1,8·10 ⁻²⁰	Mg ₃ (PO ₄) ₂	3,9 10 ⁻²⁶
Ag ₂ Te	4,7·10 ⁻⁵²	Cr(OH) ₃	1,1·10 ⁻³⁰	MgSO ₃	3,0 10 ⁻³
Al(OH) ₃	5,7·10 ⁻³²	CsMnO ₄	9,1·10 ⁻⁵	MnCO ₃	4,9 10 ⁻¹¹
AlPO ₄	1,7·10 ⁻¹⁹	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻³⁶	Mn(OH) ₂	2,3 10 ⁻¹³
AuBr	5,0·10 ⁻¹⁷	CuBr	6,6·10 ⁻⁹	MnS	1,1 10 ⁻¹³
AuCl	1,8·10 ⁻¹²	CuCN	3,2·10 ⁻²⁰	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	3,1 10 ⁻²⁶
AuI	1,6·10 ⁻²³	CuCO ₃	2,9·10 ⁻⁸	Ni(CN) ₂	3,0 10 ⁻²³
AuI ₃	1,0·10 ⁻⁴⁶	CuCl	2,2·10 ⁻⁷	NiCO ₃	1,3 10 ⁻⁷
Ba(BrO ₃) ₂	3,3·10 ⁻⁵	CuI	1,1·10 ⁻¹²	Ni(OH) ₂	1,6 10 ⁻¹⁴
BaCO ₃	4,9·10 ⁻⁹	CuCNS	4,8·10 ⁻¹⁵	NiS	9,3 10 ⁻²²
BaF ₂	1,7·10 ⁻⁶	Cu(OH) ₂	5,6·10 ⁻²⁰	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,0 10 ⁻³⁶
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	CuS	1,4·10 ⁻³⁶	PbCO ₃	3,6 10 ⁻¹⁴
BaSO ₃	8,0·10 ⁻⁷	Cu ₂ S	2,3·10 ⁻⁴⁸	PbCl ₂	1,7 10 ⁻⁵
BaSO ₄	1,8·10 ⁻¹⁰	Cu ₂ Se	1,1·10 ⁻⁵¹	PbCrO ₄	2,8 10 ⁻¹³

Продовження табл. 2.3

1	2	3	4	5	6
Be(OH) ₂	8,0·10 ⁻²²	FeAsO ₄	5,8·10 ⁻²¹	PbF ₂	2,7 10 ⁻⁸
BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	FeCO ₃	2,9·10 ⁻¹¹	PbI ₂	8,7 10 ⁻⁹
Bi(OH) ₃	3,0·10 ⁻³⁶	Fe(OH) ₂	7,9·10 ⁻¹⁶	PbMoO ₄	8,5 10 ⁻¹⁶
Bi ₂ S ₃	6,8·10 ⁻¹⁰⁵	FePO ₄	1,1·10 ⁻²⁶	Pb(NO ₂) ₂	2,6 10 ⁻⁹
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6,8·10 ⁻¹⁹	FeS	3,4·10 ⁻¹⁷	Pb(NCS) ₂	2,0 10 ⁻⁵
CaCO ₃	4,4·10 ⁻⁹	Ga(OH) ₃	4,1·10 ⁻³⁶	Pb(OH) ₂	5,5 10 ⁻¹⁶
CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	GaPO ₄	3,8·10 ⁻²¹	PbS	8,7 10 ⁻²⁹
CaHPO ₄	2,2·10 ⁻⁷	Hg ₂ Br ₂	7,9·10 ⁻²³	PbSO ₄	1,7 10 ⁻⁸
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³	Hg ₂ Cl ₂	1,5·10 ⁻¹⁸	PbSe	6,5 10 ⁻³⁷
PbTe ₄	4,1·10 ⁻³⁹	SnSe	1,2·10 ⁻³⁴	TlI	6,6 10 ⁻⁸
PbWO ₄	4,5·10 ⁻¹²	SnTe	3,6·10 ⁻³⁷	Tl ₂ S	1,0 10 ⁻²⁴
Pd(OH) ₂	1,0·10 ⁻²⁴	SrCO ₃	5,3·10 ⁻¹⁰	Tl ₂ SO ₄	1,5 10 ⁻⁴
Pt(OH) ₂	1,0·10 ⁻²⁵	SrCrO ₄	2,7·10 ⁻⁵	Tl ₂ Se	2,4 10 ⁻²²
PtS	1,2·10 ⁻⁶¹	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹	Y(OH) ₃	3,2 10 ⁻²³
Rh(OH) ₃	2,0·10 ⁻⁴⁸	Sr(OH) ₂	3,2·10 ⁻⁴	Zn(CN) ₂	2,6 10 ⁻¹³
Ru(OH) ₃	1,0·10 ⁻³⁸	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³¹	ZnCO ₃	5,3 10 ⁻¹¹
Sb ₂ S ₃	2,2·10 ⁻⁹⁰	SrSO ₄	2,1·10 ⁻⁷	Zn(OH) ₂	3,0 10 ⁻¹⁶
Sc(OH) ₃	8,7·10 ⁻²⁷	TlBr	4,3·10 ⁻⁶	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1 10 ⁻³³
SnI ₂	8,3·10 ⁻⁶	Tl ₂ CO ₃	4,0·10 ⁻³	ZnS	7,9 10 ⁻²⁴
Sc(OH) ₂	5,5·10 ⁻²⁷	TlCl	1,9·10 ⁻⁴	ZnSe	4,7 10 ⁻²⁷
SnS	3,0·10 ⁻²⁸	Tl ₂ CrOO ₄	1,0·10 ⁻¹²	ZnTe	7,0 10 ⁻²⁶

Якщо в результаті розрахунків виявиться, що

$$\left[A^{n+} \right]^m \cdot \left[B^{m-} \right]^n < ДР \quad (2.27)$$

або

$$a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n < ДР, \quad (2.28)$$

тj в розчині осаду немає. Такий розчин називається *ненасиченим*.

У випадку, коли

$$\left[A^{n+} \right]^m \cdot \left[B^{m-} \right]^n = ДР \quad (2.29)$$

або

$$a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = ДР, \quad (2.30)$$

розчин є *насиченим*. Будь-яке додавання електроліту, що розчиняється, у такий розчин приводить до появи осаду.

Якщо ж

$$\left[A^{n+} \right]^m \cdot \left[B^{m-} \right]^n > ДР \quad (2.31)$$

або

$$a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n > ДР, \quad (2.32)$$

тj осад є. Такий розчин називається *перенасиченим*.

Розчинність у моль/л малорозчинного електроліту типу $A_m B_n$ розраховують по формулі

$$S = \frac{\sqrt[m+n]{\ddot{D}}}{\sqrt[(f_a \cdot m)^m \cdot (f_b \cdot n)^n]}. \quad (2.33)$$

Для визначення розчинності S' в г/л виконують перерахування, використовуючи співвідношення

$$S' = S \cdot M, \quad (2.34)$$

де M – молярна маса електроліту, що розчиняється.

У малорозчинного електроліту при $ДР < 10^{-8}$ в насиченому розчині концентрації іонів дуже малі, внаслідок чого коефіцієнти активності f_a і f_b близькі по величині до одиниці. Для таких електролітів можна використовувати спрощену формулу розрахунків розчинності, що випливає з (2.33) при $f_a = f_b \approx 1$:

$$S = \frac{\sqrt[m+n]{ДР}}{\sqrt[m \cdot n]}. \quad (2.35)$$

Таке приймання неприпустиме, якщо в розчині, крім малорозчинного, присутні ще й сильні електроліти в досить високих концентраціях, що підвищують іонну силу розчину й внаслідок чого, що різко змінюють величину коефіцієнтів активності іонів A^{n+} і B^{m-} .

Подібні приймання перетворюють ненасичений розчин у насичений і навіть пересичений, тобто сприяють осадженню частини розчиненого електроліту. Осадження можна вважати практично повним, якщо в розчині, що залишився, частина іонів, що осаджуються, настільки мала, що не заважає подальшому поділу або виявленню інших іонів при хімічному аналізі.

Повнота осадження яких-небудь іонів залежить від декількох факторів.

Так, осадження буде тем повніше, чим менш розчинна та хімічна сполука, у вигляді якого осаджується даний іон. Наприклад, іони Pb^{2+} можна осадити у вигляді $PbCl_2$ ($DP = 1,6 \cdot 10^{-5}$), $PbSO_4$ ($DP = 1,6 \cdot 10^{-8}$) или PbS ($DP = 2,5 \cdot 10^{-27}$). Оскільки серед перелічених солей розчинність PbS найнижча, найбільш повне осадження іонів Pb^{2+} из розчину буде у випадку утворення PbS .

Крім того, при осадженні якого-небудь іона звичайно вживають полуторакратний надлишок осаджуючого реагенту в порівнянні з необхідним по рівнянню реакції. Саме в цьому випадку осадження буде найбільш повним. Занадто ж велика кількість осадителя виявиться, навпаки, негативним через розчинення частини осаду в результаті дії так званого сольового ефекту.

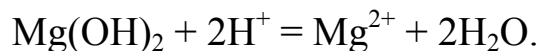
У випадку осадження основ потрібно така концентрація іонів OH^- , яка забезпечує перевищення величини добутку розчинності цієї основи. Наприклад, при необхідності осадження іонів Mg^{2+} і Ba^{2+} з розчину солей $MgCl_2$ і $BaCl_2$ шляхом їхнього перекладу в $Mg(OH)_2$ і $Ba(OH)_2$ величина pH розчину повинна бути тим більше, чим більш розчинна підстава. Величину pH розчину в цьому випадку можна регулювати добавками кислоти, лугу або буферній суміші.

У практиці хімічного аналізу можливі ситуації утвору малорозчинного електроліту в реакціях якого-небудь іона з декількома із присутніх у розчині інших іонів. У таких випадках осадження іонів з них суміші відбувається в тій послідовності, у якій досягаються добутку розчинності малорозчинних з'єднань. Такий порядок утвору опадів називається *дробовим осадженням*. Так, у першу чергу випадає осад найменш розчинного з'єднання. Послідовність осадження іонів залежить також і від їхньої концентрації в розчині. При цьому раніше буде осаджуватися той малорозчинний електроліт, для якого раніше (тобто при меншій концентрації) буде досягатися добуток розчинності.

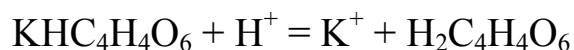
Розчинність малорозчинного електроліту A_mB_n у воді можна підвищити введенням у його розчин яких-небудь сильних електролітів, що не мають однойменних іонів, оскільки це, як відзначено раніше, підвищує іонну силу розчину й зменшує величину коефіцієнтів активності іонів f_a і f_b у формулі (2.33). Таке приймання називається *сольовим ефектом*.

Для того щоб розчинити осад якого-небудь малорозчинного електроліту, необхідно зв'язати один з іонів, що віддаються їм у розчин, таким іоном, який утворює з ним малодиссоциируемое з'єднання (слабкий електроліт) або газоподібну речовину або зв'язує цей іон у міцне комплексне з'єднання.

Так, малорозчинні у воді основи можна розчиняти, зв'язуючи іони, що віддаються ними в розчин, OH^- катіонами H^+ якої-небудь кислоти, наприклад:



Таке приймання ефективне при необхідності розчинення осаду деяких малорозчинних солей слабких кислот, наприклад:



або



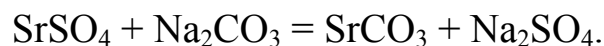
та



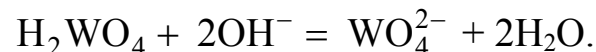
Малорозчинні солі сильних кислот у кислотах не розчиняються, тому що не утворюють слободиссоційованих з'єднань. Для розчинення такого типу солей можна зв'язувати їхні іони міцними комплексами, наприклад:



Відоме також приймання перетворення одного малорозчинного електроліту в інший. Наприклад, у концентрованому розчині карбонату натрію малорозчинний сульфат стронцію (а також барію й кальцію) розчиняється й утворює осад карбонату стронцію:



Малорозчинні у воді кислоти можна розчиняти, зв'язуючи іони H^+ , що віддаються ними в розчин, іонами OH^- якої-небудь лугу, наприклад:



2.2 Приклади розв'язку типових завдань

Завдання 1

Константа дисоціації азотистої кислоти HNO_2 при $25^\circ C$ рівна $4,0 \cdot 10^{-4}$. Рассчитать концентрацию раствора, при которой степень диссоциации кислоты составит 25 %, и определить водородный показатель раствора.

Розв'язок

За законом розведення Оствальда (формула 2.9)

$$K_{\partial} = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha},$$

звідки концентрація розчину рівна

$$C = K_{\partial} \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1-0,25}{0,25^2} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію іонів H^+ у розчині визначимо по формулі (2.12):

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_{\partial} \cdot C} = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4,8 \cdot 10^{-3}} = \\ &= \sqrt{19,2 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{1,92 \cdot 10^{-6}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Водневий показник розчину розрахуємо по формулі (2.17):

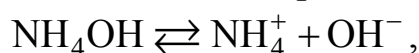
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,4 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,4 = 3 - 0,14 = 2,86.$$

Завдання 2

Константа дисоціації гідроксида амонію NH_4OH при $25^{\circ}C$ рівна $1,77 \cdot 10^{-5}$. Визначити концентрацію всіх іонів і водневий показник розчину, що містить 5,0 г/л NH_4OH .

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації гідроксида амонію має вигляд:



звідки видно, що концентрації іонів NH_4^+ і OH^- в розчині рівні між собою.

Перерахуємо задану концентрацію $C_1 = 5,0$ г/л розчину на його молярну концентрацію C :

$$C = \frac{C_1}{M} = \frac{5,0}{35} = 0,143 \text{ моль/л,}$$

де $M = 35$ г/моль – молярна маса NH_4OH .

Концентрацію іонів OH^- у заданому розчині визначимо по формулі (2.14):

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_{\partial} \cdot C} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,143} = \sqrt{0,253 \cdot 10^{-5}} = \\ &= \sqrt{2,53 \cdot 10^{-6}} = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Тоді $[NH_4^+] = [OH^-] = 1,59 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Гідроксильний показник розрахуємо по формулі (2.19):

$$pOH = -\lg 1,59 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,59 = 3 - 0,20 = 2,80.$$

Водневий показник розчину перерахуємо, виходячи зі співвідношення (2.22):

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,80 = 11,20.$$

Завдання 3

Константа дисоціації хлорноватистої кислоти $HClO$ при $25^\circ C$ рівна $5,0 \cdot 10^{-8}$, а водневий показник її розчину становить 5,2. Обчислити концентрацію розчину й ступінь дисоціації кислоти.

Розв'язок

По формулі (2.18) розрахуємо концентрацію іонів водню в заданому розчині:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Оскільки $HClO$ – слабкий електроліт, те, використовуючи формулу (2.12), визначимо концентрацію розчину:

$$C = \frac{[H^+]^2}{K_d} = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})^2}{5,0 \cdot 10^{-8}} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Використовуючи ж формулу (2.11), визначимо ступінь дисоціації кислоти в розчині:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C} = \frac{6,3 \cdot 10^{-6}}{7,9 \cdot 10^{-4}} = 8,0 \cdot 10^{-2}.$$

Завдання 4

За результатами хімічного аналізу водного розчину солі $AlCl_3$ концентрація іонів Cl^- становить 0,03 моль/л. Оцінити активність усіх іонів у цьому розчині.

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації солі має вигляд



Сіль AlCl_3 є сильним електролітом. Тому, якщо концентрація іонів Cl^- рівна 0,03 моль/л, то концентрація іонів Al^{3+} у розчині в 3 рази нижче й становить

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{1}{3}[\text{Cl}^-] = \frac{1}{3} \cdot 0,03 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Іонну силу розчину розрахуємо по формулі (2.5):

$$I = \frac{1}{2}([\text{Al}^{3+}] \cdot Z_{\text{Al}^{3+}}^2 + [\text{Cl}^-] \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2}(0,09 + 0,03) = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Значення коефіцієнтів активності іонів Al^{3+} і Cl^- визначимо по табл. 2.1. Оскільки в цій таблиці немає значень f для іонної сили 0,06 моль/л, визначимо коефіцієнти $f_{\text{Al}^{3+}}$ й f_{Cl^-} методом інтерполяції.

При $I_1 = 0,05$ моль/л	$f_{\text{Al}^{3+}} = 0,21$	і	$f_{\text{Cl}^-} = 0,84$;
При $I = 0,06$ моль/л	$f_{\text{Al}^{3+}} = ?$	і	$f_{\text{Cl}^-} = ?$;
При $I_2 = 0,10$ моль/л	$f_{\text{Al}^{3+}} = 0,16$	і	$f_{\text{Cl}^-} = 0,81$.

Формула інтерполяції має вигляд:

$$f = \frac{I - I_1}{I_2 - I_1}(f_2 - f_1) + f_1.$$

Тоді

$$f_{\text{Al}^{3+}} = \frac{0,06 - 0,05}{0,10 - 0,05}(0,16 - 0,21) + 0,21 = 0,20;$$

$$f_{\text{Cl}^-} = \frac{0,06 - 0,05}{0,10 - 0,05}(0,81 - 0,84) + 0,84 = 0,834.$$

Тоді активності іонів Al^{3+} і Cl^- у розчині становлять (формула 2.4):

$$a_{\text{Al}^{3+}} = f_{\text{Al}^{3+}} \cdot [\text{Al}^{3+}] = 0,20 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ моль/л;}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = 0,834 \cdot 0,03 = 0,025 \text{ моль/л.}$$

Завдання 5

Константа дисоціації ціановодневої кислоти при деякій температурі дорівнює $7,0 \cdot 10^{-10}$. Як зміниться ступень дисоціації цієї кислоти при розбавленні 0,05М розчину у 5 разів.

Розв'язок

Ступінь дисоціації кислоти в 0,05М розчині розрахуємо по формулі (2.10):

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} = \sqrt{\frac{7,0 \cdot 10^{-10}}{5,0 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

При розведенні вихідного розчину в 5 разів його концентрація стане рівною

$$C_2 = \frac{C_1}{5} = \frac{0,05}{5} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тоді ступінь дисоціації кислоти виявиться рівною

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_d}{C_2}} = \sqrt{\frac{7,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = \sqrt{7,0 \cdot 10^{-8}} = 2,6 \cdot 10^{-4}.$$

Таким чином, ступінь дисоціації кислоти збільшиться в n раз, де

$$n = \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-4}} = 2,24.$$

Завдання 6

У скільки раз збільшиться концентрація іонів H^+ і OH^- при нагріванні чистої води від 25 до 60 °С?

Розв'язок

Відповідно до формули (2.16) і табл. 2.2, концентрації іонів у воді при 25 °С рівні

$$[H^+]_1 = [OH^-]_1 = \sqrt{K_{W1}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

а при 60 °С ці концентрації становлять

$$[H^+]_2 = [OH^-]_2 = \sqrt{K_{w2}} = \sqrt{9,55 \cdot 10^{-14}} = 3,09 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Тоді концентрації іонів H^+ і OH^- у воді при її нагріванні від 25 до 60 °С збільшаться в n раз, де

$$n = \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \frac{[OH^-]_2}{[OH^-]_1} = \frac{3,09 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = 3,09.$$

Завдання 7

Є розчин соляної кислоти, водневий показник якого становить 2,47. До якого обсягу слід розбавити 20 мл цього розчину, щоб одержати розчин з водневим показником 3,80?

Розв'язок

Концентрації іонів H^+ у вихідному й у необхідному розчині визначимо по формулі (2.18):

$$C_1 = [H^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-2,47} = 3,388 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C_2 = [H^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-3,80} = 1,585 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

За правилом розведення

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

звідки обсяг необхідного розчину повинен бути рівним

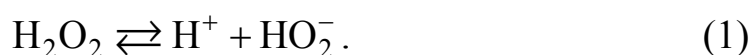
$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{3,388 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{1,585 \cdot 10^{-4}} = 427,5 \text{ мл.}$$

Завдання 8

Константа дисоціації пероксида водню по першому ступеню дорівнює $2,0 \cdot 10^{-12}$. Розрахувати pH 0,1М розчину H_2O_2 .

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації пероксида водню по першому ступеню має вигляд:



Константа дисоціації цього процесу визначається формулою (2.2):

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [HO_2^-]}{[H_2O_2]} \quad (2.2)$$

Прийmemo концентрацію іонів H^+ рівної x . З рівняння (1) дисоціації видно, що концентрація іонів HO_2^- дорівнює концентрації іонів H^+ . Отже, $[H^+] = [HO_2^-] = x$ моль/л. Т.к. H_2O_2 – слабкий електроліт, то концентрація дисоційованих молекул H_2O_2 дуже мала. Тому можна вважати, що $[H_2O_2] \approx 0,1$ моль/л.

Тоді рівняння (2) приймає вид:

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

звідки концентрація іонів H^+ складе

$$x = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-12} \cdot 0,1} = 4,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Відповідно до формули (2.17) водневий показник розчину рівний

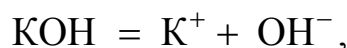
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg x = -\lg 4,48 \cdot 10^{-7} = 7 - \lg 4,48 = 7 - 0,65 = 6,35.$$

Завдання 9

Концентрація КОН у розчині рівна 10^{-5} моль/л. Як зміниться pH розчину при додаванні до 1 л його 0,001 моля КОН?

Розв'язок

Тому що КОН – сильний електроліт, повністю дисоціюючий у воді по рівнянню



то концентрація іонів OH^- у розчині дорівнює концентрації самого розчину, тобто $[OH^-]_1 = 10^{-5}$ моль/л. По формулі (2.19) гідроксильний показник вихідного розчину складе:

$$pOH_1 = -\lg[OH^-]_1 = -\lg 10^{-5} = 5,$$

а водневий показник буде рівним

$$pH_1 = 14 - pOH_1 = 14 - 5 = 9.$$

Після введення у вихідний розчин додаткової кількості КОН концентрація іонів OH^- збільшиться на $[\text{OH}]_2 = 10^{-3}$ моль/л і стане рівною

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_1 + [\text{OH}]_2 = 10^{-5} + 10^{-3} = 0,00001 + 0,00100 = 0,00101 = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тоді гідроксильний показник розчину стане рівним

$$p\text{OH} = -\lg 1,01 \cdot 10^{-3} = 3,$$

а водневий показник виявиться рівним

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 3 = 11.$$

Таким чином, додавання КОН до вихідного розчину підвищить його водневий показник з 9 до 11, тобто на 2 одиниці $p\text{H}$.

Завдання 10

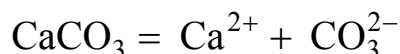
В 5 л насиченого водяного розчину карбонату кальцію втримується 34,5 мг CaCO_3 . Розрахувати добуток розчинності карбонату кальцію.

Розв'язок

Визначимо розчинність CaCO_3 у моль/л:

$$S = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{34,5 \cdot 10^{-3}}{100,09 \cdot 5} = 6,89 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

З рівняння електролітичної дисоціації



випливає, що якщо концентрація розчиненої солі рівна $6,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то й $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 6,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Тоді

$$D\text{P} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,89 \cdot 10^{-5} \cdot 6,89 \cdot 10^{-5} \approx 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Завдання 11

Скільки грамів фосфату стронцію втримується в 3 л його насиченого розчину?

Розв'язок

Для фосфату стронцію $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ як для солі загальної формули A_mB_n значення коефіцієнтів m і n становлять: $m = 3$ і $n = 2$. По довідковій табл. 2.3 добуток розчинності цієї солі рівно $1,0 \cdot 10^{-31}$.

Розчинність фосфату стронцію в моль/л визначимо по формулі (2.35):

$$S = m+n \sqrt[m^m \cdot n^n]{DP} = 3+2 \sqrt[3^3 \cdot 2^2]{1,0 \cdot 10^{-31}} = \sqrt[5]{\frac{10000 \cdot 10^{-35}}{108}} = \\ = \sqrt[5]{92,59 \cdot 10^{-35}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Розчинність цієї солі в г/л визначимо по формулі (2.34):

$$S' = S \cdot M = 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot 453,6 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ г/л,}$$

де $M = 453,6$ г/моль – молярна маса солі.

Маса розчиненої солі в 3 л її насиченого розчину рівна

$$m = S' \cdot V = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Завдання 12

Експериментально виявлене, що при 25°C у 1 л води розчиняється $3,1 \cdot 10^{-2}$ г $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Обчислити добуток розчинності цього з'єднання.

Розв'язок

З урахуванням молярної маси гідроксида магнію, рівної $58,320$ г/моль, його молярна розчинність становить:

$$S = \frac{S'}{M} = \frac{3,1 \cdot 10^{-2}}{58,320} = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Якщо розглядати гідроксид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ як з'єднання загальної формули A_mB_n , то для нього $m = 1$ і $n = 2$. По формулі (2.35)

$$S = m+n \sqrt[m^m \cdot n^n]{DP} = 1+2 \sqrt[1^1 \cdot 2^2]{DP} = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}},$$

звідки

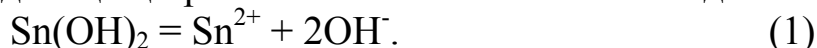
$$DP = 4 \cdot S^3 = 4 \cdot (5,32 \cdot 10^{-4})^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

Завдання 13

Обчислити концентрацію іонів основи $\text{Sn}(\text{OH})_2$ у його насиченому розчині.

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації розчиненого основи має вигляд:



По довідковій табл. 2.3 добуток розчинності $\text{Sn}(\text{OH})_2$ рівно $\text{ДР} = 5,5 \cdot 10^{-27}$.

Розчинність заданої основи розраховуємо по формулі (2.35) з обліком $m = 1$ і $n = 2$:

$$S = m+n \sqrt[m^m \cdot n^n]{\text{ДР}} = 1+2 \sqrt[1^1 \cdot 2^2]{5,5 \cdot 10^{-27}} = \sqrt[3]{1,375 \cdot 10^{-27}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

З рівняння (1) видно, що якщо концентрація розчиненої основи рівна $1,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, то і концентрація іонів Sn^{2+} теж рівна $1,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а концентрація іонів OH^- у 2 рази вище, тобто вона дорівнює $2,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Завдання 14

Дослідним шляхом встановлено, що при 20°C розчинність сульфату кальцію становить $4,3 \cdot 10^{-3}$ г в 100 г води. Визначити добуток розчинності цієї солі при даній температурі з урахуванням активності її іонів.

Розв'язок

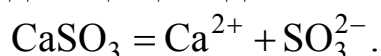
Якщо в 100 г води розчиняється $4,3 \cdot 10^{-3}$ г CaSO_3 , то в 1 л води розчиниться в 10 разів більше, тобто

$$S' = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Перерахуємо цю величину на молярну розчинність. Молярна маса CaSO_3 рівна $M = 120,14$ г/моль. Тоді

$$S = \frac{S'}{M} = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{120,14} = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рівняння електролітичної дисоціації заданої солі має вигляд:



З рівняння видно, що якщо $[\text{CaSO}_3] = 3,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_3^{2-}] = 3,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Іонна сила розчину дорівнює

$$I = \frac{1}{2}([Ca^{2+}] \cdot Z_1^2 + [SO_3^{2-}] \cdot Z_2^2) = \frac{1}{2}(3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2) = \\ = 0,001432 = 1,432 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Оскільки обидва іона двозарядні, їх коефіцієнти активності f рівні по величині й для $0,001 < I < 0,005$ розраховуються по формулі (2.6):

$$\lg f = -0,509 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,509 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{1,432 \cdot 10^{-3}} = -0,0758.$$

Тоді $f = 0,84$.

Добуток розчинності з урахуванням активності іонів складе

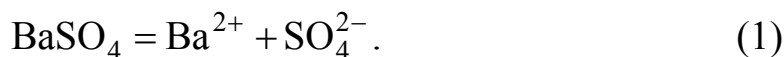
$$DP = [Ca^{2+}] \cdot f \cdot [SO_3^{2-}] \cdot f = 3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 0,84 \cdot 3,58 \cdot 10^{-4} \cdot 0,84 = 9,0 \cdot 10^{-8}.$$

Завдання 15

У скільки раз молярна розчинність сульфату барію в чистій воді перевищує розчинність цієї солі в 0,001М розчині солі K_2SO_4 ?

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації солі $BaSO_4$ у розчині має вигляд:



Для $BaSO_4$ $m = 1$ і $n = 1$, а $DP = 1,8 \cdot 10^{-10}$ (табл.2.3).

Розчинність цієї солі в чистій воді дорівнює:

$$S_{H_2O} = m+n \sqrt{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1^1 \cdot 1^1}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

З рівняння (1) випливає, що при розчиненні $BaSO_4$ у чистій воді концентрація іонів Ba^{2+} буде рівна $[Ba^{2+}]_{H_2O} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ міль/л.

Рівняння дисоціації солі K_2SO_4 має вигляд:



Із цього рівняння видно, що якщо концентрація K_2SO_4 у розчині рівна 0,001 моль/л, то концентрація іонів SO_4^{2-} теж дорівнює цій величині, тобто $[SO_4^{2-}]_p = 0,001$ моль/л. Концентрація ж цих іонів, утворених сіллю $BaSO_4$, знехтувано мала, тому ними можна зневажити.

За умовою насичення розчину сіллю $BaSO_4$

$$DP = [Ba^{2+}]_p \cdot [SO_4^{2-}]_p,$$

звідки в насиченому розчині, що містить сіль K_2SO_4 , концентрація іонів Ba^{2+} буде рівна

$$[Ba^{2+}]_p = \frac{DP}{[SO_4^{2-}]_p} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Отже, розчинність солі $BaSO_4$ у чистій воді в x раз більше, чим в 0,001 М розчині K_2SO_4 , де

$$x = \frac{[Ba^{2+}]_{H_2O}}{[Ba^{2+}]_p} = \frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 74,4.$$

Завдання 16

У скільки раз молярна розчинність сульфату барію в 0,1М розчині солі KCl перевищує розчинність у чистій воді?

Розв'язок

Розчинність $BaSO_4$ у чистій воді розраховано в завданні 15 і становить $S_{H_2O} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для розрахунків розчинності цієї ж солі в заданому розчині KCl використовуємо формулу (2.33), що враховує активність іонів у цьому розчині.

Виходячи з рівняння електролітичної дисоціації хлориду калію



вважаємо, що $[K^+] = [Cl^-] = 0,1$ моль/л.

Зневажаючи концентрацією іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} через їхню малу величину, визначимо іонну силу розчину солі KCl :

$$I = \frac{1}{2}([K^+] \cdot Z_1^2 + [Cl^-] \cdot Z_2^2) = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

За даними табл. 2.1, для двозарядних іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} при $I = 0,1$ моль/л коефіцієнти активності однакові по величині й рівні $f_1 = f_2 = 0,44$.

Тоді по формулі (2.34) розчинність BaSO_4 в 0,1 М розчині KCl з обліком $m = 1$ і $n = 1$ складе

$$S_p = m+n \sqrt{\frac{DP}{(f_1 \cdot m)^m \cdot (f_2 \cdot n)^n}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{(0,44 \cdot 1)^1 \cdot (0,44 \cdot 1)^1}} = 3,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, розчинність солі BaSO_4 в 0,1М розчині KCl виявилася в x раз вище, чим її розчинність у чистій воді, де

$$x = \frac{S_p}{S_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,05 \cdot 10^{-5}}{1,34 \cdot 10^{-5}} = 2,28.$$

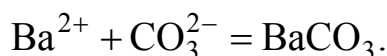
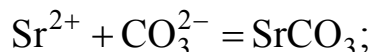
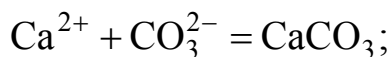
Завдання 17

Концентрації солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ у розчині становлять 0,1, 0,2 і 0,7 моль/л відповідно. Осад якої солі утворюється першим при поступовім введенні солі Na_2CO_3 у цей розчин?

Розв'язок

Концентрації іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} у розчині будуть дорівнюють концентраціям відповідних солей: $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1$ моль/л; $[\text{Sr}^{2+}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Ba}^{2+}] = 0,7$ моль/л.

При введенні Na_2CO_3 в заданий розчин утворюються малорозчинні карбонати по реакціях:



По табл. 2.3 добутки розчинності цих карбонатів становлять:

$$DP_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,4 \cdot 10^{-9};$$

$$DP_{\text{SrCO}_3} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5,3 \cdot 10^{-10};$$

$$DP_{\text{BaCO}_3} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,9 \cdot 10^{-9}.$$

Концентрації іонів CO_3^{2-} перерахованих солей у насичених розчинах будуть рівні:

$$[CO_3^{2-}]_{CaO_3} = \frac{AP_{CaCO_3}}{[Ca^{2+}]} = \frac{4,4 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[CO_3^{2-}]_{SrO_3} = \frac{DP_{SrCO_3}}{[Sr^{2+}]} = \frac{5,3 \cdot 10^{-10}}{0,2} = 2,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$[CO_3^{2-}]_{BaCO_3} = \frac{DP_{BaCO_3}}{[Ba^{2+}]} = \frac{4,9 \cdot 10^{-9}}{0,7} = 7,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

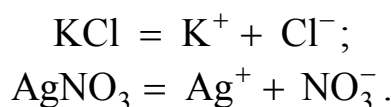
Оскільки концентрація іонів CO_3^{2-} для утвору осаду найнижча в карбонату стронцію, першої буде осаджуватися сіль $SrCO_3$.

Завдання 18

Визначити, чи випаде осад хлориду срібла при змішуванні рівних обсягів 0,004 М розчину KCl і 0,002 М розчину $AgNO_3$.

Розв'язок

Рівняння електролітичної дисоціації хлориду калію й нітрату срібла мають вигляд:



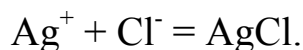
Концентрації іонів Cl^- і Ag^+ у них дорівнюють концентраціям солей KCl і $AgNO_3$, тобто $[Cl^-]_1 = 0,004$ моль/л і $[Ag^+]_1 = 0,002$ моль/л.

Після злиття рівних обсягів цих розчинів загальний обсяг суміші подвоївся, тому концентрації солей і їх іонів поменшалися в 2 рази й стали рівними:

$$[Cl^-]_2 = 0,5 [Cl^-]_1 = 0,5 \cdot 0,004 = 0,002 \text{ моль/л};$$

$$[Ag^+]_2 = 0,5 [Ag^+]_1 = 0,5 \cdot 0,002 = 0,001 \text{ моль/л}.$$

При злитті двох розчинів утворюється малорозчинна сіль у результаті реакції



За даними табл. 2.3, добуток розчинності цієї солі рівно $DP = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Умова утвору осаду визначається співвідношенням (2.32), що для солі $AgCl$ має вигляд:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > DP.$$

Перевіримо це:

$$[Ag^+]_2 \cdot [Cl^-]_2 = 0,001 \cdot 0,002 = 2,0 \cdot 10^{-6}.$$

Оскільки $2,0 \cdot 10^{-6} > 1,8 \cdot 10^{-10}$, то осадок соли $AgCl$ при змішуванні розчинів KCl й $AgNO_3$ випаде.

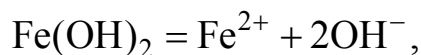
Завдання 19

Визначити, при якій величині pH почнеться осадження $Fe(OH)_2$ з $0,1M$ розчину його солі $FeCl_2$ і при якій величині pH осадження виявиться практично повним.

Розв'язок

Відповідно до умови завдання концентрація іонів Fe^{2+} в $0,1M$ розчині солі $FeCl_2$ становить $[Fe^{2+}] = 0,1$ моль/л. Довідкове значення добутку розчинності $Fe(OH)_2$ (табл. 2.3) рівно $DP = 7,9 \cdot 10^{-16}$.

Виходячи з рівняння електролітичної дисоціації розчиненого гідроксида заліза



його добуток розчинності має вигляд

$$DP = [Fe^{2+}]_1 \cdot [OH^-]_1^2, \quad (1)$$

звідки початку осадження відповідає концентрація

$$[OH^-]_1 = \sqrt{\frac{DP}{[Fe^{2+}]_1}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{0,1}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Цієї концентрації відповідає величина гідроксильного показника

$$pOH_1 = -\lg[OH^-]_1 = -\lg 8,9 \cdot 10^{-8} = 8 - \lg 8,9 = 8 - 0,95 = 7,05,$$

що відповідає водневому показнику

$$pH_1 = 14 - pOH_1 = 14 - 7,05 = 6,95.$$

Осадження будь-яких іонів з розчину вважають повним при зниженні їх концентрації до $10^{-6} - 10^{-7}$ моль/л. Ухвалюємо кінцеву концентрацію іонів Fe^{2+} у розчині після їхнього осадження рівної $[Fe^{2+}]_2 = 10^{-7}$ моль/л. Виходячи з рівняння (1), цієї концентрації відповідає кінцева концентрація іонів OH^- , дорівнює

$$[OH^-]_2 = \sqrt{\frac{DP}{[Fe^{2+}]_2}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-16}}{10^{-7}}} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

що відповідає гідроксильному показнику

$$pOH_2 = -\lg[OH^-]_2 = -\lg 8,9 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 8,9 = 4 - 0,95 = 3,05,$$

і водневому показнику

$$pH_2 = 14 - pOH_2 = 14 - 3,05 = 10,95.$$

Таким чином, осадження іонів Fe^{2+} з 0,1М розчину солі $FeCl_2$ почнеться при pH 7,05, а закінчиться при pH 10,95.

2.3 Індивідуальні завдання по темі 2

Завдання 1 (варіанти наведені в табл. 2.4)

pH розчину сильного електроліту А рівний Б, а для розчину слабого електроліту В, константа дисоціації якого рівна Г, pH становить Д. Оцінити концентрації заданих речовин у їхніх розчинах і розрахувати активність іонів сильного електроліту. Визначити, як зміниться pH розчину сильного електроліту й ступінь дисоціації слабого електроліту при розведенні їх вихідних розчинів у Д раз?

Завдання 2 (варіанти наведені в табл. 2.5)

У скільки раз молярна розчинність солі А в чистій воді нижче її розчинності в Б-молярному розчині солі В?

Завдання 3 (варіанти наведені в табл. 2.5)

У скільки раз розчинність солі А в чистій воді вище її розчинності в Г-молярному розчині солі Д?

Завдання 4 (варіанти наведені в табл. 2.5)

Чи утворюється осад при зливанні рівних обсягів Г-молярного розчину солі Д и Е-молярного розчину речовини Ж?

Завдання 5 (варіанти наведені в табл. 2.6)

Написати рівняння можливих реакцій, що протікають при додаванні сполуки П до розчину, що містить речовини З та И. Указати, який із двох малорозчинних електролітів буде осаджуватися в першу чергу.

Завдання 6 (варіанти наведені в табл. 2.6)

Визначити, при якій величині рН почнеться осадження гідроксида К з Л-молярного розчину його солі М и при якій величині рН осадження виявиться практично повним.

Таблиця 2.4 – Варіанти завдання 1 з теми 2

Варіант	А	Б	В	Г	Д
1	HCl	2,1	Co(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$	11,2
2	NaOH	12,7	HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1,5
3	HNO ₃	1,6	HsBO ₂	$1,0 \cdot 10^{-11}$	6,2
4	KOH	13,2	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	5,9
5	HClO ₄	1,5	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	5,3
6	RbOH	12,3	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	6,1
7	H ₂ SO ₄	0,6	HaSO ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	6,7
8	LiOH	13,2	HN ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	3,7
9	HClO ₃	1,8	Al(OH) ₃	$1,4 \cdot 10^{-9}$	10,3
10	HBr	1,4	Cu(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-7}$	10,8
11	Ca(OH) ₂	11,6	H ₂ PbO ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	6,5
12	H ₂ SeO ₄	1,4	Sc(OH) ₃	$7,6 \cdot 10^{-10}$	11,2
13	Ba(OH) ₂	11,1	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	5,7
14	HI	1,7	Th(OH) ₄	$2,0 \cdot 10^{-10}$	10,8
15	Sr(OH) ₂	7,5	H ₂ TeO ₄	$6,5 \cdot 10^{-12}$	6,6
16	HBrO ₄	1,3	Zn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$	11,2
17	TiOH	13,1	H ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-8}$	3,9
18	H ₂ SO ₄	0,5	NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	11,5
19	NaOH	13,6	H ₂ SnO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	6,1
20	HCl	1,2	Mn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-4}$	11,5
21	KOH	13,8	HAIO ₂	$6,0 \cdot 10^{-13}$	6,3
22	HNO ₃	1,6	La(OH) ₃	$5,2 \cdot 10^{-4}$	12,9
23	CsOH	12,8	H ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-8}$	6,5
24	HClO ₄	1,1	Cu(OH) ₂	$3,4 \cdot 10^{-7}$	10,8
25	Ca(OH) ₂	11,9	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	6,5

Таблиця 2.5 – Варіанти завдань 2, 3 і 4 з теми 2

Варіант	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
1	Ag ₂ S	0,01	Mn(NO ₃) ₂	0,001	K ₂ S	0,0001	NiCl ₂
2	CaF ₂	0,1	NaCl	0,01	NaF	0,01	Pb(NO ₃) ₂
3	FeCO ₃	0,001	NaCl	0,01	FeCl ₂	0,001	Na ₂ CO ₃
4	GaPO ₄	0,01	LiBr	0,01	Na ₃ PO ₄	0,001	CaCl ₂
5	Ag ₂ SO ₄	0,1	KNO ₃	0,001	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,01	NaOH
6	Ba ₃ (PO ₄) ₂	0,1	KCl	0,001	Na ₃ PO ₄	0,0001	Ca(OH) ₂
7	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	0,01	KCl	0,0001	CaCl ₂	0,001	K ₃ PO ₄
8	Ca(IO ₃) ₂	0,1	NaNO ₃	0,01	NaIO ₃	0,001	CaCl ₂
9	MgCO ₃	0,01	KI	0,001	MgI ₂	0,0001	Na ₂ CO ₃
10	SnI ₂	0,1	HCl	0,01	AlI ₃	0,0001	Na ₃ PO ₄
11	Zn(CN) ₂	0,1	NaCl	0,0001	Na ₃ PO ₄	0,0001	ZnCl ₂
12	CaCO ₃	0,01	KCl	0,1	Na ₂ CO ₃	0,1	LiCl
13	PbSO ₄	0,01	NaCl	0,1	PbCl ₂	0,01	KNCS
14	SrCrO ₄	0,1	NaI	0,001	SrCl ₂	0,0001	KOH
15	Tl ₂ CO ₃	0,01	KNO ₃	0,001	Na ₂ CO ₃	0,01	TlOH
16	Sb ₂ S ₃	0,01	NaCl	0,01	(NH ₄) ₂ S	0,001	ZnCl ₂
17	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	0,1	NaCl	0,001	CaI ₂	0,01	Na ₂ SO ₄
18	CsMnO ₄	0,01	KNO ₃	0,001	CaCl ₂	0,001	CsOH
19	AlPO ₄	0,1	NaCl	0,001	MgSO ₄	0,01	CaCl ₂
20	CaHPO ₄	0,1	KF	0,01	K ₃ PO ₄	0,001	Sr(OH) ₃
21	NiS	0,1	AlCl ₃	0,1	Sr(NO ₂) ₂	0,001	AgNO ₃
22	Sr(OH) ₂	0,01	NaCl	0,001	SrCl ₂	0,01	K ₂ SO ₄
23	SnI ₂	0,1	NaCl	0,01	AlI ₃	0,001	AgNO ₃
24	Ba(BrO ₃) ₂	0,06	KCl	0,01	LiBrO ₃	0,05	K ₂ CO ₃
25	BaSO ₃	0,1	LiCl	0,01	Ba(OH) ₂	0,001	Na ₂ CO ₃

Таблиця 2.6 – Варіанти завдань 5 і 6 з теми 2

Варіант	П	З	И	К	Л	М
1	CdCl ₂	KCN	K ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	0,2	AlCl ₃
2	CdSO ₄	NaOH	Na ₂ S	Be(OH) ₂	0,3	Be(NO ₃) ₂
3	KOH	CoCl ₂	CrCl ₃	Bi(OH) ₃	0,1	Bi(NO ₃) ₂
4	FeCl ₂	KOH	K ₂ S	Ca(OH) ₂	0,05	CaCl ₂
5	AgNO ₃	KBr	KCN	Cd(OH) ₂	0,15	CdCl ₂
6	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	K ₂ CO ₃	Cr(OH) ₃	0,02	CrCl ₃
7	CuCl ₂	K ₂ CO ₃	KI	Cu(OH) ₂	0,2	CuCl ₂
8	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	BaCl ₂	Ga(OH) ₃	0,001	Ga(NO ₃) ₃
9	AlCl ₃	KOH	K ₃ PO ₄	In(OH) ₃	0,002	InCl ₃
10	AgNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	Ir(OH) ₄	10 ⁻⁵	Ir(NO ₃) ₄
11	Pb(NO ₃) ₂	K ₂ S	K ₂ SO ₄	La(OH) ₃	10 ⁻⁴	LaCl ₃
12	KOH	NiCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	Mg(OH) ₂	0,5	MgCl ₂
13	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂	CaCl ₂	Mn(OH) ₂	0,8	MnCl ₂
14	CoCl ₂	K ₂ S	K ₂ CO ₃	Ni(OH) ₂	0,6	NiCl ₂
15	AgNO ₃	KNCS	KI	Pb(OH) ₂	0,01	Pb(NO ₃) ₂
16	MgCl ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	Pd(OH) ₂	10 ⁻⁵	PdCl ₂
17	CoCl ₂	K ₂ CO ₃	K ₃ AsO ₄	Rh(OH) ₃	10 ⁻⁶	RhCl ₃
18	ZnCl ₂	KCN	K ₂ CO ₃	Ru(OH) ₃	10 ⁻⁵	RuCl ₃
19	KOH	SrCl ₂	SnCl ₂	Sc(OH) ₃	10 ⁻⁴	ScCl ₃
20	Bi(NO ₃) ₃	KI	KOH	Sn(OH) ₂	10 ⁻⁵	SnSO ₄
21	K ₂ CO ₃	NiCl ₂	SrCl ₂	Sr(OH) ₂	0,1	SrCl ₂
22	AgNO ₃	K ₂ S	K ₂ SO ₄	Y(OH) ₃	10 ⁻⁵	YCl ₃
23	KOH	BeSO ₄	CaCl ₂	Zn(OH) ₂	0,5	ZnSO ₄
24	MgCl ₂	KOH	K ₂ SO ₃	Cr(OH) ₃	10 ⁻⁴	Cr(NO ₃) ₃
25	Na ₂ CO ₃	ZnCl ₂	CaCl ₂	Ca(OH) ₂	0,01	CaI ₂

ТЕМА 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

3.1 Загальні відомості

Здатність будь-якої фізико-хімічної системи проводити електричний струм називається *електропровідністю*.

По механізму провідності ці системи бувають двох типів – провідниками першого роду й провідниками другого роду.

Провідниками першого роду (електронними провідниками) є всі метали і їх сплави, графіт, деякі тверді оксиди, карбіди й сульфіди металів.

Провідниками другого роду (іонними провідниками) вважають тверді солі, їх водні й неводні розчини, розплави солей, розчини й розплави кислот і основ і деякі спирти.

Основною характеристикою будь-якого провідника електричного струму є його *електричний опір* R . Величина, зворотна електричному опору, називається електричною провідністю (електропровідністю). Тому якщо опір однорідного лінійного провідника рівно

$$R = r \frac{\ell}{S}, \quad (3.1)$$

то його електропровідність становить

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r} \cdot \frac{S}{\ell}, \quad (3.2)$$

де r – питомий електричний опір; ℓ – довжина й S – площа поперечного переріза провідника.

Замінивши $\frac{1}{r}$ в співвідношенні (3.2) на α , одержуємо співвідношення

$$\frac{1}{R} = \alpha \frac{S}{\ell}, \quad (3.3)$$

де α – питома електропровідність системи.

Якщо фізико-хімічною системою є водяний розчин електроліту, то *питомою електропровідністю* $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ в однорідному електричному полі обладает стовб розчину довжиною в 1 м з площею поперечного сечення 1 м^2 . Величина $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ являється одиницею удельної електропровідності розчину. Заменив Ом^{-1} на См (читається "Сименс"), получаем окончательную

редакцію одиниці цього виду електропровідності – $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ (читається "Сіменс, помножений на обратный метр").

Питома електропровідність κ розчинів електролітів визначається кількістю іонів, що переносять електрику, і швидкістю їх переміщення. Щоб вилучити вплив концентрації розчину на параметри, що характеризують електропровідну здатність розчину електроліту, увели поняття *молярної (еквівалентної) електропровідності* λ , обумовленої співвідношенням

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}, \quad (3.4)$$

де C – молярна концентрація розчину, вимірювана в $\text{кмоль}/\text{м}^3$ (або в $\text{моль}/\text{л}$).

Одиницею виміру λ є $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$.

Молярна електропровідність розчину сильного електроліту рівна

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (3.5)$$

а слабкого –

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (3.6)$$

де α – ступінь дисоціації слабкого електроліту в розчині;

λ_+ и λ_- – рухливості катіона й аніона відповідно.

При розведенні розчину концентрація C електроліту в ньому знижується, що, згідно з формулою (3.4), приводить до збільшення λ . При дуже сильнім розведенні, коли $C \rightarrow 0$, молярна електропровідність розчину прагне до деякого граничного значення λ^0 . У цьому випадку для розчинів і сильних, і слабких електролітів $\alpha = 1$, внаслідок чого молярна електропровідність при нескінченнім розведенні розчину стає рівною

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3.7)$$

де λ_+^0 и λ_-^0 – рухливості катіона й аніона при нескінченнім розведенні розчину.

Довідкові величини рухливості іонів деяких електролітів наведені в табл. 3.1.

Рівняння (3.7) виражає *закон незалежного руху іонів* (закон Кольрауша).

Знаючи значення λ і λ^0 , по формулі

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} \quad (3.8)$$

можна визначити величину ступеня дисоціації слабкого електроліту в розчині.

Таблиця 3.1 – Довідкові значення рухливості іонів, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}^{-1}$, при температурі розчину 298 К

Катіон	λ^0	Аніон	λ^0	Аніон	λ^0
Ca^{2+}	5,95	Br^-	7,81	SO_4^{2-}	8,00
Cs^+	7,72	BrO_3^-	5,58	HCOO^-	5,46
H^+	34,98	Cl^-	7,64	CH_3COO^-	4,09
K^+	7,35	ClO^-	5,00	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	3,58
Li^+	3,86	ClO_3^-	6,46	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	3,26
Na^+	5,01	ClO_4^-	6,73	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$	2,88
NH_4^+	7,35	CN^-	7,80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,23
Rb^+	7,78	F^-	5,54	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	3,66
		I^-	7,68	$\text{ChCl}_2\text{COO}^-$	3,83
		IO_4^-	5,45	$\text{C}_5\text{H}_9\text{COO}^-$	2,80
		MnO_4^-	6,13	NO_2^-	7,20
		OH^-	19,83	NO_3^-	7,15

Для визначення молярної електропровідності розчину сильного електроліту Кольраушем запропонував співвідношення, що враховує релаксаційний і електрофоретичний ефекти гальмування іонів при їхньому переміщенні в розчині до відповідних електродів. Це співвідношення має вигляд:

$$\lambda = \lambda^0 - b \cdot \sqrt{C}. \quad (3.9)$$

Для слабких електролітів величину молярної електропровідності можна визначити, використовуючи співвідношення

$$\lg \lambda = a - \frac{1}{2} \lg C. \quad (3.10)$$

У співвідношеннях (3.9) і (3.10) коефіцієнти a й b – постійні, що залежать від природи електроліту й розчинника й не залежні від концентрації розчину.

Співвідношення (3.9) виконується при невисоких концентраціях розчинів.

Електропровідність розчинів електролітів залежить від температури й природи розчинника. При збільшенні температури вона зростає приблизно на 2 % на кожний градус. Основний вплив при цьому виявляє зниження в'язкості розчинника.

Сумарний вплив в'язкості η і діелектричної проникності ε розчинника на електропровідність розчину враховує рівняння Шкодина

$$\lambda^0 \cdot \eta^{\frac{1}{\varepsilon}} = \text{const.} \quad (3.11)$$

Для бінарного електроліту з однозарядними іонами в розведеному розчині використовують *рівняння Онзагера*:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B \cdot \lambda^0) \cdot \sqrt{C}, \quad (3.12)$$

де A і B – константи, що залежать від природи розчинника й температури розчину.

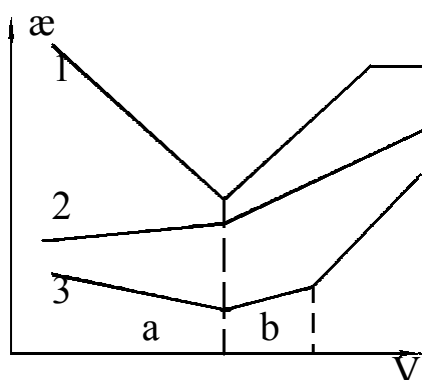
Слід урахувати, що розрахунки на основі теорії Дебая – Гюккеля - Онзагера, що наведені вище, задовільно узгоджуються з досвідченими даними тільки для дуже розведених розчинів, у яких $C \leq 0,001$ моль/л.

На вимірі електропровідності розчину електроліту заснований фізико - хімічний метод аналізу, який називається *кондуктометриєю*. З його використанням можна визначати ступінь і константу дисоціації слабких електролітів, розчинність і добуток розчинності малорозчинних електролітів, іонний добуток води й інші фізико - хімічні величини. Метод дозволяє підібрати найбільш електропровідний розчин з декількох можливих, а також швидко й досить точно вимірювати зміст розчиненого речовини в розчині.

Найбільше широко використовується *кондуктометричне титрування* розчину. Крапка еквівалентності визначається графічно по різкій зміні електропровідності розчину. Типові криві кондуктометричного титрування показані на мал. 3.1. У всіх випадках залежність питомої електропровідності κ від обсягу V титранта мають злам, що відповідає крапці еквівалентності.

Різке падіння електропровідності κ (крива 1) в області до крапки еквівалентності при титруванні розчину соляної кислоти, наприклад розчином луги NaOH, пояснюється зниженням концентрації іонів H^+ у титруемом розчині за рахунок їх нейтралізації іонами OH^- . При цьому замість більш рухливих іонів H^+ у розчині з'являються менш рухливі іони Na^+ .

При титруванні суміші сильної й слабкої кислот крива 3 має два злами й дві крапки еквівалентності. Перша з них показує обсяг лугу, витраченої на титрування сильної кислоти, а друга – загальний обсяг лугу, витраченої на титрування сильної й слабкої кислот.



Малюнок 3.1 – Криві кондуктометричного титрування сильною основою розчинів:

- 1 – сильної кислоти;
- 2 – слабкої кислоти;
- 3 – суміші сильної (а) і слабкої (б) кислот

Методом кондуктометрії можна визначити величини молярної електропровідності λ при різних концентраціях C розчину, екстраполювати цю характеристику на нульову концентрацію, одержавши в такий спосіб значення λ^0 , після чого розрахувати константу дисоціації K_a електроліту при будь-якій концентрації C розчину по формулі

$$K_a = C \frac{\lambda^2}{(\lambda^0 - \lambda) \cdot \lambda^0}. \quad (3.13)$$

Істотною перевагою кондуктометричного титрування в порівнянні з багатьма іншими методами титриметричного аналізу є відсутність необхідності в індикаторах, що дозволяє контролювати фізико-хімічні характеристики непрозорих або пофарбованих розчинів – молока, напоїв, стічних вод різних виробництв.

Якщо з електрода, виготовленого з якого-небудь металу, і зі стандартного водневого електрода скласти *гальванічний елемент*, то його *електрорушійна сила (ЕРС)* виявиться рівної *електродному потенціалу* даного металу. Цей потенціал вважається позитивним, якщо сам електрод є позитивним полюсом гальванічного елемента, і негативним, якщо він є негативним полюсом. Електродний же потенціал стандартного водневого електрода завжди дорівнює нулю ($E_{2H^+/H_2}^0 = 0$).

Характеристикою будь-якого електрода є його *стандартний електродний потенціал* E^0 , відповідний до одиничної активності всіх учасників рівноважної електродної реакції. По величині E^0 металеві *електроди* розташовуються в певній послідовності, яка називається *електрохімічним рядом напруг металів* (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Стандартні електродні потенціали металів

Метал	E_{298}^0 , В	Метал	E_{298}^0 , В	Метал	E_{298}^0 , В
Li^+/Li	-3,045	Hf^{4+}/Hf	-1,700	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Rb^+/Rb	-2,925	Al^{3+}/Al	-1,662	Ge^{2+}/Ge	0,010
K^+/K	-2,925	Zr^{4+}/Zr	-1,630	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	0,150
Cs^+/Cs	-2,923	Ti^{2+}/Ti	-1,628	Bi^{3+}/Bi	0,215
Ra^{2+}/Ra	-2,916	V^{2+}/V	-1,186	Sb^{3+}/Sb	0,240
Ba^{2+}/Ba	-2,906	Mn^{2+}/Mn	-1,180	As^{3+}/As	0,300
Sr^{2+}/Sr	-2,890	Nb^{3+}/Nb	-1,100	Re^{3+}/Re	0,300
Ca^{2+}/Ca	-2,866	Cr^{2+}/Cr	-0,913	Cu^{2+}/Cu	0,337
Na^+/Na	-2,714	Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ru^{3+}/Ru	0,450
La^{3+}/La	-2,522	Cr^{3+}/Cr	-0,744	Cu^+/Cu	0,521
Ce^{3+}/Ce	-2,480	Ga^{3+}/Ga	-0,530	Po^{3+}/Po	0,560
Nd^{3+}/Nd	-2,440	Fe^{2+}/Fe	-0,440	Po^{2+}/Po	0,650
Sm^{3+}/Sm	-2,410	Eu^{3+}/Eu	-0,430	Os^{2+}/Os	0,700
Gd^{3+}/Gd	-2,400	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,410	Tl^{3+}/Tl	0,710
Y^{3+}/Y	-2,370	Cd^{2+}/Cd	-0,403	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,770
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Ti^{3+}/Ti	-0,368	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	0,789
Lu^{3+}/Lu	-2,350	In^{3+}/In	-0,342	Ag^+/Ag	0,799
Er^{3+}/Er	-2,300	Tl^+/Tl	-0,336	Rh^{3+}/Rh	0,800
Sc^{3+}/Sc	-2,080	Co^{2+}/Co	-0,277	Hg^{2+}/Hg	0,854
Pu^{3+}/Pu	-2,070	Ni^{2+}/Ni	-0,250	Pd^{2+}/Pd	0,987
Th^{4+}/Th	-1,900	Mo^{3+}/Mo	-0,200	Ir^{3+}/Ir	1,000
Np^{3+}/Np	-1,860	Sn^{2+}/Sn	-0,136	Pt^{2+}/Pt	1,200
Be^{2+}/Be	-1,847-	Pb^{2+}/Pb	-0,126	Au^{3+}/Au	1,498
U^{3+}/U	1,800	Fe^{3+}/Fe	0,036	Au^+/Au	1,691

Якщо метал, занурений у розчин, що містить іони цього ж металу, то він вважається *електродом першого роду*. Прикладом такого електрода є мідна пластина, занурена в розчин солі CuCl_2 . Потенціал такого електрода рівний

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (3.14)$$

де $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ і $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ – електродний потенціал у даних умовах і стандартний потенціал міді, В; $F = 96485$ Кл/моль – стала Фарадея; $R = 8,314$ Дж/моль·К – універсальна газова стала; T – температура розчину, К; z – число електронів, що брало участь в одиничному акті реакції окиснення або відновлення на електроді; $a_{\text{Cu}^{2+}}$ – активність міді в розчині, моль/л.

Електродами першого роду іноді вважають і *газові електроди*. Вони складаються з інертного металу (наприклад платини), що контактує одночасно й з газом, і з розчином, що містить іони цього газу. Прикладом електродів такого типу є *водневий електрод*, що полягає із платинової пластинки, опущений у розчин, що містить іони H^+ , і омиваний газоподібним воднем, що барботує у розчин. Водневий електрод називається *стандартним* (або *нормальним*), якщо активність іонів H^+ у розчині дорівнює одиниці ($a_{H^+} = 1$ моль/л), а тиск газоподібного водню рівно 1 атм.

У цьому випадку його стандартний потенціал дорівнює нулю ($E_{2H^+/H_2}^0 = 0$).

В усі інших випадках потенціал розраховують по формулі

$$E_{2H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (3.15)$$

Електроди другого роду складаються з металу (наприклад срібла), покритого шаром важкорозчинної сполуки цього ж металу (наприклад хлориду срібла) і зануреного в розчин солі, що утворює такий же аніон як і труднораствориме з'єднання металу (у цьому випадку – у розчин солі KCl). Розглянутий як приклад електрод називається *хлорсрібним*. Його електродний потенціал розраховують по формулі

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}, \quad (3.16)$$

або по формулі

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{2Cl^-/Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \quad (3.17)$$

Крім хлорсрібного, часто використовується й інший електрод другого роду – *каломельний*. Він складається із ртуті, яка покрита пастою із суміші каломелю Hg_2Cl_2 із ртуттю й занурена в розчин солі KCl. Електродний потенціал такого електрода рівний

$$E_{Hg_2^{2+}/2Hg} = E_{Hg_2^{2+}/2Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}, \quad (3.18)$$

або

$$E_{Hg_2^{2+}/2Hg} = E_{2Cl^-/Cl_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}. \quad (3.19)$$

Відмітною рисою електродів другого роду є висока стабільність потенціалів, що дозволяє їх застосовувати як електродів порівняння.

Електроди третього роду (редокс-електроди) характеризуються тим, що всі учасники електродної реакції перебувають у розчині. Таким електродом, приміром, є платинова пластина або дріт, занурена в розчин, що містить іони Fe^{2+} і Fe^{3+} (коли в ньому розчинено дві солі: $FeCl_2$ і $FeCl_3$). У цьому випадку платина здобуває певний потенціал внаслідок того, що одні іони (у цьому випадку Fe^{2+}) віддають їй зайві електрони, а інші (іони Fe^{3+}) – здобувають від неї відсутні електрони. Електродний потенціал такого електрода буде рівний

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (3.20)$$

де $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ відповідає умові $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$ моль/л.

Якщо позначити окиснені іони як *Ox*, а відновлені – як *Red*, то розрахункова формула для визначення потенціалу редокс-електрода в загальному випадку має вигляд:

$$E_{Red/Ox} = E_{Red/Ox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (3.21)$$

З наведених рівнянь (3.20) і (3.21) видно, що потенціал простого редокс-електрода визначається відношенням активностей іонів у дві різні по величині ступенях окиснення.

Однак реакції за участю складних редокс-електродів найчастіше протікають зі зміною не тільки заряду реагуючих часток, але і їх складу. Елементами таких реакцій є іони H^+ і OH^- , а також молекули води.

Наприклад, електродна реакція має вигляд:

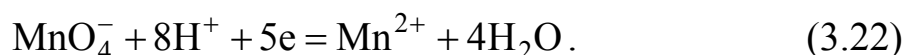


Схема електрода в цьому випадку має вигляд: $MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ | Pt$, а електродний потенціал може бути розрахований за формулою

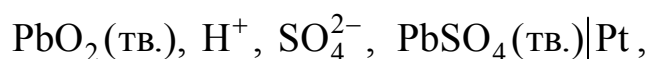
$$E_{Mn^{2+}, MnO_4^-} = E_{Mn^{2+}, MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}. \quad (3.23)$$

При цьому формула (3.23) не враховує активності води, тому що її активність у ході реакції (3.22) для не дуже концентрованих розчинів залишається постійною.

Якщо в окисно-відновній реакції беруть участь тверді речовини, наприклад



то схема електрода має вигляд:



а електродний потенціал розраховують по формулі

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

У випадках, коли за якимись причинами розрахунки електродних потенціалів зручніше вести не по натуральних, а по десяткових логарифмах значень активностей іонів у розчині, у відповідних формулах проводиться

заміна, що враховує, що $\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 2,3 \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$, внаслідок чого для стандартної

температури одержуємо $\frac{2,3RT}{z \cdot F} = \frac{0,059}{z}$.

Обладнання, що перетворює енергію окисно-відновної хімічної реакції в електричну енергію, називається *гальванічним елементом* (електрохімічним елементом). Електрод, на якому протікає процес окиснення, називається *анодом*. У гальванічному елементі це негативно заряджений електрод. Електрод, на якому протікає процес відновлення, називається *катодом*. У гальванічному елементі це позитивно заряджений електрод. Різниця електродних потенціалів катода й анода є електрорушійною силою елемента, тобто

$$E_{PC} = E_{кат} - E_{ан}. \quad (3.25)$$

При відомій величині E_{PC} елемента можна визначити термодинамічні функції процесів, що протікають у ньому. Зокрема, зміну енергії Гіббса розраховують по формулі

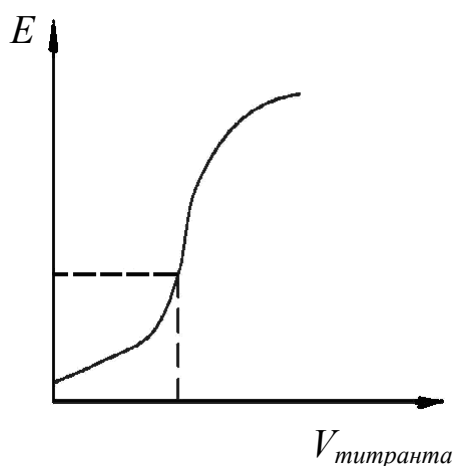
$$\Delta G = -zF \cdot E_{PC}, \quad (3.26)$$

що у свою чергу дозволяє оцінити величину константи рівноваги K_a хімічної реакції, що протікає в гальванічному елементі. Для цього використовують співвідношення

$$\ln K_a = \frac{EPC \cdot z \cdot F}{RT} \quad (3.27)$$

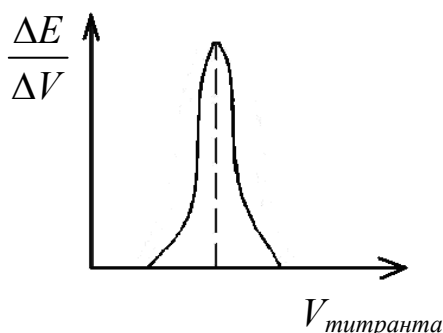
Можливість виміру електродного потенціалу аналізованого розчину електроліту використана в методі аналізу, який називається *потенціометричним титруванням*. При цьому поблизу крапки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода щодо потенціалу електрода порівняння (каломельного або хлорсрібного).

Крива титрування соляної кислоти лужним розчином у таких випадках має вигляд, показаний на мал. 3.2.



Малюнок 3.2 – Крива потенціометричного титрування

Іноді за результатами потенціометричного титрування будують диференціальну криву (мал. 3.3) у координатах $\Delta E / \Delta V - V$, що більш точно фіксує крапку еквівалентності, чому при простій залежності $E - V$.



Малюнок 3.3 – Диференціальна крива титрування.

Таким чином, при потенціометричному титруванні крапку еквівалентності визначають по характерній зміні потенціалу електрода, а не за допомогою індикаторів. Переваги цього методу:

- можна титрувати пофарбовані або замутнені розчини, коли кольорові індикатори незастосовні;
- можна титрувати багатокomпонентні розчини, не прибігаючи до попереднього поділу, при цьому на кривій титрування утворюється кілька стрибків електродного потенціалу;
- легкість автоматизації процесу титрування;
- досить висока точність і чутливість методу;
- гарна відтворюваність і висока селективність.

Сукупність окисно-відновних реакцій, що протікають на електродах, при дії постійного електричного струму називають *електролізом*.

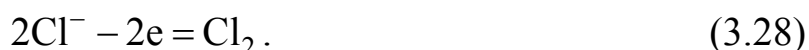
При електролізі на негативно зарядженому електроді (катоді) відбувається передача електронів катіонам або молекулам, що перебувають у розчині або розплаві електроліту. Цей процес є відбудовною напівреакцією. Одночасно із цим на позитивно зарядженому електроді (аноді) відбувається віддача електронів аніонами або молекулами. Цей процес є напівреакцією окиснення.

Якщо електролізу піддають водяний розчин електроліту, то на обох електродах можуть протікати конкуруючі процеси. Із двох або більш конкуруючих процесів на катоді найбільш повно протікає той, у якого електродний потенціал вище, а на аноді, навпаки, той, у якого потенціал нижче.

На основі теоретичних розробок і практичного досвіду проведення електролізу у водяних розчинах електролітів для швидкої оцінки найбільш імовірного процесу на тому або іншому електроді можна керуватися наступними правилами.

1. При використанні активного (розчинного) анода анодним процесом буде окиснення (розчинення) матеріалу анода.

2. При електролізі розчину хлориду або соляної кислоти на інертному (нерозчинному) аноді, що виготовляється із золота, платини або графіту, відбувається окиснення аніонів хлору з утвором газоподібного хлору по напівреакції:



3. При електролізі розчинів сульфатів, фосфатів, нітратів і перхлоратів або відповідних їм кислот на інертному аноді відбувається окиснення молекул води з утвором кисню:



4. При електролізі розчинів основ на інертному аноді відбувається напівреакція



5. При електролізі розчинів кислот катодним процесом є відновлення іонів водню:



Процеси перетворення речовин на електродах підкоряються законам Фарадея:

1. Кількість речовини, що виділяється на електроді при пропусканні постійного струму, пропорційно силі струму I і тривалості електролізу t (тобто кількості електрики $I \cdot t$, що пройшла скрізь розчин або расплав);

2. При проходженні однакової кількості електрики через розчини або расплави різних електролітів маса продуктів, що утворювалися на електродах, пропорційна їхнім хімічним еквівалентам.

Математично закони Фарадея можна представити у вигляді одного рівняння:

$$m = \frac{m_e}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t, \quad (3.32)$$

де m – маса речовини, що утворювалася, г; m_e – еквівалентна маса цієї речовини, г/екв; M – молярна маса цієї речовини, г/моль; z – число електронів, що віддаються або прийнятих в одиничному акті окисної або відбудовної напівреакції; I – сила струму, А; t – тривалість електролізу, с; $F = 96485$ Кл/моль – стала Фарадея, що характеризує кількість електрики, необхідної для виділення одного молю речовини. Якщо величину F виразити не в Кл/моль (що рівноцінно (А·с)/моль), а в (А·ч)/моль, то вона складає 26,8 (А·ч)/моль. Це означає, що для виділення одного молю сполуки при електролізі потрібно пропустити скрізь розчин чи расплав ток силою 1 А на протязі 26,8 години або ток силою 4 А на протязі 6,7 години т.д.

На практиці витрата електрики при проведенні електролізу через протікання побічних процесів виявляється трохи більшим у порівнянні з його кількістю, розрахованим за законом Фарадея. Відношення кількості дійсно одержуваного речовини до того, яке повинне було б утворюватися по витраті струму, називають *виходом по струму* й виражають у частках одиниці або у відсотках.

Метод, заснований на використанні процесу електролізу, у результаті якого обумовлена речовина виділяється на одному з електродів у вигляді осаду, по масі якого розраховують вихідну концентрацію речовини в розчині, називається *електрогравиметрией*.

Варіанти електрогравиметрії:

1. Електроліз, здійснюваний при постійній силі струму ($I = \text{const}$). Його застосовують для визначення іонів металів з позитивним значенням

стандартного електродного потенціалу в чистих розчинах або в присутності інших іонів з негативним значенням електродного потенціалу.

2. Електроліз, здійснюваний при постійному потенціалі ($E = \text{const}$). Його використовують для аналізу розчинів, що містять суміш іонів. При цьому поділ металів можливо, якщо їх стандартні електродні потенціали різняться по величині не менш чому на 0,2 – 0,3 В. Для запобігання виділення газоподібного водню на катоді в розчин вводять деполяризатори (нітрат-іони й ін.), що створюють необхідний рівень рН.

3. Електроліз на ртутному катоді. Цей варіант використовують для контролю тих металів у розчині, які здатні утворювати амальгами (сплави металів із ртуттю, наприклад, MgHg_2 , MgHg , Mg_3Hg_5 і ін.), що згодом розкладають із виділенням цих металів.

4. Внутрішній електроліз. Варіант заснований на властивості металів з більш позитивним електродним потенціалом виділятися з розчину у вигляді своїх солей під дією інших металів з меншим по величині стандартним потенціалом.

Для внутрішнього електролізу не потрібне зовнішнє джерело постійного струму. Наприклад, якщо в розчин, що містить катіони декількох металів, занурити платинову (катод) і мідну (анод) пластинки, то на платиновому електроді з розчину будуть виділятися тільки ті метали, чий потенціал вище, чим потенціал міді, наприклад срібло. Якщо після цього замість мідної пластинки занурити вісмуту, то на платиновому електроді будуть осаджуватися ті метали, у яких потенціал вище, чим у вісмуту, наприклад мідь. Таким чином, міняючи метали, створюють умови для поділу металів із близькими по величині потенціалами.

Істотним недоліком цього методу є тривалість аналізу.

Існують методи аналізу, у ході яких вимірюють кількість електрики, необхідного для електрохімічного перетворення обумовленої речовини в розчині. Таке приймання називається *кулонометриєю*.

При *прямій кулонометрії* аналізована речовина безпосередня зазнає електрохімічному перетворенню, у результаті чого його концентрація в розчині постійно знижується. Це приводить до падіння сили струму. Залежність сили струму від часу має експонентний характер:

$$I = I_0 \cdot e^{-kt},$$

де I – сила струму в момент часу t від початку електролізу;

I_0 – сила початкового струму;

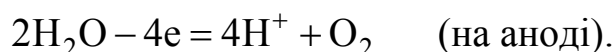
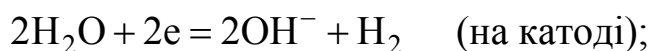
k – константа, що залежить від природи аналізованого речовини, розміру електрода й обсягу розчину.

У ході аналізу потенціал робочого електрода підтримують постійним. Кількість витраченої електрики контролюють кулонометром. Масу аналізованого речовини визначають по формулі (3.32).

Погрішність цього методу оцінюється величиною 0,5 %, а нижня границя визначення становить приблизно 10^{-5} г речовини.

Крім прямій кулонометрії використовують також *кулонометричне титрування*. У цьому випадку обумовлена речовина реагує з титрантом, який не вводять у систему ззовні, а виробляють у кулонометричній комірці в процесі електролізу спеціально підібраного розчину. Основною умовою при цьому є те, щоб продукти електролізу, які і є в даному методі титрантом, кількісно й стехіометрически реагували з обумовленою речовиною. Крім того, маса води в досліджуваному розчині повинна бути досить великий і пренебрежимо мало зменшеною в ході аналізу.

Суть методу зводиться до наступного. В електрохімічному гнізді розчиняють KCl і туди ж вводять електроди, а анодну й катодну зони гнізда розділяють напівпроникною перегородкою (виготовленої із брезенту), яка перешкоджає змішуванню рідин анодної й катодної камер. Електроліз ведуть у такому режимі, щоб калій і хлор не виділялися на електродах. Тоді електродними напівреакціями будуть процеси:



У результаті в катодній камері утворюється розчин KOH, а в анодній – розчин HCl. Маса цих речовин пропорційні кількості електрики $I \cdot t$, затраченого на електроліз. Кількість цих сполук легко регулювати параметрами тока I або тривалістю електролізу t . Це дозволяє титрувати кислоти або луги в досліджуємих розчинах.

Переваги кулонометрического титрування:

- не потрібне готування й стандартизація титранта;
- процес аналізу легко автоматизувати;
- висока чутливість і точність методу (погрішність в межах 0,10–0,05 %);
- концентрація аналізованої речовини в розчині – до 10^{-6} моль/л.

У фізико-хімічному аналізі широко використовується метод кількісного і якісного аналізу, заснований на визначенні залежності сили струму I у ланцюзі електрохімічного гнізда від напруги поляризації E при електролізі розчину досліджуваного речовини. Таке приймання називається *вольтамперометрією*, а криві залежності $I=f(E)$ називають *вольтамперограмами*.

У принципі установка для вольтамперометрії складається з електрохімічної комірки, куди заливають розчин аналізованого речовини й вводять два електроди. Один з них – індикаторний електрод, на якому досліджувані електрохімічно активні речовини, що втримуються в розчині, окисняються або відновлюються. Інший електрод – неполяризований допоміжний, потенціал якого в ході аналізу практично не змінюється. Для зниження електричного опору розчину в нього вводять

фоновий електроліт високої концентрації. У якості індикаторних електродів використовують стаціонарні або обертові металеві вироби із золота, платини, срібла або ртуті або вугільні електроди.

Вольтамперометрія з індикаторним *ртутним* електродом, що капає називається полярографією.

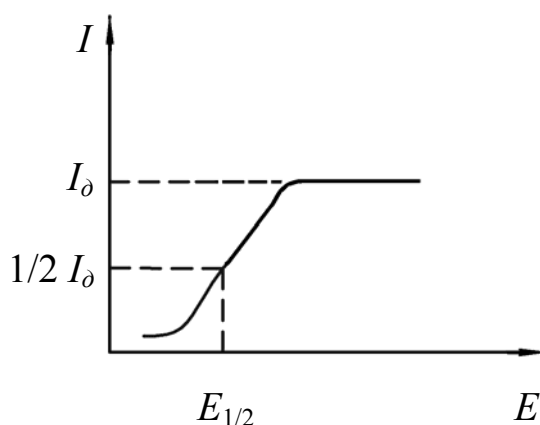
При полярографії аналізований розчин заливають у таке електрохімічне гніздо, дном якої є шар ртуті, службовець анодом. Катодом є ртутний електрод, що капає. Подаване на нього напруга плавна регулюється реохордом, а силу струму контролюють гальванометром.

Полярограми мають форму хвилі (мал. 3.4), обумовлену тим, що в міру підвищення напруги E електричний струм I , що протікає через систему, спочатку зростає, а потім ухвалює постійне значення, коли практично всі підводимые до катода частки електрохімічески активної речовини реагують на його поверхні. У цей момент сила струму стає залежною тільки від швидкості дифузії речовини крізь обсяг розчину. Ця характеристика називається *дифузійним струмом* I_d .

При оборотному електродному процесі відновлення іонів речовини на катоді залежність сили струму від прикладеної напруги описується *рівнянням полярографічної хвилі*

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{I_d - I}{I}. \quad (3.33)$$

Величина $E_{1/2}$ називається *потенціалом півхвилі*. Як видно з мал. 3.4 і з формули (3.33), при $I = \frac{1}{2} I_d$ потенціал півхвилі становить $E = E_{1/2}$.



Малюнок 3.4 – Загальний вид полярограмми

Кожному іону, що присутні в розчині, відповідає своє значення $E_{1/2}$, тому визначення величини потенціалу півхвилі становить основу якісного аналізу розчину методом полярографії.

Основою же кількісного полярографического аналізу є співвідношення

$$C = k \cdot I_d, \quad (3.34)$$

де C – концентрація досліджуваного речовини в розчині; k – коефіцієнт пропорційності, установлюваний дослідним шляхом із застосуванням стандартних розчинів.

Полярографический аналіз має кілька варіантів практичної реалізації.

При *прямої полярографії* широко застосовується *метод градуировочного графіка*, заснованого на співвідношенні (3.34). Графік будують за результатами попереднього полярографирования декількох стандартних розчинів у координатах $I_d - C$. Залежністю дифузійного струму від концентрації при цьому є пряма, що проходить через початок координат.

При аналізі добре вивчених систем, для яких надійно встановлена застосовність співвідношення (3.34), використовують *метод стандартних розчинів*. Для цього в строго однакових умовах фіксують полярограммы стандартного й аналізованого розчинів, після чого розраховують невідому концентрацію C_X речовини в аналізованому розчині по співвідношенню

$$C_X = C_{CT} \cdot \frac{I_X}{I_{CT}}, \quad (3.35)$$

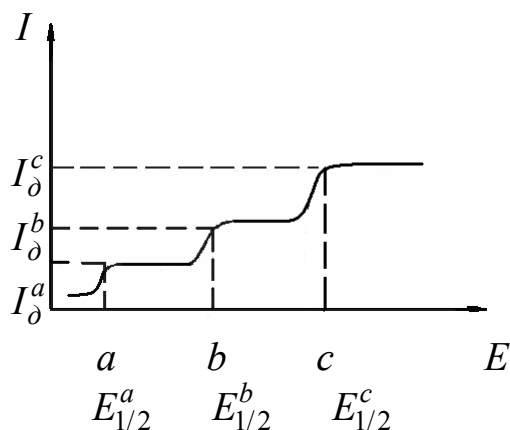
де C_{CT} – концентрація аналізованого речовини (іона) у стандартному розчині; I_X і I_{CT} – значення дифузійного струму на полярограммах аналізованого й стандартного розчинів.

Широко використовується й ще один варіант, називаний *методом добавок*. Його суть полягає в наступному.

Нехай при полярографуванні досліджуваного розчину з невідомою концентрацією аналізованої речовини C_X сила дифузійного струму виявилася I_X . Якщо додати до цього розчину відому кількість стандартного розчину аналізованої речовини з концентрацією C_{CT} і знову зняти полярограму, то одержимо силу дифузійного струму I_{X+CT} . Тоді шукана концентрація C_X визначиться формулою

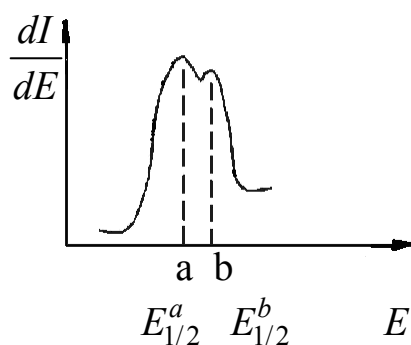
$$C_X = C_{CT} \frac{I_X}{I_{X+CT} - I_X}. \quad (3.36)$$

Якщо в аналізованому розчині присутні кілька речовин і всі вони відновлюються на ртутному катоді, то на полярограмме буде кілька хвиль (мал. 3.5). По величині кожного значення $E_{1/2}$ визначають якісний склад розчину, а за значеннями I_0 – концентрації іонів у розчині.



Малюнок 3.5 – Полярограма розчину, що містить кілька компонентів, що відновлюються на катоді

Якщо аналізований розчин містить іони або речовини із близькими по величині значеннями $E_{1/2}$, переважніше використовувати *диференціальну полярографію*. У цьому випадку полярограми виконують у координатах dI/dE – E і вони мають вигляд, показаний на мал. 3.6.



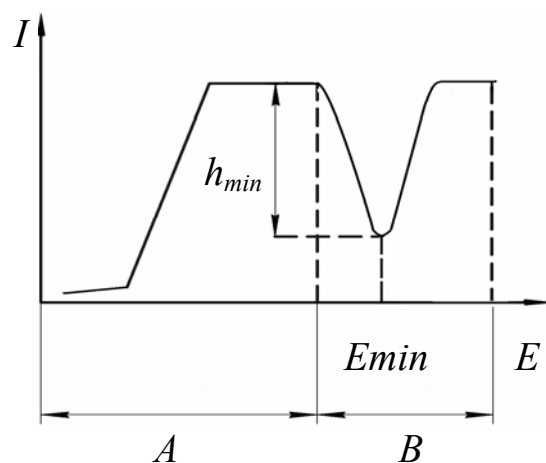
Малюнок 3.6 – Диференціальна полярограма

Потенціали півхвиль $E_{1/2}$ на мал. 3.6 відповідають максимумам кривих, а ординати максимумів пропорційні силам дифузійного струму I_0 і є заходом концентрацій речовин a і b . Одержують диференціальні полярограми графічним диференціюванням або на спеціально обладнаних полярографах.

Одним з варіантів прямої полярографії є *інверсійна полярографія*. Вона використовується для аналізу розчинів з дуже низькою концентрацією обумовленого компонента (наприклад порядку 10^{-9} моль/л). У цьому

випадку спочатку проводять звичайну полярографію, накопичуючи обумовлений компонент на катоді (ділянка A на мал. 3.7). Через якийсь час, достатнє для осадження на катоді всієї маси обумовленого компонента (наприклад через 1 годину), роблять переполюсування електродів. Оскільки при цьому катод стає анодом, починається анодне розчинення обумовленого компонента (ділянка B на мал. 3.7). Сила струму при цьому падає до мінімуму й зростає тільки після повного розчинення обумовленого компонента. Глибина піка h_{min} буде пропорційної концентрації обумовленого компонента в розчині, а величина E_{min} характеризує тип іона (природу обумовленого компонента).

Цей варіант аналізу набагато більш чутливий, чому інші методи полярографії, а межа виявлення речовин в 100 – 1000 раз нижче.

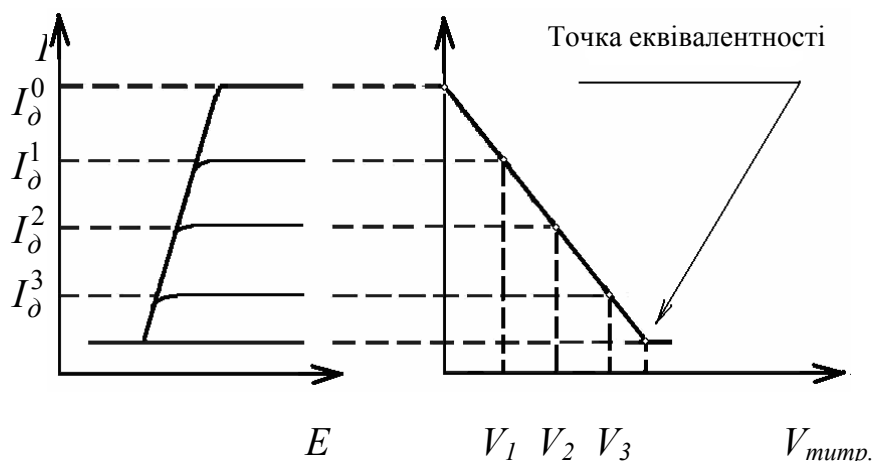


Малюнок 3.7 – Крива інверсійної полярографії

Із усіх варіантів вольтамперометрического аналізу найпоширенішим є *амперометричне титрування*. При його реалізації спочатку встановлюють напругу, відповідну до дифузійного струму I_{δ}^0 , після чого в досліджуваний розчин вводять дозовані порції титранта, щораз фіксуючи значення I_{δ} (I_{δ}^1 , I_{δ}^2 і т.д.). Титрування закінчують у момент припинення зниження величини дифузійного струму I_{δ} .

За отриманим даними будують *криву амперометричного титрування* (мал. 3.8) у координатах, «сила струму I – обсяг титранта V ». Як видно з опису, для амперометричного титрування індикатори не потрібні.

Амперометричне титрування застосовується для визначення катіонів і аніонів у різних технічних і природних об'єктах, у мінеральній сировині й у продуктах його переробки, у природних і стічних водах, у промислових розчинах, при аналізі багатьох органічних речовин. Основними гідностями методу є експресивність, можливість аналізувати мутні й пофарбовані розчини при низькій концентрації обумовленого речовини (10^{-5} моль/л і менш).



Малюнок 3.8 – Крива амперометричного титрування

3.2 Приклади розв'язку типових завдань

Завдання 1

В 200 мл води розчинили 302 мг солі $MnSO_4$. Розрахувати потенціал марганцевого електрода з урахуванням активності іонів електроліту.

Розв'язок

Потенціал марганцевого електрода як електрода першого роду, розрахуємо по формулі:

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{Mn^{2+}}.$$

Оцінимо активність іонів Mn^{2+} у заданому розчині. Молярна концентрація солі $MnSO_4$ у розчині рівна

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,302}{151,000 \cdot 0,200} = 0,010 \text{ моль/л.}$$

З рівняння електролітичної дисоціації солі



видно, що концентрація іонів Mn^{2+} і SO_4^{2-} дорівнює концентрації солі. Тому вважаємо, що $[Mn^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/л.

Іонна сила розчину становить

$$I = \frac{1}{2} ([Mn^{2+}] \cdot z_1^2 + [SO_4^{2-}] \cdot z_2^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04 \text{ моль/л.}$$

Визначимо коефіцієнт активності іонів Mn^{2+} по формулі Дебая – Хюккеля (2.7):

$$\begin{aligned} \lg f &= -0,509 \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,509 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,04}}{1 + \sqrt{0,04}} = \\ &= -0,509 \cdot 4 \cdot \frac{0,2}{1 + 0,2} = -0,339; \\ f &= 10^{-0,339} = 0,458. \end{aligned}$$

Активність іонів Mn^{2+} рівна

$$a_{Mn^{2+}} = [Mn^{2+}] \cdot f = 0,01 \cdot 0,458 = 0,005 \text{ моль/л}$$

За довідковим даними (табл. 3.2), стандартний електродний потенціал марганцю рівний $E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,180 \text{ В.}$

Тоді електродний потенціал марганцевого електрода в заданому розчині при $T = 298 \text{ К}$ складе

$$\begin{aligned} E_{Mn^{2+}/Mn} &= -1,180 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -1,180 + \frac{0,059}{2} \cdot (-2,339) = \\ &= -1,180 - 0,069 = -1,249 \text{ В.} \end{aligned}$$

Завдання 2

За результатами аналізу водяного розчину солі $MnCl_2$ потенціал марганцевого електрода склав $-1,175 \text{ В.}$ Визначити активність іонів Mn^{2+} у розчині.

Розв'язок

З формули

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{Mn^{2+}}$$

логарифм активності іонів марганцю складе:

$$\lg a_{Mn^{2+}} = \frac{E_{Mn^{2+}/Mn} - E_{Mn^{2+}/Mn}^0}{\frac{z}{2}} = \frac{-1,175 - (-1,180)}{\frac{0,059}{2}} = 0,169,$$

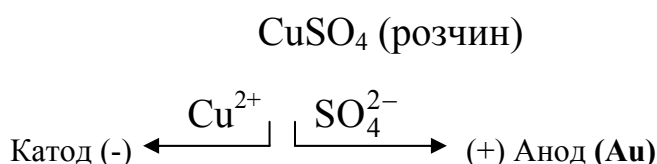
тоді $a_{Mn^{2+}} = 10^{0,169} = 1,477$ моль/л.

Завдання 3

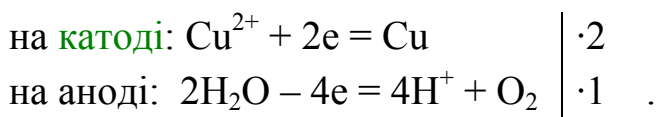
У ході аналізу розчин $CuSO_4$ піддали електролізу в електролизере з інертним анодом при силі струму 1,5 А протягом 2 годин, після чого виявили, що маса катода збільшилася на 3,350 г. Вивести рівняння хімічної реакції, що протікає при електролізі, визначити вихід по струму й обсяг газу (при н.у), що виділився на аноді.

Розв'язок

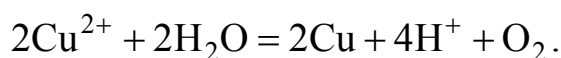
Схема електролізу має вигляд:



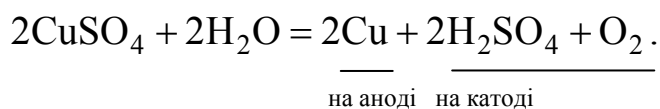
Електродні напівреакції:



Сумарна реакція, що протікає при електролізі:



Та ж реакція в молекулярній формі має вигляд:



За законом Фарадея (формула 3.32), маса міді, яка повинна виділитися на катоді, дорівнює

$$m(Cu)_{теор.} = m_e \frac{I \cdot t}{F} = \frac{M(Cu)}{2} \cdot \frac{I \cdot t}{F} = \frac{63,546}{2} \cdot \frac{1,5 \cdot 2 \cdot 3600}{96485} = 3,556 \text{ г.}$$

Вихід по струму становить

$$\eta = \frac{m(\text{Cu})_{\text{факт.}}}{m(\text{Cu})_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{3,350}{3,556} \cdot 100 = 94,207 \%$$

Оскільки мідь і кисень беруть участь в одній реакції, то за законом еквівалентів

$$\frac{m(\text{Cu})}{m_e} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_e(\text{O}_2)}$$

звідки обсяг кисню, що виділився на аноді (при нормальних умовах), рівний

$$V(\text{O}_2) = \frac{m(\text{Cu}) \cdot V_e(\text{O}_2)}{m_e(\text{Cu})} = \frac{3,350 \cdot 5,6 \cdot 2}{63,546} = 0,6 \text{ л.}$$

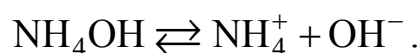
Завдання 4

Експериментально певна питома електропровідність 0,0875М аміачного розчину складала $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Визначити молярну електропровідність розчину, а також ступінь і константу дисоціації розчиненої речовини.

Розв'язок

При розчиненні аміаку у воді утворюється слабкий електроліт – гідроксид амонію, рівняння дисоціації якого має вигляд:



Молярна електропровідність заданого розчину складе

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \frac{0,0238}{0,0875} = 0,272 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

За довідковим даними (табл. 3.1), рухливості іонів NH_4^+ і OH^- становлять $\lambda_+^0 = 7,35$ і $\lambda_-^0 = 19,83 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ відповідно. Тому гранична молярна електропровідність заданого розчину рівна

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 7,35 + 19,83 = 27,18 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Тоді ступінь дисоціації NH_4OH у розчині складе

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{0,272}{27,18} = 0,01.$$

Константа дисоціації цього електроліту буде рівна

$$K_d = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0,0875 \frac{0,01^2}{1-0,01} = 8,84 \cdot 10^{-6}.$$

Завдання 5

Експериментально встановлено питомий опір 0,076 М розчину лугу RbOH при 298 К склало 0,526 Ом·м. Розрахувати питому и молярну електропровідності цього розчину, концентрацію іонів водню и водневий показник розчину, а також кажущійся ступень дісоціації електроліта.

Розв'язок

З рівняння електролітичної дисоціації луги



видно, що концентрація іонів OH^- дорівнює концентрації лугу (як сильного електроліту), тобто $[\text{OH}^-] = 0,076$ моль/л. Тоді

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-2}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{7,6 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник розчину складе

$$pH = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-13} = 13 - \lg 1,3 = 13 - 0,11 = 12,89.$$

За довідковим даними (табл. 3.1) значення рухливості іонів становлять: $\lambda_+^0 = 7,78 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ (для Rb^+) і $\lambda_-^0 = 19,83 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ (для OH^-).

Тоді гранична молярна електропровідність розчину складе

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 = 7,78 + 19,83 = 27,61 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Питома електропровідність розчину буде рівна

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,526} = 1,901 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1},$$

а молярна електропровідність складе

$$\lambda = \frac{\alpha}{C} = \frac{1,901}{0,076} = 25,013 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Гаданий ступінь дисоціації електроліту в розчині рівна

$$\alpha_k = \frac{\lambda}{\lambda^0} = \frac{25,013}{27,61} = 0,906.$$

Завдання 6

В 250 мл води розчинили 100 мг солі FeCl_2 і 150 мг солі FeCl_3 . Чому рівний електродний потенціал платинової пластинки, зануреної в цей розчин при температурі 37°C ?

Розв'язок

Дано: $V = 250 \text{ мл} = 0,250 \text{ л } \text{H}_2\text{O}$;
 $m_1 = 100 \text{ мг} = 0,100 \text{ г } \text{FeCl}_2$;
 $m_2 = 150 \text{ мг} = 0,150 \text{ г } \text{FeCl}_3$;
 $t = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ К}$.

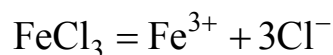
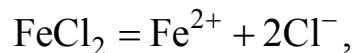
Знайти: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

Розрахуємо концентрації солей FeCl_2 і FeCl_3 у розчині:

$$C_{M(1)} = \frac{m_1}{M_1 \cdot V} = \frac{0,100}{126,746 \cdot 0,250} = 0,0032 \text{ моль/л};$$

$$C_{M(2)} = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} = \frac{0,150}{162,199 \cdot 0,250} = 0,0037 \text{ моль/л}.$$

Тому що обидві солі – сильні й добре розчинні електроліти, то відповідно до рівнянь їх дисоціації



концентрації іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} і Cl^- в заданому розчині складуть:

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{M(1)} = 0,0032 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{M(2)} = 0,0037 \text{ моль/л};$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \cdot C_{M(1)} + 3 \cdot C_{M(2)} = 2 \cdot 0,0032 + 3 \cdot 0,0037 = 0,0175 \text{ моль/л}.$$

Іонна сила заданого розчину рівна

$$I = \frac{1}{2}([\text{Fe}^{2+}] \cdot z_1^2 + [\text{Fe}^{3+}] \cdot z_2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot z_3^2) =$$

$$= \frac{1}{2}(0,0032 \cdot 2^2 + 0,0037 \cdot 3^2 + 0,0175 \cdot 1^2) = 0,0318 \text{ моль/л.}$$

Тому що $0,1 > I > 0,005$ моль/л, те логарифми коефіцієнтів активності іонів розрахуємо по формулі (2.7):

$$\lg f_1 = -0,509 \cdot z_1^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,509 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0,0318}}{1 + \sqrt{0,0318}} = -0,308;$$

$$\lg f_2 = -0,509 \cdot z_2^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,509 \cdot 3^2 \cdot \frac{\sqrt{0,0318}}{1 + \sqrt{0,0318}} = -0,693.$$

Значення коефіцієнтів активності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} будуть рівні $f_1 = 0,492$ і $f_2 = 0,203$.

Тоді активності іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в розчині складуть:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot f_1 = 0,0032 \cdot 0,492 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot f_2 = 0,0037 \cdot 0,203 = 7,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Редокс-потенціал платинового електрода в розчині при заданій температурі визначимо по формулі (3.21):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{z \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} =$$

$$= 0,77 + \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 310}{1 \cdot 96485} \cdot \lg \frac{7,51 \cdot 10^{-4}}{1,57 \cdot 10^{-3}} = 0,77 + 0,0614 \cdot \lg 0,478 =$$

$$= 0,77 + 0,0614 \cdot (-0,322) = 0,77 - 0,0198 = 0,7502 \text{ В,}$$

де $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77$ В (табл.3.2); $z = 1$ (число електронів, відданих іонами Fe^{2+} при їхньому окисненні до Fe^{3+}).

3.3 Індивідуальні завдання з теми 3

Завдання 1 (варіанти наведені в табл. 3.3)

В обсязі А води розчинили з'єднання Б масою В. Розрахувати потенціал електрода з металу Г у цьому розчині з урахуванням активності іонів розчиненого електроліту.

Завдання 2 (варіанти наведені в табл. 3.3)

Експериментально отримане значення потенціалу електрода, виготовленого з металу Д и зануреного в розчин солі Е, при стандартній температурі склало Ж Вольт. Визначити активність катіонів солі в розчині.

Завдання 3 (варіанти наведені в табл. 3.4)

В обсязі И води розчинили з'єднання К масою Л и з'єднання М масою Н. Розрахувати електродний потенціал платинової пластинки, зануреної в цей розчин при температурі П.

Завдання 4 (варіанти наведені в табл. 3.5)

У ході аналізу розчин речовини Р піддали електролізу в електролизере з електродами з матеріалу Т при силі струму У Амперів протягом Ф годин, після чого виявили, що маса катода збільшилася на Х грамів. Вивести рівняння хімічної реакції, що протікає при електролізі, визначити вихід по струму й масу (або обсяг – для газу) продукту, що виділився на аноді.

Завдання 5 (варіанти наведені в табл. 3.6)

При аналізі водяного розчину сильного електроліту А водневий показник розчину виявився рівним В, а питома електропровідність склала Д $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. Определить молярную электропроводность заданного раствора и кажущуюся степень диссоциации электролита. Справочные значения подвижности ионов λ_+^0 и λ_-^0 вказані у табл. 3.1.

Завдання 6 (варіанти наведені в табл. 3.6)

При аналізі водяного розчину слабого електроліту С його водневий показник виявився рівним Е. Оцінити питому й молярну електропровідність розчину. Розрахувати ступінь дисоціації електроліту, якщо константа його

дисоціації становить F . Довідкові значення рухливості іонів λ_+^0 і λ_-^0 зазначені в табл.3.1.

Таблиця 3.3 – Вихідні дані для завдань 1 і 2

Варіант	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
1	2л	FeCl ₃	48,8г	Fe	Sn	SnBr ₂	-0,130
2	2м ³	CuCl ₂	1,345кг	Cu	In	In(NO ₃) ₃	-0,350
3	400мл	Sc ₂ (SO ₄) ₃	21,8г	Sc	Pb	Pb(HCO ₃) ₂	-0,136
4	20л	Pb(NO ₃) ₂	66,2г	Pb	Al	AlCl ₃	-1,700
5	5м ³	BaBr ₂	2,970кг	Ba	Ag	AgNO ₃	0,780
6	70мл	AlI ₃	285,6мг	Al	Be	BeCl ₂	-1,860
7	300л	NiF ₂	203г	Ni	Sc	Sc(SCN) ₃	-2,180
8	500мл	CoSO ₄	775мг	Co	Ir	IrI ₃	0,920
9	15л	Mn(NO ₃) ₂	107,4г	Mn	Ru	Ru(NO ₃) ₃	0,420
10	10м ³	Sr(HCO ₃) ₂	4,2кг	Sr	Cu	Cu ₂ S	0,310
11	200мл	Fe(H ₂ PO ₄) ₂	500мг	Fe	Bi	Bi(NO ₃) ₃	0,200
12	40л	Mg ₃ (PO ₄) ₂	315,5г	Mg	Re	Re(CN) ₃	0,280
13	100л	Hg(NO ₃) ₂	97,2г	Hg	Sm	SmCl ₃	-2,470
14	400мл	Al ₂ (SO ₄) ₃	109,4мг	Al	V	V(NO ₃) ₂	-1,200
15	60л	Mg(HSO ₃) ₂	44,7г	Mg	Tl	TlI ₃	0,660
16	600мл	Sr(H ₂ PO ₄) ₂	338мг	Sr	Tl	TlCN	-0,380
17	40л	ZnI ₂	191,4г	Zn	Ga	GaCl ₃	-0,570
18	300мл	AgNO ₃	2,55г	Ag	Cd	Cd(HCO ₃) ₂	-0,420
19	1,2л	Mg(HS) ₂	7,6г	Mg	Mo	MoBr ₃	-0,220
20	600мл	Pb(HCO ₃) ₂	198мг	Pb	Cr	CrI ₃	-0,780
21	3л	SnI ₂	7,8г	Sn	Nb	Nb(NO ₃) ₃	-1,250
22	450мол	(CH ₃ COO) ₂ Cu	4,9г	Cu	Fe	FeCl ₃	-0,042
23	2,2л	Cu(BO ₂) ₂	13,125г	Cu	Ag	AgClO ₄	0,780
24	350мл	Cd(CN) ₂	1,726г	Cd	Cr	CrF ₃	-0,760
25	720мл	Al(SCN) ₃	579мг	Al	Zn	ZnSO ₄	-0,780

Таблиця 3.4 – Вихідні дані для завдання 3

Варіант И	И	К	Л	М	Н	П
1	720мл	CrCl_3	114,12мг	CrCl_2	177,20 мг	10 °C
2	350мл	SnF_4	68,15мг	SnF_2	109,70мг	90 °C
3	2,2л	FeCl_3	357,00мг	FeCl_2	557,70мг	40 °C
4	2м ³	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1,43кг	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	528г	20 °C
5	450мл	SnCl_4	351,95мг	SnCl_2	170,73мг	30 °C
6	3л	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2,18г	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	2,16г	80 °C
7	600мл	CrF_3	130,80мг	CrF_2	216,00мг	50 °C
8	1,2л	SnBr_4	2,63г	SnBr_2	1,00г	60 °C
9	300мл	FeI_3	676,80мг	FeI_2	185,90мг	70 °C
10	40л	CrBr_3	35,0г	CrBr_2	50,90г	15 °C
11	600мл	$\text{Sn}(\text{SCN})_4$	631,30мг	$\text{Sn}(\text{SCN})_2$	704,10мг	25 °C
12	60л	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	82,75г	$\text{Fe}(\text{SCN})_2$	30,93г	35 °C
13	400мл	$\text{Cr}(\text{SCN})_3$	904,00мг	$\text{Cr}(\text{SCN})_2$	1,34г	45 °C
14	100л	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$	220,0г	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	48,54г	55 °C
15	50л	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2кг	FeSO_4	1,52кг	65 °C
16	200мл	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,57г	CrSO_4	1,18г	75 °C
17	10м ³	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	93,21кг	SnSO_4	107,35кг	85 °C
18	15л	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3$	243,32г	FeSeO_4	29,83г	90 °C
19	500мл	$\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_2$	13,32г	CrSeO_4	2,93г	80 °C
20	300л	$\text{Sn}(\text{SeO}_4)_2$	1,214кг	SnSeO_4	5,496г	60 °C
21	70мл	$\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$	214,45мг	$\text{Fe}(\text{ClO}_3)_2$	624,00мг	50 °C
22	5м ³	$\text{Cr}(\text{ClO}_3)_3$	60,50кг	$\text{Cr}(\text{ClO}_3)_2$	87,60кг	40 °C
23	20л	$\text{Sn}(\text{ClO}_3)_4$	452,70г	$\text{Sn}(\text{ClO}_3)_2$	171,42г	30 °C
24	400мл	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	2,83г	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	20,39г	20 °C
25	2л	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	42,06г	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$	20,08г	17 °C

Таблиця 3.5 – Вихідні дані для завдання 4

Варіант и	P	T	У	Ф	X
1	CoBr ₂	Al	2,0	5,0	10,57
2	CrCl ₃	Au	3,0	2,0	3,64
3	NiI ₂	Bi	1,5	3,0	4,87
4	FeSO ₄	Pt	1,8	2,5	4,60
5	Cu(ClO ₄) ₂	C	2,3	3,2	8,50
6	Ni(NO ₃) ₂	Au	2,7	3,8	10,72
7	CoI ₂	Mo	1,5	1,8	2,90
8	Pb(ClO ₄) ₂	Bi	1,3	1,5	7,40
9	Mo(NO ₃) ₃	Pt	2,1	2,3	5,50
10	AgF	Bi	2,4	1,7	15,80
11	FeCl ₂	Mn	1,2	0,3	3,55
12	BiBr ₃	C	1,1	1,2	3,23
13	BiCl ₃	Ag	1,2	1,1	3,18
14	Mo(NO ₃) ₃	Be	1,8	0,8	1,59
15	SnF ₂	Pt	1,3	1,4	3,85
16	Rh ₂ (SO ₄) ₃	Ni	1,7	1,9	4,00
17	CdCl ₂	C	2,2	2,1	9,50
18	TlI ₃	Ag	1,2	0,5	1,42
19	Rh ₂ (SO ₄) ₃	Au	1,5	0,7	1,25
20	HgSO ₄	Pt	1,8	1,2	7,95
21	Ru(NO ₃) ₃	C	1,6	1,5	2,88
22	CrI ₃	Ag	2,5	1,8	2,75
23	Ga(ClO ₄) ₃	Au	1,4	0,9	1,02
24	ZnCl ₂	C	1,8	2,5	5,30
25	ZnCl ₂	Al	2,5	1,8	5,33

Таблиця 3.6 – Вихідні дані для завдань 5 і 6

Варіант	A	B	D	C	E	F
1	HCl	3,3	$2,09 \cdot 10^{-2}$	NH ₄ OH	11,55	$1,77 \cdot 10^{-5}$
2	LiOH	10,5	$7,32 \cdot 10^{-3}$	HF	1,69	$6,6 \cdot 10^{-4}$
3	HNO ₃	4,1	$3,28 \cdot 10^{-3}$	HCN	4,57	$7,9 \cdot 10^{-10}$
4	NaOH	10,9	$1,83 \cdot 10^{-2}$	HNO ₂	1,71	$4,0 \cdot 10^{-4}$
5	HClO ₃	3,4	$1,61 \cdot 10^{-2}$	HClO	4,03	$5,0 \cdot 10^{-8}$
6	KOH	10,7	$1,26 \cdot 10^{-2}$	HCOOH	1,87	$1,77 \cdot 10^{-4}$
7	HClO ₄	3,9	$5,04 \cdot 10^{-3}$	CH ₃ COOH	1,25	$1,75 \cdot 10^{-3}$
8	RbOH	10,6	$1,05 \cdot 10^{-2}$	C ₅ H ₉ COOH	2,81	$1,73 \cdot 10^{-5}$
9	H ₂ SO ₄	3,2	$1,27 \cdot 10^{-2}$	C ₂ H ₅ COOH	3,00	$1,34 \cdot 10^{-5}$
10	CsOH	10,4	$6,52 \cdot 10^{-3}$	C ₆ H ₅ COOH	2,60	$6,3 \cdot 10^{-5}$
11	HBrO ₃	3,5	$1,15 \cdot 10^{-2}$	CH ₂ ClCOOH	2,32	$1,36 \cdot 10^{-5}$
12	Ca(OH) ₂	10,2	$1,81 \cdot 10^{-3}$	ChCl ₂ COOH	0,70	$3,32 \cdot 10^{-2}$
13	HBr	3,7	$8,19 \cdot 10^{-3}$	C ₄ H ₉ COOH	2,45	$1,44 \cdot 10^{-5}$
14	LiOH	10,8	$1,32 \cdot 10^{-2}$	C ₃ H ₇ COOH	2,89	$1,51 \cdot 10^{-5}$
15	HI	3,6	$1,01 \cdot 10^{-2}$	NH ₄ OH	11,61	$1,77 \cdot 10^{-5}$
16	NaOH	10,1	$2,83 \cdot 10^{-3}$	HF	1,61	$6,6 \cdot 10^{-4}$
17	HIO ₄	4,2	$2,46 \cdot 10^{-3}$	HCN	4,59	$7,9 \cdot 10^{-10}$
18	KOH	10,3	$5,04 \cdot 10^{-3}$	HNO ₂	1,53	$4,0 \cdot 10^{-4}$
19	HMnO ₄	4,3	$2,04 \cdot 10^{-3}$	HClO	4,22	$5,0 \cdot 10^{-8}$
20	RbOH	11,1	$3,04 \cdot 10^{-2}$	HCOOH	1,75	$1,77 \cdot 10^{-4}$
21	HNO ₃	4,4	$1,64 \cdot 10^{-3}$	CH ₃ COOH	1,15	$1,75 \cdot 10^{-3}$
22	CsOH	9,5	$8,51 \cdot 10^{-4}$	C ₅ H ₉ COOH	2,75	$1,73 \cdot 10^{-5}$
23	HClO ₃	4,3	$2,02 \cdot 10^{-3}$	C ₂ H ₅ COOH	2,78	$1,34 \cdot 10^{-5}$
24	Ca(OH) ₂	10,9	$9,66 \cdot 10^{-3}$	C ₆ H ₅ COOH	2,45	$6,3 \cdot 10^{-5}$
25	HClO ₄	4,8	$6,34 \cdot 10^{-4}$	CH ₂ ClCOOY	2,60	$1,36 \cdot 10^{-5}$

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособ. / М.А. Иванова, М.В. Белоглазкина, И.В. Богомоллова, Е.В. Федоренко. - М.: Издательство РИОР, 2006. - 289 с.
2. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн./ Ю.А. Харитонов.-Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. для вузов. - 2001. - 559 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2т / Р. Кельнер, Ж. – М. Мерме, М. Отто, М. Видмер;пер. с англ. (Лучший иностранный учебник). - М.: "Мир": ТОВ "Издательство АСТ", 2004 – . - Т.1. - 2004. - 608 с.
4. Меркушева С.А. Методика решения задач по аналитической химии: учеб. пособие для хим. и биол. спец. вузов / С.А. Меркушева. - Мн.: Высш. шк., 1985. - 223 с.
5. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та інші. - К.: Лібра, 2000. - 552 с.

ЕЛЕКТРОННЕ УЧБОВО-МЕТОДИЧНЕ ВИДАННЯ

**Базаянц Георгій Вартанович
Доненко Вікторія Дмитрівна**

**УЧБОВИЙ ПОСІБНИК
ТА ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ
З ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ
(ГАЛУЗЬ ЗНАНЬ 0401 – ПРИРОДНІ НАУКИ»)
(НАПРЯМОК ПІДГОТОВКИ 6.040106 – «ЕКОЛОГІЯ, ОХОРОНА
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА Й СБАЛАНСОВАНЕ
ПРИРОДОВИКОРИСТУВАННЯ»)**

Підписане до випуску 18.11.2011 Гарнітура Times New.
Умов. друк арк. 5,69 Заявка № 444

Державний вищий навчальний заклад
«Донецький національний технічний університет»
Автомобільно-дорожній інститут
84646, м. Горлівка, вул. Кірова, 51
E-mail: druknf@rambler.ru

Редакційно-видавничий відділ

Свідчення про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 2982 від 21.09.2007