ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

«ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

О. В. Луганська

Н. П. Синяєва

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник для студентів спеціальності «Хімія»

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол № 7 від 27.03.2023 р.

Запоріжжя

2023

УДК: 543 (075.8)

ББК: 24.4я73

Л83

Луганська О. В., Синяєва Н. П. Теоретичні основи аналітичної хімії: навчальний посібник для студентів спеціальності "Хімія". – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – 77 с.

Навчальний посібник містить теоретичні відомості, завдання та запитання для самоконтролю, термінологічний словник, перелік рекомендованої літератури.

Призначений для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» спеціальності "Хімія" денної форми навчання.

Рецензент **Н.І. Пономаренко**

Відповідальний за випуск **Л.О. Омельянчик**

**ЗМІСТ**

ВСТУП 5

Тема 1. Особливості, предмет та завдання аналітичної хімії. Методи аналізу 7

1.1Особливості сучасної аналітичної хімії. Предмет науки, завдання та шляхи їх вирішення 7

1.1.1Методи аналітичної хімії 7

1.2Аналітичний процес, аналітичний сигнал 9

1.3 Інфраструктура аналітичної хімії 10

1.4 Запитання та завдання 11

Тема 2.Вимоги до методів аналізу. Умови проведення аналітичних реакцій. Пробовідбір 11

2.1Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них 11

2.2Пробовідбір 12

2.2.1Відбір проб речовин у газоподібному стані 13

2.2.2Відбір проб рідких речовин 13

2.2.3Відбір проб твердих речовин 14

2.2.4Способи усереднення проб 14

2.3Підготовка проби до аналізу 15

Тема 3.Помилки результатів аналізу, їх класифікація. Статистична обробка результатів аналізу 16

3.1Джерела помилок, їх класифікації 17

3.2Систематичні помилки 18

3.3Випадкові помилки. Їх оцінка 19

3.4Промахи, їх виявлення. Метод чотирьох середніх відхилень 22

3.4.1Застосування t-розподілу для перевірки промахів 23

3.4.2Межа визначення. Діапазон визначуваних концентрацій 23

3.5Запитання та завдання 23

Тема 4.Хімічні рівноваги в гетерогенних системах 24

4.1. Фактори, які впливають на розчинність речовин 25

4.1.1. Вплив іонної сили на розчинність сполук 25

4.1.2. Вплив однойменних іонів на розчинність 26

4.1.3. Вплив конкуруючих рівноваг на розчинність 26

4.2 Запитання та завдання 28

Тема 5.Гравіметричний аналіз 28

5.1. Розрахунки в гравіметричному аналізі 29

5.2. Вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм. Чутливість і

точність 30

5.3. Процес осадження та його роль у гравіметричному аналізі 31

5.3.1. Правила одержання кристалічних та аморфних осадів 32

5.4.Забруднення осадів 33

5.5. Способи очищення осадів у гравіметрії 34

5.6. Завдання та запитання 35

Тема 6.Титриметричний аналіз 36

6.1. Типи (способи) титрування 36

6.2. Об’ємно-аналітичні розрахунки 37

3. Способи стандартизації робочих розчинів у титриметрії 38

Тема 7.Метод протолітичного аналізу 39

7.1. Константи кислотності та основності 40

7.1.1 Характеристика розчинників 41

7.1.2. Напрямок перебігу протолітичних реакцій 42

7.2. Розрахунки pH розчинів протолітів 42

7.2.1. Розрахунки pH розчинів сильних протолітів 42

7.2.2. Розрахунки pH розчинів слабких протолітів 43

7.2.3. Розрахунки pH розчинів протолітів – амфолітів 44

7.2.4. Розчини багатопротонних кислот 44

7.3. Буферні розчини 46

7.4. Криві титрування. Індикатори в кислотно – основному титруванні. Помилки титрування 46

7.4.1. Титрування сильних протолітів 47

7.4.2. Алгоритм розрахунку кривої титрування слабкої кислоти розчином лугу 48

7.4.3. Індикатори в кислотно-основному титруванні 49

7.4.4. Інтервал переходу забарвлення індикаторів 50

7.4.5. Помилки титрування 50

7.5. Запитання та завдання 51

Тема 8.Окисно-відновні реакції в титриметрії 52

8.1. Особливості red-ox реакцій 53

8.2. Чинники, які впливають на величину потенціалу 54

8.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення 55

8.4. Окисно-відновні реакції в титриметрії. Криві титрування та

індикатори 55

8.5. Індикатори в окисно-відновних методах титрування 56

8.6. Способи титрування 57

8.7. Методи окисно-відновної титриметрії 57

8.8. Індикаторна помилка окисно-відновного титрування 58

8.9. Запитання і завдання 58

Тема 9.Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії 59

9.1. Конкуруючі рівноваги 61

9.2. Органічні ліганди 62

9.3. Комплексонометрія 64

9.3.1. Індикатори в комплексонометрії 65

9.3.2. Способи титрування в комплексонометрії 66

9.4. Запитання та завдання 66

Список рекомендованої літератури 76

ВСТУП

Аналітична хімія є одним з розділів хімії. Предмет хімії – хімічні елементи і їх сполуки, вона вивчає процеси перетворення одних речовин в інші. Аналітична хімія також займається дослідженням цих процесів, проте, на відміну від інших розділів хімії, має своїм головним завданням встановлення хімічного складу речовини. Тому аналітичну хімію визначають як науку, що вивчає властивості і процеси перетворення речовин з метою встановлення їх хімічного складу. Хімічні і фізичні властивості речовин є основою відповідних методів аналізу, тому нерідко говорять про аналітичну хімію як науку про методи встановлення хімічного складу речовин. Приведене визначення потребує розшифровки.

Встановити хімічний склад речовин означає відповісти на питання про те, які елементи або їх сполуки і в яких саме кількісних співвідношеннях містяться в аналізованому матеріалі. Залежно від характеру поставленого завдання розрізняють наступні види аналізу.

1. Елементний аналіз - встановлення наявності і змісту окремих елементів в цій речовині, тобто знаходження його елементного складу.

2. Фазовий аналіз – встановлення наявності і змісту окремих фаз досліджуваного матеріалу. Так, вуглець в сталі може знаходитися у вигляді графіту і у формі карбідів – сполук заліза (чи іншого металу) з вуглецем. Завдання фазового аналізу – знайти скільки вуглецю міститься у вигляді графіту і скільки у вигляді карбідів.

3. Молекулярний аналіз (речовий аналіз, його іноді неправильно називають фазовим аналізом) – встановлення наявності і вмісту молекул різних речовин (сполук) в матеріалі. Наприклад, в атмосфері визначають кількість CO, CO2, N2, O2 і ін.

4. Функціональний аналіз – встановлення наявності і вмісту функціональних груп в молекулах органічних сполук, наприклад аміно-(—NH2), нітро-(—NO2), нітрозо-(NO), гідрокси-(—ОН), карбоксильних (—СООН) і інших груп.

Відповідно до завдань встановлення хімічного складу розрізняють два види аналізу – якісний і кількісний. Завдання якісного аналізу – виявити, які саме елементи або їх сполучення входять до складу аналізованого матеріалу. Якісний аналіз зазвичай передує кількісному; мета останнього – знайти кількісні співвідношення між компонентами, знайденими при якісному дослідженні. Часто вирішується і вужче завдання – визначають кількість тільки одного або декількох (не усіх) компонентів проби. Результати аналізу дають можливість встановити хімічні формули синтетичних і природних сполук, оцінити відповідність різноманітних матеріалів вимогам виробництва.

Залежно від характеру аналізованого матеріалу розрізняють аналіз неорганічних і органічних речовин. Виділення аналізу органічних речовин в окремий розділ аналітичної хімії пов'язане з деякими особливостями органічних сполук в порівнянні з неорганічними. Часто перший етап аналізу полягає в переведенні проби в розчин. При аналізі неорганічних матеріалів розчинником найчастіше служить вода або водні розчини кислот і лугів. Отриманий розчин містить катіони і аніони тих, що підлягають визначенню елементів. Для їх виявлення застосовують реагенти, які взаємодіють з іонами, які визначають, як правило, дуже швидко, причому у більшості випадків реакції доходять до кінця. При аналізі органічних сполук нерідко необхідно провести попередню мінералізацію проби, тобто зруйнувати її органічну частину прокалюванням або обробкою концентрованими кислотами. Нерозчинні у воді органічні сполуки іноді розчиняють в органічних розчинниках; реакції між органічними сполуками зазвичай протікають повільно і майже ніколи не доходять до кінця причому вони можуть протікати по декількох напрямах з утворенням різноманітних продуктів реакції. У аналізі застосовують специфічні прийоми, наприклад визначають температуру плавлення або кипіння речовини з метою перевірки чистоти препарату. У аналізі складних сумішей органічних сполук головна роль належить методу газової хроматографії - його застосування в аналізі неорганічних речовин обмежене. Ці і деякі інші особливості виправдовують поділ аналізу на дві названі групи.

Існують фізичні і хімічні методи аналізу. Цей поділ дещо умовний, між методами обох груп немає різкої різниці. У обох випадках якісне виявлення і кількісне визначення складових частин аналізованого матеріалу засноване на спостереженні і вимірі якої-небудь фізичної властивості системи. Вимірюють, наприклад, електропровідність, щільність, інтенсивність забарвлення, інтенсивність радіоактивного випромінювання, масу, об'єм, електричний потенціал і на цій підставі роблять висновок про кількість цього елементу або його сполук. Проте при аналізі фізичними методами спостереження і вимір виконують безпосередньо з аналізованим матеріалом, причому хімічні реакції або зовсім не проводять, або вони грають допоміжну роль. У хімічних методах пробу піддають спочатку дії якого-небудь реагенту, тобто проводять певну хімічну реакцію, і тільки після цього спостерігають і вимірюють фізичну властивість. Відповідно до цього в хімічних методах аналізу головну увагу приділяють правильному виконанню хімічної реакції, тоді як у фізичних методах основний упор робиться на відповідне апаратурне оформлення виміру – визначення фізичних властивостей.

**Тема 1. Особливості, предмет та завдання сучасної аналітичної хімії.**

**Методи аналізу**

Аналітична хімія – наука про принципи та методи визначення хімічного складу речовини. Під хімічним складом розуміємо склад елементний, молекулярний, фазовий, ізотопний.

Зміст аналітичної хімії мінявся в ході її розвитку, що в першу чергу залежало від потреб виробництва та розвитку науки в цілому.

Українська аналітична хімія може пишатися своїми аналітиками: академіки А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко, професор І.В.П’ятницькій – київська школа, академіки М.С.Полуектов, В.А.Назаренко – одеська, Н.П.Комарь - харківська , професори Ю.І.Усатенко, В.Т.Чуйко – дніпропетровська, П.П.Кіш – ужгородська. Достойне місце займають їх учні.

* 1. **Особливості сучасної аналітичної хімії. Предмет науки, завдання та шляхи їх вирішення**

У наш час ми спостерігаємо новий виток розвитку аналітичної хімії, її межі розширились і перетнулися з усіма природознавчими науками та виробництвом.

Без аналітичної хімії не можуть існувати жодне виробництво, жодна зі сфер харчового аналізу, пити воду без її контролю на вміст багатьох сполук і елементів, не могли б дихати без аналітичного контролю повітря. Не занурилися б у такі глибини геологи, у живу клітину – біологи, у давнину – археологи, якби не розвивалися методи аналітичної хімії. Без аналітиків не можуть працювати радіотехніки, оскільки домішки 10% та менше змінюють властивості напівпровідників, особливо чистих речовин. Без аналітичного контролю неможливі технологічні процеси.

Усе це засвідчує, що сучасна аналітична хімія стала універсальною за поширенням та зв’язками з іншими науками. Це і є першою особливістю сучасної аналітичної хімії

Повернемося ще раз до змісту аналітичної хімії. Із наведеного визначення бачимо, що вона займається одержанням інформації про речові системи: природу та кількість складових частин, їх просторове розташування і локальний розподіл, зміну вмісту компонента за часом.

* + 1. **Методи аналітичної хімії**

Аналітична інформація існує в самому аналізованому об’єкті, але вона закодована. Завдання аналітиків виділити цю інформацію і розшифрувати її. Для її виділення необхідно подіяти якимось полем (фізичним, хімічним тощо), тобто прикласти енергію до аналізованої речовини. Для виконання цього завдання аналітична хімія розробляє й застосовує різноманітні методи. Їх можна класифікувати за явищем, яке впливає на одержання аналітичної інформації про склад речовин. За цією класифікацією методи поділяють на чотири групи:

1. *Хімічні* – у яких використовують енергію хімічної реакції;
2. *Фізико-хімічні* – ґрунтуються на використанні взаємодії речовини з фізичними полями (електромагнітним, електричним тощо), цій дії передує хімічна реакція;
3. *Фізичні* – використовують ці ж взаємодії без хімічної реакції;
4. *Біологічні* – використовують біохімічні процеси, взаємодію речовини з мікроорганізмами.

Таким чином, аналітична хімія застосовує для вирішення своїх завдань великий арсенал методів, пов'язаний з іншими науками. Це і є другою особливістю сучасної аналітичної хімії – універсальність методів вирішення її завдань.

Як уже згадувалось вище, хімічні методи ґрунтуються на хімічних реакціях. Реакції, які застосовують в аналітичній хімії, називають аналітичними реакціями. Вимоги до цих реакцій: вони повинні мати велику швидкість, зсунуті праворуч, тобто практично незворотні, подавати якийсь сигнал про аналізований елемент: осад AgCl, забарвлення розчинів Fe(SCN)3, Cu(NH3)42+, що свідчать про присутність іонів Ag+, Fe3+, Cu2+.

Реагент, за допомогою якого розпізнають присутність компонентів, називають аналітичним реагентом (АР), а сполуку, в яку переводять визначуваний компонент – аналітичною формою визначення компонента.

Наприклад, аналітична реакція Fe3+ + 3SCN→ Fe(SCN)3,

де SCN – аналітичний реагент; Fe(SCN)3 – аналітична форма.

Методи аналізу класифікують за завданнями , які вони вирішують:

1. Методи ідентифікації (виявлення) – це якісний аналіз, що вирішує, які компоненти містить аналізований об’єкт;
2. Методи визначення – кількісний аналіз, який дозволяє визначити кількісний вміст компонентів у речовині;
3. Методи розділення – це якісний і кількісний аналіз. Ці методи необхідні для розділення визначуваних та елементів, що заважають.

У кожній з цих груп методів застосовують і хімічні реакції, і фізичні явища.

Розглянемо такі поняття: принцип аналізу, метод та методика аналізу.

Принцип аналізу – це явище, на якому ґрунтуються методи аналізу.

Методи аналізу – це стратегія одержання аналітичної інформації безвідносно об’єкта аналізу. Хімічна взаємодія – принцип, гравіметричний аналіз, титриметрія – методи хімічного аналізу.

Методика аналізу – це тактика одержання конкретної інформації про вміст якогось елемента в речовині; гравіметричне визначення барію в розчині, титриметричне визначення кальцію в крейді, вапняку.

Метод аналізу – це процес переробки аналітичної інформації, яка існує в аналітичному об’єкті й обов’язково пов’язана з аналітичним сигналом.

* 1. **Аналітичний процес, аналітичний сигнал**

В аналітичній реакції сигналом є спостережуваний ефект – поява осаду (BaSO4), забарвлення розчину (Cu(NH3)42+, Fe(SCN)63-), газоподібної речовини (CO2, SO2). У фізико-хімічних методах аналізу – це поглинання або емісія електромагнітного випромінювання, забарвлення, потенціал систем, сила струму та ін.

Таким чином, сигнал, як носій інформації про склад речовини, є аналітичним сигналом. Він має якісну й кількісну характеристики. Поява осаду AgCl – це аналітичний сигнал наявності Cl- у розчині, забарвлення розчину в яскраво-синій колір свідчить про присутність Cu2+. Якісні характеристики аналітичного сигналу пов’язані з концентрацією чи кількістю компонента й використовуються в кількісному аналізі.

Аналізований об’єкт слугує носієм статистичних аналітичних сигналів, які ми не можемо спостерігати. Їх необхідно перевести в динамічні сигнали, які можна вимірювати. Для цього необхідно провести аналітичний процес, який складається з багатьох стадій:

1. Постановка завдання, вибір методу аналізу. 2. Пробовідбір. 3. Пробопідготовка (розчинення, маскування компонентів, які заважають, або розділення, переведення в аналітичну форму). 4. Вимірювання сигналу. 5. Розрахунки та оцінка одержаних результатів.

Взаємодія речовин із полем і є процес одержання динамічних сигналів, тобто кодування аналітичних сигналів. Декодування – це одержання статистичної інформації у вигляді рівняння y=f(c), де y – кількісна характеристика аналітичного сигналу; c – концентрація аналізованого компонента.

За результатами аналізу будують графік (рис.1.1) або складають таблицю

(табл. 1.1).

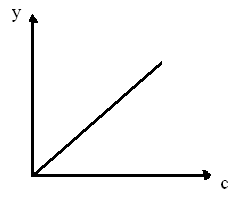


Рис. 1.1. Градуювальний графік

Таблиця 1.1

Градуювальна таблиця

| Аналізований  об’єкт | У | | |
| --- | --- | --- | --- |
| У1 | У2 | У3 |
|  |  |  |  |

Концентрацію с можна виразити в таких одиницях: а) моль, ммоль, кмоль; б) г, мг, мкг; в) г/л, мг/мл, мкг/мл, нг/мл.

Якщо результати подаються в масових одиницях, обов’язково необхідно вказувати об’єм аналізованої проби.

* 1. **Інфраструктура аналітичної хімії**

Перед аналітичною хімією стоять як наукові, так і практичні завдання, тобто вона складається з теоретичної аналітичної хімії та аналітичної служби.

Теоретична аналітична хімія вирішує такі завдання, як пошук нових й удосконалення існуючих методів аналізу, розробка конкретних методик аналізу, удосконалення пробопідготовки, винаходи нових аналітичних приладів, синтез нових аналітичних реагентів.

Відкриття нового методу аналізу – це велике наукове досягнення. За ряд методів аналітичної хімії вчені-хіміки одержали Нобелівські премії.

Практична аналітична хімія – це і є аналіз, оскільки застосовує розроблені наукові досягнення для вирішення конкретних завдань аналізу.

Аналіз – комплексне поняття, яке включає:

1)Якісний та кількісний аналіз; 2) валовий (загальний) та локальний аналіз; 3) деструктивний та не деструктивний аналіз; 4) контактний та дистанційний аналіз; 5) дискретний та безперервний аналіз.

За розміром аналітичної проби аналіз поділяють на декілька груп: макро-, напівмакро-, мікро- та ультрамікроаналіз. Проба для аналізу – це частка речовини, яка аналізується. Вона повинна бути показовою, тобто її склад повинен максимально відповідати складу всієї речовини.

За вирішуваними проблемами аналіз поділяють таким чином:

1.Ізотопний – потрібний археологам, геологам, хімікам, радіохімікам. 2. Елементний – найбільш поширений аналіз, який використовується в різних галузях. 3. Речовинний – аналіз токсичних речовин; необхідно не тільки визначити вміст Hg2+ , але й сполуку, у вигляді якої вона існує в аналізованій речовині( Hg(CH3)2, Hg(C2H5)2 більш токсичні, ніж Hg2+). 4. Молекулярний – аналіз повітря, газів (SO2,CO2 та ін.). 5. Фазовий аналіз – визначення окремих фаз сплавів.

Якісний аналіз є: систематичний – повний аналіз з розділенням катіонів та аніонів на невеликі групи та дробний – визначення кожного елемента в присутності інших.

* 1. **Запитання та завдання**

1. Сформулюйте особливості сучасної аналітичної хімії.
2. Предмет аналітичної хімії.
3. Наведіть основні класифікації методів аналітичної хімії.
4. Вимоги до аналітичної реакції.
5. Дайте визначення аналітичної інформації та аналітичного сигналу. Наведіть приклад.
6. Який зв'язок між поняттям «спосіб аналізу» - «метод аналізу» - «методика аналізу»?
7. Аналітичний процес, його стадії.
8. На чому ґрунтуються хімічні методи аналізу?
9. Основи фізико-хімічних та фізичних методів аналізу.
10. Інфраструктура аналітичної хімії.
11. Розшифруйте поняття «хімічний аналіз».

**Тема 2. Вимоги до методів аналізу. Умови проведення аналітичних реакцій. Пробовідбір**

**2.1. Метрологічні характеристики методів аналізу та вимоги до них**

Основні вимоги до методів аналізу – чутливість, правильність, точність, вибірковість, простота виконання, експресність, можливість автоматизації, економічність. Не всі вони притаманні одному методу. Якщо метод високочутливий, він рідко буває експресним.

Розглянемо ці вимоги. Чутливість, точність, вибірковість – це метрологічні характеристики методу аналізу або аналітичної реакції.

Чутливість – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції. У кількісному аналізі чутливість позначають як Сн (нижня визначувана концентрація), у якісному – як МВ (межа виявлення).

Правильність результатів аналізу – це мале відхилення одержаних результатів від істинного вмісту або середнього результату:Δx = xi ±μ, Δx = xi ± χ

·100%, де Δx – абсолютне відхилення або помилка; xi – результат аналізу;

 = - середній результат; E – відносна помилка.

Відтворюваність результатів аналізу – це мале відхилення одержаних результатів між собою, тобто результатів паралельних аналізів.

Точність – це поєднання правильності та відтворюваності, мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонентав аналізованому зразку.

Вибірковість – можливість визначення одного елемента в присутності інших.

Експресність є швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

Застосування ЕОМ сприяє підвищенню експресності. Установка «Полівак» (Італія) дозволяє визначити 25 елементів. Скорочення визначення одного елемента на одну хвилину дає економію в 750 тис. доларів за рік, тобто підвищує економічність аналізу.

Підвищенню експресності сприяє автоматизація та математизація методів аналізу. Найбільш автоматизованим є аналіз газів (на 97%). З цією метою розробленні різноманітні газоаналізатори (SO2,CO, H2, O3, NO2 та ін.). Гібридні методи аналізу: хроматоспектрометр + ЕОМ; екстракційно-спектрофотометричні методи дозволяють не тільки визначати, а й попередньо розділяти складні суміші аналізованих компонентів.

**2.2. Пробовідбір**

Для одержання правильного результату аналізу необхідно знати вагу кожного ступеня аналітичного процесу, його внесок у помилки аналізу. Перша стадія – *вибір методу аналізу*, який залежить від постановки завдання, необхідної точності. При виборі методу аналізу необхідний «здоровий глузд та знання переваг та недоліків існуючих методів» (Скуг, 1979).

Стадії 2-4 (пробовідбір, пробопідготовка, вимірювання аналітичного сигналу) є джерелом помилок в аналізі. Завдання аналітика – звести ці помилки до мінімуму. Для цього необхідно знати тонкощі кожної з цих стадій.

*Пробовідбір*

В аналітичній лабораторії аналізують тільки частину речовини. Аналізовану речовину називають об’єктом аналізу, елемент або групу елементів, які визначають, - компонентами, частку речовини, яку аналізують, - аналітичною пробою.

Вимоги до аналізованої проби: вона повинна відповідати складу аналізованого об’єкта, тобто бути представницькою відносно об’єкта.

Відбір проби є важливою стадією аналітичного процесу, він відповідає за ряд помилок аналізу. Для того щоб проба відповідала за складом і властивостям складу аналізованого об’єкта. Спочатку відбирають генеральну пробу, яка може складати від 1 до 50 кг. Після усереднення відбирають лабораторну пробу (25 г – 1 кг).

Лабораторна проба розділяється на три частини. Перша – для попередніх досліджень, друга – для проведення аналізу (аналізована проба), третя – для арбітражу (перевірки).Аналізований об’єкт

Генеральна проба (1-50 кг)

Лабораторна проба (25 г – 1 кг)

Попереднє дослідження Арбітраж

Аналізована проба (1-10 г)

n1 n2  n3  n4

наважки(10мг – 1г)

Пробовідбір залежить від агрегатного стану об’єкта, однорідності та розміру часток.

**2.2.1. Відбір проб речовин у газоподібному стані**

Речовини в газоподібному стані характеризуються високою однорідністю, генеральна проба може бути великого об’єму, ця величина залежить від вмісту аналізованого компонента. Невеликі за об’ємом проби можна відбирати в спеціальні ємкості-бюретки, евакуйовані колби, піпетки, газові поглиначі.

Складніше відбирати проби у потоці. Існують спеціальні тести на відбір проб. Відбір проб проводять у різний час, на різній висоті.

Є також способи безперервного відбору проб повітря в автоматичних аналізаторах токсичних домішок SO2, NO2, NO та ін.

**2.2.2. Відбір проб рідких речовин**

Рідини можуть бути гомогенними або гетерогенними.

Оскільки гомогенні рідини досить однорідні,їх переміщують і відбирають проби, вимірюючи об’єм бюретками, піпетками, вимірювальними колбами. Складніше відбирати проби неоднорідних рідин, вони часто розшаровуються, тому необхідна попередня гомогенізація. Це може бути перемішування, нагрівання, дія УЗ (ультразвуку). Якщо гомогенізація не досягнута, пробу відбирають желонкою(рис.2.2.).

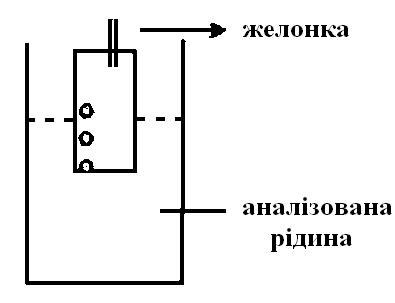


Рис 2.2. Відбір проби неоднорідної рідини

**2.2.3. Відбір проб твердих речовин**

Найбільш складна процедура – відбір проб твердих речовин, особливо при високій неоднорідності та різному розмірі частинок.

Основні етапи пробовідбору:

1. Відбір генеральної проби (іноді до 50 – 100 кг).
2. Подрібнення на спеціальних млинах.
3. Усереднення та відбір лабораторної проби.

Ці етапи відбору проби характерні для сипких речовин.

Проби зливків металів, сплавів відбирають висвердлюванням у різних місцях і на різній глибині.

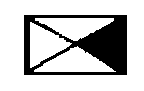
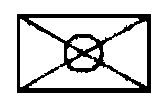
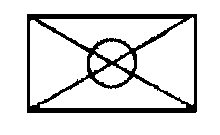
Від стрижнів відпилюють декілька частин:за правилами кожну третину використовують для аналізу. Кусочки металу потім подрібнюють.

**2.2.4. Способи усереднення проб**

Проби можна усереднювати методом конверта й квартуванням.

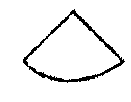
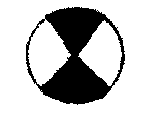
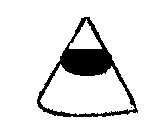
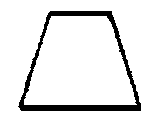
Метод конверта: подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють те саме, із третього конверта відбирають четвертину (рис.2.3).

При квартуванні насипають речовину у вигляді конуса і далі відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось, ділять на чотири частини, відбирають дві четвертини і повторюють всі операції три – чотири рази (рис.2.4.).



1 2 3

Рис. 2.3. Усереднення аналітичних проб методом конверта



1 2 3 4

Рис. 2.4. Усереднення проб методом квартування

* 1. **Підготовка проби до аналізу**

Підготовка проби до аналізу включає декілька стадій:

1. Висушування проби.
2. Розкладання проби.
3. Усунення впливу компонентів, що заважають: маскування, розділення.

У пробі може бути присутня незв’язана хімічна вода, хімічно зв’язана та конституційна вода. Незв’язана вода – це H2O, яка сорбована речовиною (гігроскопічна волога), хімічно зв’язана – це кристалогідратна вода (CaC2O4· 2H2O, CuSO4·5H2O). Конституційна вода входить до структури речовини Ca(OH)2, KHSO4.

При висушуванні проби усувається гігроскопічна вода. Висушують або на повітрі, при цьому одержують повітряно сухий зразок, або в сушильній шафі при 100-1050С.

Для деяких методів аналізу – спектральних, рентгено-структурних, - не потрібно розкладати пробу. Але більшість методів аналізу ґрунтується на проведенні хімічної реакції в розчинах. Вибір способу розкладання проби залежить від декількох чинників: природи матриці (основи) речовини, особливостей визначуваного компонента. Наприклад, для визначення лужних металів обирають один шлях, для Fe, Al, Ti – інший. Крім того, спосіб розкладання залежить від мети аналізу та обраного методу.

Існують мокрий та сухий способи розкладання. Мокрий – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках. Сухий – сплавлення, спікання, термічна деструкція. При розчиненні проб у кислотах є декілька переваг: розчин не забруднюється катіонами, кислоти (HCl, HNO3) легко усуваються із реакційного середовища, вони мають різні властивості: можуть бути розчинниками і окиснювачами (табл.2.1).

У хімічних лабораторіях, як правило, є концентровані кислоти: HCl, густина 1,18 – 1,19 г/см3,ω = 36 – 38% (13 моль), H2SO4, ρ = 1,96 -1,98 г/см3, ω = 96 – 98% (26 моль ); HClO4 ω = 60% оцтова льодова кислота (100%).

Для сухого розкладання використовують спеціальні речовини – плавні. Це солі і пероксиди лужних металів, іноді застосовують їх суміші. Плавні є лужні – Na2CO3, K2CO3, NaOH, Na2B4O7; кислі – K2S2O7, B2O3; окиснювачі – Na2O2, Na2CO3 = KNO3, KClO3 (табл.2.2).

Гарячий плавень розчиняють у воді.

Крім сплавлення застосовують спікання. При цьому зменшується надлишок плавня, знижується температура.

Таблиця 2.1

Найважливіші розчинники та їх дія

| Розчинник | Об’єкт аналізу | Дія розчинника |
| --- | --- | --- |
| HCl | Me,MeO | Розчинення,  комплексоутворення |
| HNO3 | Me, MeO | Окиснення |
| H2SO4 | Me сплави, органічні сполуки | Окиснення |
| HClO4 | Сплави, Fe, нержавіючі сталі | Окиснення |
| HF | Силікати | Розкладання з утворенням  SiH4 |
| HCl:HNO3  3:1  (царська  Горілка) | Сплави, благородні метали | Окиснення,  комплексоутворення |
| H2SO4 + HClO4  + H3PO4 | Феросплави | Окиснення,  комплексоутворення |
| Луги | Аl, aбо його сплави | Розчинення |

Таблиця 2.2

Основні плавні для розкладання проб

| Плавень/t,0C | Аналізований об’єкт | Матеріал посуду |
| --- | --- | --- |
| NaOH, 850 | Силікати, сульфати, фосфати | Pt |
| NaOH, 318 | Силікати | Ni |
| Na2CO3 + NaNO3  3:2 | Сульфіди металів | Fe |
| K2S2O7 | Оксиди | Pt, фарфор |

Один із способів розкладання є термоліз - розкладання при високій температурі під тиском. У такий спосіб розкладають органічні речовини, каучук, деякі газоподібні речовини.

**Тема 3. Помилки результатів аналізу, їх класифікація. Статистична обробка результатів аналізу**

Реальні об’єкти аналізу або досліджень являють собою складні багатокомпонентні системи. Практично всі можливі в них взаємодії, результати деяких операцій важко передбачувані. Тому абсолютно правильний, точний результат одержати неможливо. Завдання перетворюється на розробку аналізів, які давали б мінімальні помилки. **3.1. Джерела помилок, їх класифікації**

При проведенні аналітичного процесу помилки можуть виникати на різних стадіях:

1. При відборі та усередненні аналітичної проби, особливо це стосується твердих зразків.

2. У процесі розділення та збагачення.

3. При переведенні аналізованого компонента в аналітичну форму за рахунок неповного перебігу реакцій, конкуруючих реакцій тощо.

4. При вимірюванні аналітичного сигналу.

Усе це необхідно врахувати при виборі методу аналізу. Якщо відомо, що досить великі помилки допускаються при пробовідборі, не слід вибирати високочутливу методику, оскільки загальна помилка результатів аналізу визначається стадією, в якій допущено максимальну помилку.

За характером чинників, які викликають помилки,їх класифікують на систематичні, випадкові та промахи.

За способом подання помилки поділяють на абсолютні та відносні. Помилку можна віднести до одиничного результату, середньої величини, серії однотипних вимірювань, методики аналізу.

Систематичні помилки є наслідком таких чинників: незбіг чіткої зміни забарвлення індикатора з кінцевою точкою титрування (індикаторна помилка), за рахунок неточностей вимірювального посуду, методичні помилки. Перелічених помилок можна уникнути або врахувати їх.

Випадкові помилки обумовлені флуктуаціями при вимірюванні аналітичних сигналів, уникнути їх неможливо, їх необхідно оцінювати.

Промахи – це результати, які випадають із серії вимірювань.

Правильність, відтворюваність результатів аналізу пов’язана з помилками.

Правильність результатів – це близькість одержаних результатів аналізу до істинного значення, яке визначається μ (математичне сподівання), або до середнього результату  , якщо μ невідоме (рис. 3.1).



3.1. Відтворюваність і правильність хімічного аналізу

Кожен із експериментально одержаних результатів аналізу позначають Хn середній результат, X , де n – кількість одержаних результатів.

Різницю між одержаним результатом та μ або  називають абсолютною помилкою Δ(Хі)=Хіμ або Δ(Хі)=Хі

Якщо віднести величину абсолютної помилки до μ або , одержимо відносну помилку δ = або δ =.

Цю помилку можна подавати в частках або відсотках. Під відтворюваністю розуміють близькість одержаних результатів між собою, вона визначається різницею між одержаним результатом і середньою величиною: Δ(Хі)=ХіХ.

Правильність результатів пов’язана із систематичними помилками, відтворюваність – із випадковими.

Під точністю аналізу розуміють загальну помилку.

**3.2.Систематичні помилки**

Систематичні помилки є трьох типів:

1) джерела помилок відомі, їх можна врахувати;

2) джерела невідомі, але помилку можна врахувати в ході аналізу;

3) ні природа, ні величина помилки невідомі.

До першого типу помилок відносять індикаторні помилки, помилки, які виникають у процесі роботи на терезах за рахунок різниці в питомій вазі гир та зважуваної речовини, реактивні. Ці помилки можна розрахувати.

Другий тип систематичних помилок: інструментальні, методичні, еталонні.

Інструментальні помилки частково мають випадковий, частково – систематичний характер. Випадкові – флуктуації результатів вимірювання, систематичні – помилки градуювання приладів, посуду. Такі помилки можна врахувати.

Реактивна помилка обумовлена чистотою використаних реактивів. Якщо відома марка реактиву (х.ч. – хімічно чистий, ч.д.а. – чистий для аналізу, ч. – чистий, ос.ч. – особливо чистий), вміст домішок можна врахувати – він позначений на етикетці – або нівелювати холостою пробою.

Методична помилка складається із помилок окремих аналітичних операцій і важко піддається врахуванню.

Аналітику важливіше не розраховувати систематичну помилку, а знайти шляхи її виявлення та усунення.

Для перевірки наявності систематичної помилки застосовують ряд способів. Це – паралельний аналіз з відомим вмістом, застосування альтернативної методики, варіювання величиною наважки.

Такий спосіб як релятизація, тобто аналітичне визначення відносно іншого об’єкта, дозволяє виключити систематичну помилку. Іноді її можна перевести у випадкову (рендомізація). Якщо розглядати систематичну помилку серії приладів (наприклад, бюреток), її можна вважати випадковою.

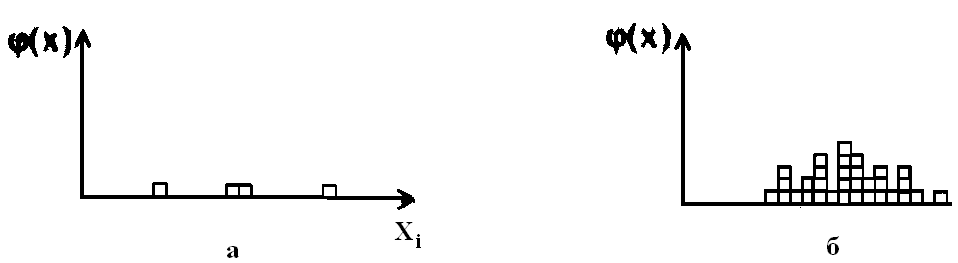
**3.3. Випадкові помилки. Їх оцінка**

Безумовно, межа між систематичними й випадковими помилками дуже умовна. Для виключення систематичних помилок необхідно знайти їх джерело, а потім – способи їх усунення.

Випадкові помилки неможливо виключити, їх необхідно оцінювати.

Повторні вимірювання якоїсь величини – результатів аналізу чи дослідження, приводять до появи випадковихрозкидів навколо істинної величини, ці випадкові помилки і визначають відтворюваність результатів даного визначення.

Одержані експериментатором результати можна розглядати як набір випадкових величин, які можна описати деякими законами, наприклад для них виконується нормальний розподіл Гауса (рис.3.2).



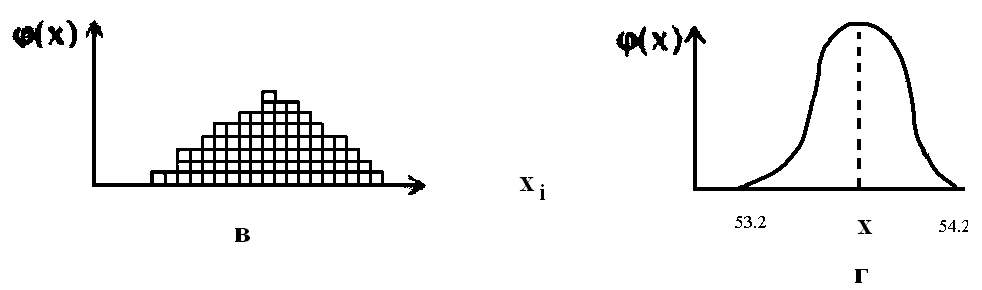


Рис. 3.2. Розкид результатів визначення Fe у Fe2O3 залежно від кількості визначень: a – n = 4; б – n = 32; в – n = 70; г – n → ∞

Плавна крива (рис 3.2. г) являє собою генеральну сукупність усіх можливих результатів визначення вмісту заліза в руді Fe2O3, а кожний менший набір – вибірку із цієї генеральної сукупності. Форма кривої обумовлена нормальним законом розподілу помилок і має назву кривої нормального розподілу Гауса. (рис. 3.2 г), де Хi – випадкова величина; φ (Хi) – щільність вірогідності появи випадкової величини Хi ; μ – математичне сподівання величини Х.

Наведені величини об’єднують в рівняння кривої Гауса: φ*(Х)=*,

Границею є істинний вміст компонента μ або , якщо істинний вміст невідомий. Тобто більшість Хі будуть близькими до μ або , ступенем розкиду є квадрат величини дисперсії σ2 або квадратична помилка σ. Вона характеризує границі розкиду результатів аналізу, тобто їх відтворюваність. Для генеральної сукупності Хі: σ = , а для вибірки з кінцевими значеннями n квадратичну помилку позначають S, вона дорівнює S=. Число (n – 1) називають ступенем свободи. Величина S (квадратичне відхилення) і є оцінкою випадкових помилок результатів аналізу. Якщо n велике, то S досягає значення σ: σ=limS при n→∞.

Розраховують квадратичне відхилення одного результату Хі або середнього :

S=; Sx =  = .

Якщо віднести Sxi  до , така величина буде характеризувати відносну квадратичну помилку, яку виражають або в частках, або у відсотках і позначають Sr:

Sr = , Sr= .

Приклад 1. Розрахунок Sxi, Sr.

При визначенні Берилію в зразку бронзи одержали такі результати, %: при n =13, Xs = (2,05)3; 2,09;(2,12)3;2,16;(2,18)3; 2,19; 2,25.

Знайдемо  =  = 2,13

Крім середнього значення  іноді використовують медіану М – це один із результатів визначення, відносно якого кількість результатів з більшим чи меншим значенням однакова. У нашому випадку медіаною є М = 2,12, тобто центральне Хі, якщо розташувати всі знайдені результати у порядку зростання.

Якщо n – парне число, М = , де Х1 і Х2 – 2 центральних значення.

Розрахуємо Sxs=  = 0,062 Sr =  =  = 2,91%

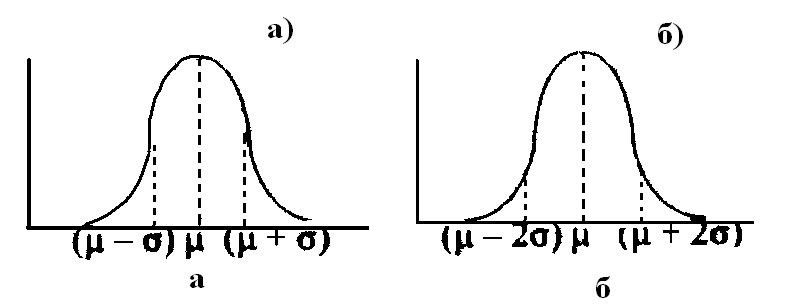
Таким чином, число 0,62 характеризує розкид результатів; відносна квадратична помилка складає 2,91%.

Для повної характеристики одержаних результатів необхідно встановити інтервал розкиду результатів аналізу, в яких із певною ймовірністю попадають одержані результати. ΔХ – помилка,  - середній результат, *a –* ймовірність того, що результат вимірювання Хі відрізняється від істинного значення не більше ніж на ΔХ:

*а* = Р( – ΔХ < Х <  + ΔХ)

Величину *а* називають довірчою ймовірністю або коефіцієнтом надійності, а інтервал від  – ΔХ до  + ΔХ – довірчим інтервалом (рис.3.3.).

Якщо ΔХ – квадратична помилка, то з кривої Гауса витікає, що при *а* = 0,68 довірчий інтервал – (±σ), *а* = 0,95 - (±2σ), *а* = 0,99 - (±3σ).



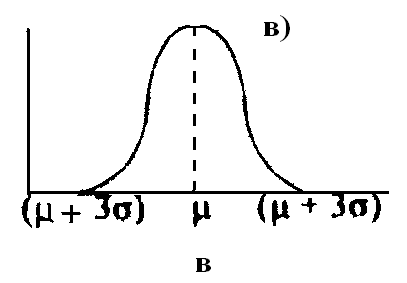


Рис. 3.3. Характеристика довірчого інтервалу залежно від величини *а*:

а – *а* = 0,68; б – *а* = 0,95; в – *а* = 0,99

В аналітичній хімії для характеристики результатів аналізу достатньо задаватися коефіцієнтом надійності *а* = 0,95 і характеризувати довірчий інтервал подвоєною квадратичною помилкою ±2σ. Але таке співвідношення справедливе для великого числа n, тобто для генеральної сукупності.

Для вибірки з неї, коли замість σ користуємось величиною S, коефіцієнт при ній буде відрізнятися від 2, чим менше n, тим більше цей коефіцієнт відрізняється від 2.

Розраховуючи довірчий інтервал для вибірки величини X, застосовують формулу Δ = ·t*a*, *f* =S· t*a*,*f*,а сам інтервал відповідає ±Sxi· t*a*,*f*, де Sxi – квадратична помилка середнього результату; а t*a*,*f –* коефіцієнт Стьюдента з так званого t-розподілу випадкових чисел для заданої ймовірності *а* та ступенясвободи f = n-1. t*a*,*f* знаходять за таблицями в довідниках або підручниках.

Приклад 2. Розрахунок довірчого інтервалу.

Повернемось до попереднього завдання розрахунку статистичних характеристик результатів визначення Берилію. Ми розраховували Sxi і Sr при *а* = 0,95 і f = 13 – 1 = 12. За формулою ±S t*a*,*f*  розрахуємо довірчий інтервал.

У довіднику знаходимо значення t(*а* = 0,95, f = 12) = 2,2.

Довірчий інтервал становить 2.13±·2.2 = 2.13±0.037.

Таким чином, довірчий інтервал становить 2,09 – 2,17%.

Це означає, що ми гарантуємо попадання в цей інтервал 95 із 100 .

Як бачимо, для n = 13 коефіцієнт Стьюдента (2.2) мало відрізняється від теоретичної величини (2,0). Цей коефіцієнт дуже відрізняється від 2 для малих n. При *а* = 0,95 для двох паралельних визначень t*а*=0,95,f=1=12,71, для n = 3 – 4,39, для n = 4 – 3,18, для n = 5 – 2,78.

При збільшенні кількості паралельних результатів довірчий інтервал звужується, тобто точність аналізу стає вища при даному коефіцієнті надійності.

Наприклад, при n = 2 Δ=±12,71 = ±9Sxi, при n = 3 Δ=±4,3= ±2,5Sxi, для n = 5 Δ=±4,3= ±1,24Sxi. Таким чином, найбільший вплив величини n спостерігається до n = 4-5, а далі стає значно повільнішим. Тому в рядових лабораторіях виконують 4 -5 паралельних визначень. І тільки при розробці нової методики виконують 13 – 30 паралельних визначень, при цих значеннях t*a*,*f*  наближається до теоретичного значення генеральної сукупності 2: ± 2σ.

Приклад 3. Розрахунок метрологічних характеристик титриметричного визначення заліза в руді при n = 6: Хі – 26,2; 26,0; 27,5; 25,6; 25,9; 24,9%.

Знайдемо  =  = 25,9, для знаходження медіани розташуємо результати в порядку їх зростання: 27,5; 26,2; 26,0; 25,2; 24,9: М =  = 25,8.

Далі знайдемо S= Sx =  =  = 0,388.

Довірчий інтервал  ±Δ = *а* ± Sx·t0,95;f=5 = 2,59 ± 0,388·2,78 = 25,9 ±1,08.

**3.4. Промахи, їх виявлення**

У наведеному вище прикладі результат 27,5 % викликає сумнів. Чи можна його віднести до промаху, тобто до результату, який необхідно відкинути з вибірки. Універсального способу перевірки малоймовірних результатів немає. Є декілька різних способів перевірки наявності промахів.

**3.4.1. Метод чотирьох середніх відхилень**

Продемонструємо цей метод на прикладі 3.

Знайдемо для всієї вибірки:  ± 25,9. Тепер відкинемо результат 27,5 і знайдемо новий 1 = 25,6. Знайдемо δ =  для всієї вибірки і вибірки без “промаху» δ = 0, δ1 = -0,02.

Знайдемо різницю між промахом і 1 : 27,5 -25,6 = 1,9 і порівняємо з 4δ1: 1,9 > 4(-0,02).

Якщо різниця між «промахом» і 1 для вибірки без «промаху» більше чотирьох відносних відхилень для цієї вибірки, малоймовірний результат є промахом з ймовірністю 99%, його необхідно відкинути.

Якщо достатньо ймовірності 95%, то порівнюють цю різницю з 2,5·δ1: 1,9 > 2,5·(-0,02).І за цим критерієм результат 27,5% є промахом.

**3.4.2. Застосування t-розподілу для перевірки промахів**

Знаходять квадратичне відхилення Sxi середнього результату для вибірки без «промаху». Потім розраховують довірчий інтервал Х1±Sxi·t*a*,f.

Будь-яке значення, яке виходить за межі інтервалу, є промахом. У попередньому прикладі 1 = 25,6; Sxi= 0,4. При *а* = 0,95, tf=4= 2,78. Отже, довірчий інтервал дорівнює ДІ = 25,6 ± 2,78 = 25,6 ± 0,58 = 26,18 – 25,02.

Значення 27,5 не попадає в знайдений інтервал і є промахом.

**3.5. Межа визначення. Діапазон визначуваних концентрацій**

Однією з важливих характеристик методу, методики є чутливість, яку характеризують межею виявлення – мінімальна кількість (mmsn) або мінімальна концентрація, яку можна виявити за допомогою даної методики або аналітичної реакції із заданою ймовірністю *а* (0,95 або 0,99), стосується якісного аналізу.

Межу виявлення можна виразити й через мінімальний аналітичний сигнал ymin, який легко відрізнити від сигналу фону yф.

Найчастіше межу виявлення розраховують за рівнянням Сmin = ,

де Sф – стандартне відхилення аналітичного сигналу фону (n ≥ 20);

S – коефіцієнт чутливості (S=).

У кількісному аналізі чутливість – це мінімальна концентрація Сн, яку можна визначити з Sr ≤ 0,33. Узагалі в кількісному аналізі знаходять діапазон визначуваних концентрацій: верхня межа Св та нижня – Сн. Більш важливою характеристикою є Сн.

**3.6. Запитання та завдання**

1. Дайте визначення термінам: правильність, відтворюваність, систематична помилка, випадкова помилка.
2. Що таке середній результат, медіана, абсолютне та відносне відхилення?
3. При визначенні вмісту Хлору (%) в пробі твердого хлориду одержані такі результати: 59,83; 60,04; 60,75; 59,88; 60,33; 60,24; 60,28; 59,77. Розрахуйте середній результат, стандартне відхилення, відносне стандартне відхилення Sr.
4. Шість вимірів масової частки TiO2 у вагоні руди титану дали середній результат 58,6 % TiO2, стандартне відхилення S = 0,7%. Розрахуйте довірчий інтервал середнього для *а* = 0,95% і *а* = 0,90%. Порівняйте їх.
5. Що таке «промахи»? Як перевірити чи є результат промахом?
6. Які закони розподілу випадкових чисел Ви знаєте?
7. Що таке генеральна сукупність випадкових величин та вибірка з неї? Як вони пов’язані?
8. Чи є сенс робити більше тринадцяти вимірювань вмісту визначуваної речовини?

**Тема 4. Хімічні рівноваги в гетерогенних системах**

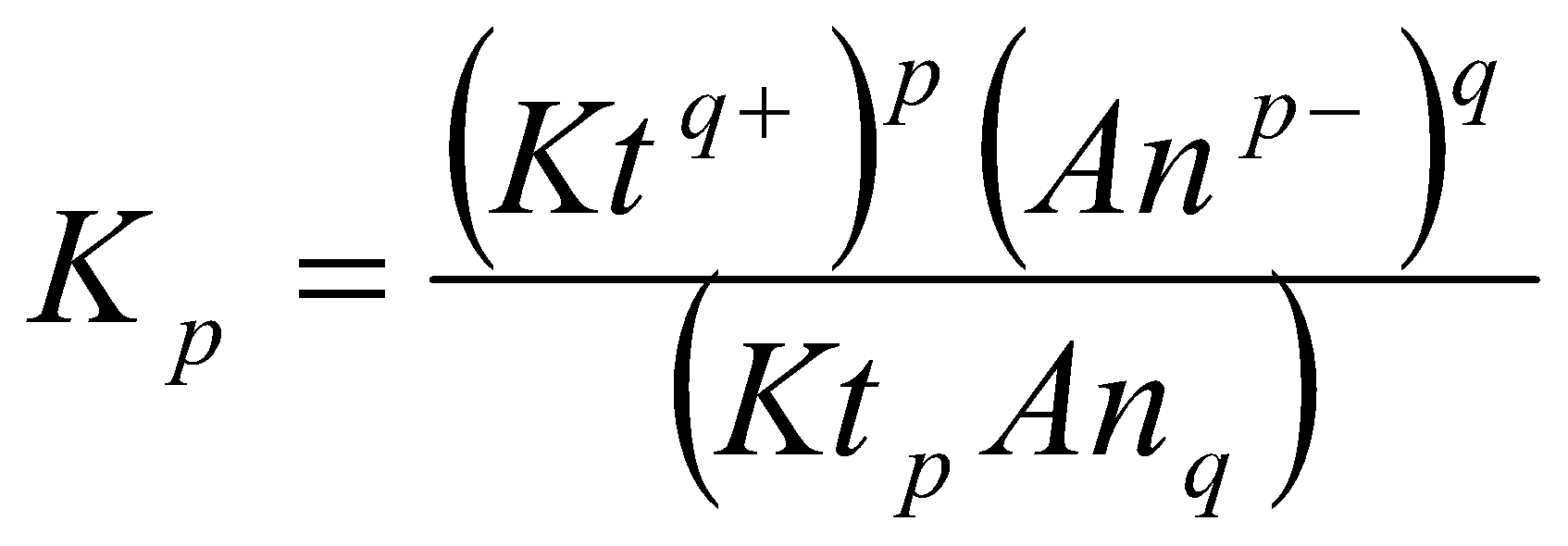
Гетерогенна система складається з декількох фаз, наприклад осад і розчин – це двофазна система, в якій перебігає ряд процесів.

Малорозчинні сильні електроліти частково дисоціюють:

KtpAnq ↔Ktq+ + Anp-

тверда фаза розчин

Запишемо константу рівноваги для цієї реакції:

, **де** – активна концентрація частинок, активна концентрація осаду (KtpAnq) приймається такою, що дорівнює 1.

ДР*а* = (Kt q+) p (An p-)q = [Kt q+]p[Anp-]q· *f* Ktp · *f* Anq = ДРс·Д*f*,

де ДРс – концентраційний добуток розчинності.

Таким чином, добуток розчинності малорозчинного електроліту є добуток активних концентрацій іонів у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, у насиченому розчині. ДРс – це концентраційний добуток розчинності: ДРс = [Krq+]p[Anp-]q.

Якщо [Ktq+]p[Anp-]q < ДРс, осад не утворюється; [Ktq+]p[Anp-]q = ДРс – насичений розчин, рівновага між осадом і розчином; [Ktq+]p[Anp-]q > ДРс – активно утворюється осад.

Наведені рівняння уможливлюють керування утворенням або розчиненням осадів.

За допомогою добутку розчинності речовини розраховують розчинність S:

1. KtAn ↔ Kt+ + An-, S2 = ДР, S = .

S S

1. KtAn2 ↔ Kt2+ + 2An-, ДР = [Kt2+][An-]2 = S·(2S)2 = 22·S3, S = .

S 2S

У загальному випадку маємо

KtpAnq ↔ pKtq+ + qAnp-, ДР = [Ktq+]p[Anp-]q = (pS)p·(qS)q = pp·qqSp+q ,

S = .

Це загальна формула для розрахунків розчинності малорозчинних електролітів.

**4.1. Фактори, які впливають на розчинність речовин**

Властивості малорозчинної речовини залежать від індивідуальних особливостей складових частинок та зовнішніх умов.

Розчинність залежить від температури та природи малорозчинної речовини. Ерозч.= Екр.р. – Егідр., де Ерозч. – енергія розчинення; Егідр. – енергія гідратації; Екр.р. – енергія кристалічної решітки.

Для іонних сполук розчинність залежить від заряду та розмірів Kt та An або від Z/r. Якщо Z катіона та аніона однакові, то S залежить від розмірів Kt та An .

При rKt≈ rAn розчинність мінімальна, а Екр.р – максимальна.

Для сполук із малою часткою іонного зв’язку такі закономірності не виконуються. Чим більша частка ковалентного зв’язку, тим менша розчинність. Цю закономірність характеризують ковалентною характеристикою Кк: Кк = Піон – Егідр, де Піон – потенціал іонізації.

У ряді сульфідів Металів MnS > CuS > HgS збільшується розчинність.

**4.1.1. Вплив іонної сили на розчинність сполук**

Знайдемо співвідношення між термодинамічним добутком розчинності (ДР*а*) й концентраційним (ДРс):

ДРс = , ДР*а* = ДРс·Д*f*. Якщо μ↑ f↓, то ДРс↑ і S↑.

Зі збільшенням іонної сили розчину розчинність підвищується, оскільки зменшуються коефіцієнти активності. Це явище називають сольовим ефектом, а с·f – мірою участі іона в хімічній реакції.

**4.1.2. Вплив однойменних іонів на розчинність**

Реакція утворення осаду

Ca2+ + SO42-↔ CaSO4↓

Підвищення концентрації одного з іонів зміщує рівновагу в бік утворення CaSO4, тобто зменшує концентрацію іншого іона. Розчинність сполуки зменшується.

Наприклад, AgCl: ДР = 10-10, S =  = моль/л. Одержана величина S характеризує розчинність AgCl у воді: S = [Ag+] = [Cl-]. Якщо збільшити [Cl-] = 102, то S =  =  = 10-5 моль/л. Розчинність зменшилась у тисячу разів.

Графічна залежність S від концентрації однойменних іонів відображена на рис.4.1.

При значному збільшенні концентрації одного з іонів починає проявлятися сольовий ефект (крильця на кривих), але він значно менший, ніж перший ефект (рис.4.1, а, б).

Таким чином, маємо декілька факторів, які можна застосувати для керування процесом утворення осаду залежно від необхідності. Але використовувати вплив однойменних іонів слід з обережністю, особливо, якщо не відомі властивості компонентів реакції, інакше можна стикнутися з конкуруючими реакціями (рис. 4.1.б).

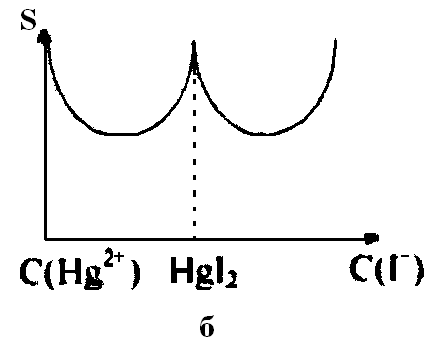
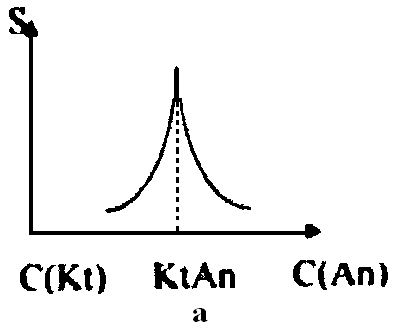


Рис. 4.1. Залежність розчинності: *а)*KtAn від концентрації однойменних іонів; *б)* HgI2 від концентрації Hg2- та I-

**4.1.3. Вплив конкуруючих рівноваг на розчинність**

При підвищенні концентрації I- - утворюються розчинні комплексні сполуки Меркурію (II): HgI2 + I- ↔ HgI3-, HgI3- + Hg2+ ↔ HgI42-.

Збільшення концентрації Hg2+ продукує розчинний ненасичений комплекс HgI+:

HgI2 + Hg2+ ↔ 2HgI+.

З утворенням осаду конкурують реакції комплексоутворення, а ступінь їх перебігу залежить від співвідношення ДР та констант стійкості комплексів.

Конкуруючі реакції – це ще один важіль керування аналітичними реакціями в аналізі.

Конкуруючі реакції часто застосовують для маскування сторонніх іонів, наприклад:

Суміш

Fe3+ + 3NH3 + 3H2O ↔ Fe(OH)3↓ + NH4+

Cu2+ + 4NH3 → Cu(NH3)42+(розчин)

Необхідно вміти розраховувати такі рівноваги. Перший шлях розрахунків – за константою рівноваги сумарної реакції:

CaC2O4 + 2H+ ↔ Ca2+ + H2C2O4

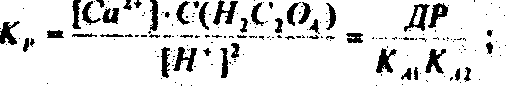
Ця реакція є сумарною для трьох конкуруючих реакцій:

CaC2O4↔Ca2+ + C2O42- к1 = ДР

C2O42- + H+ ↔ HC2O4- к2 = 1/КА2

HC2O4- + H+ ↔ H2C2O4 к2 = 1/КА1

CaC2O4 + 2H+ ↔ Ca2+ + H2C2O4

****

lgKp r= lgДР + pKA1 + pKA2.

Наведені формули дозволяють вирішити декілька завдань.

1. Виявити напрямок реакції:

1) lgKp r > 0 – реакція зсунута праворуч;

2) lgKp r < 0 – реакція зсунута ліворуч.

2. Розрахувати розчинність при заданому рН:

[Ca2+] = [H2C2O4], тоді

= ; S = [Ca2+] = 

Приклад: ДР(CaC2O4) = 3,8·109, pH = 5 I pH = 2, розрахувати S.

KA1 = 3,8·102; KA2= 3,5·105;

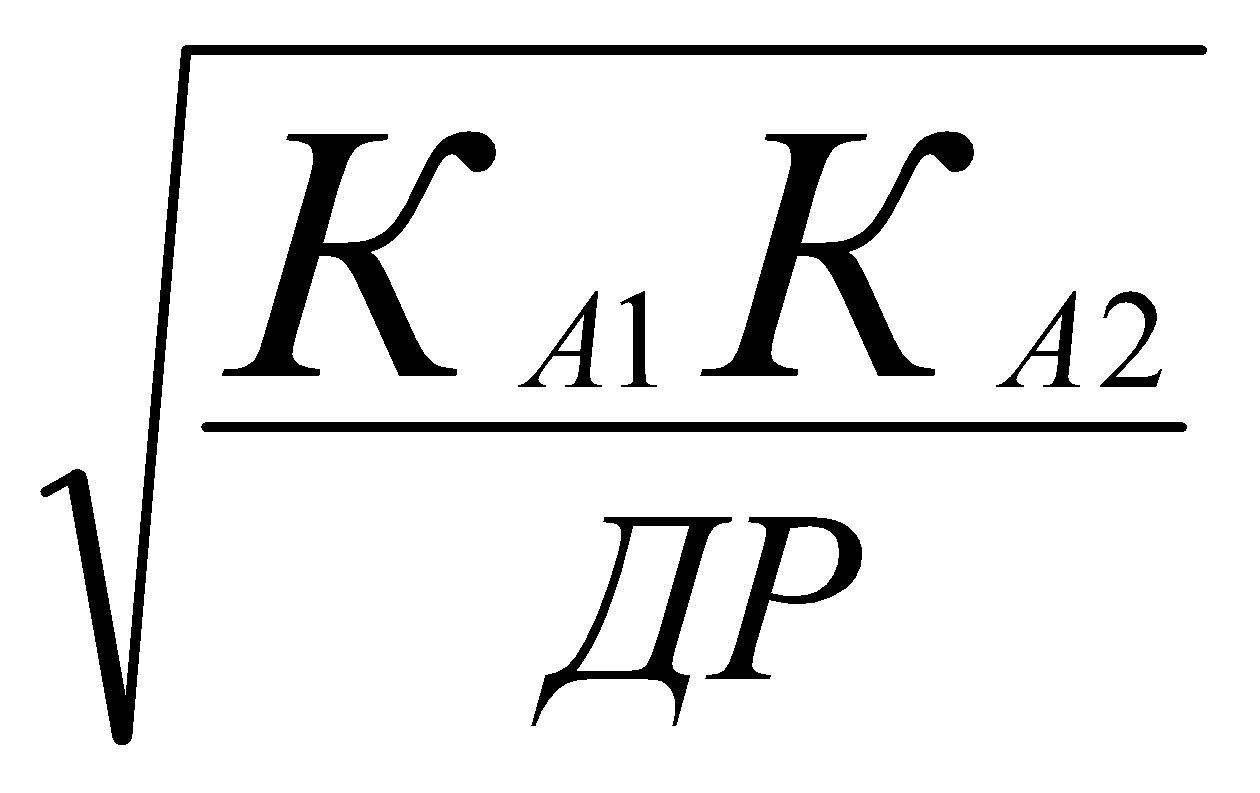
S1=  = 5,35·107 моль/л;

S2 =  = 5,35·104 моль/л.

У кислому середовищі осадження Са2+ іонами C2O42- не повне.

3. Знайти рН осадження Са2+.

Повне осадження маємо, якщо залишкова концентрація [Ca2+] ≤ 106 моль/л;

[H+] = [Ca2+] ;

рН = - lg[Ca2+] + ½ lgKA1 +½ lgKA2 – ½ lgДР = рСа2+ - ½ lgKA1 - ½ lgKA2 + ½ lgДР

pH = 6 – 1,4 – 4,6 + 8,6 = 8,4.

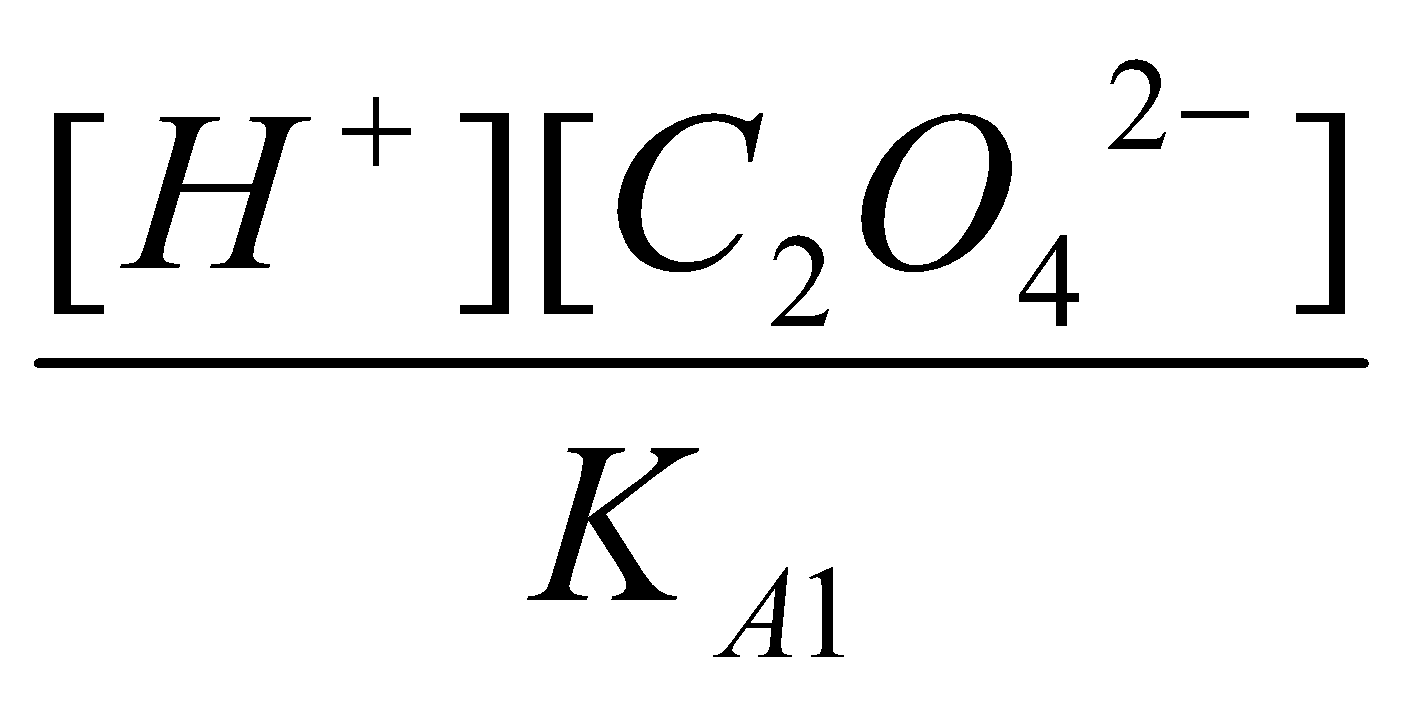
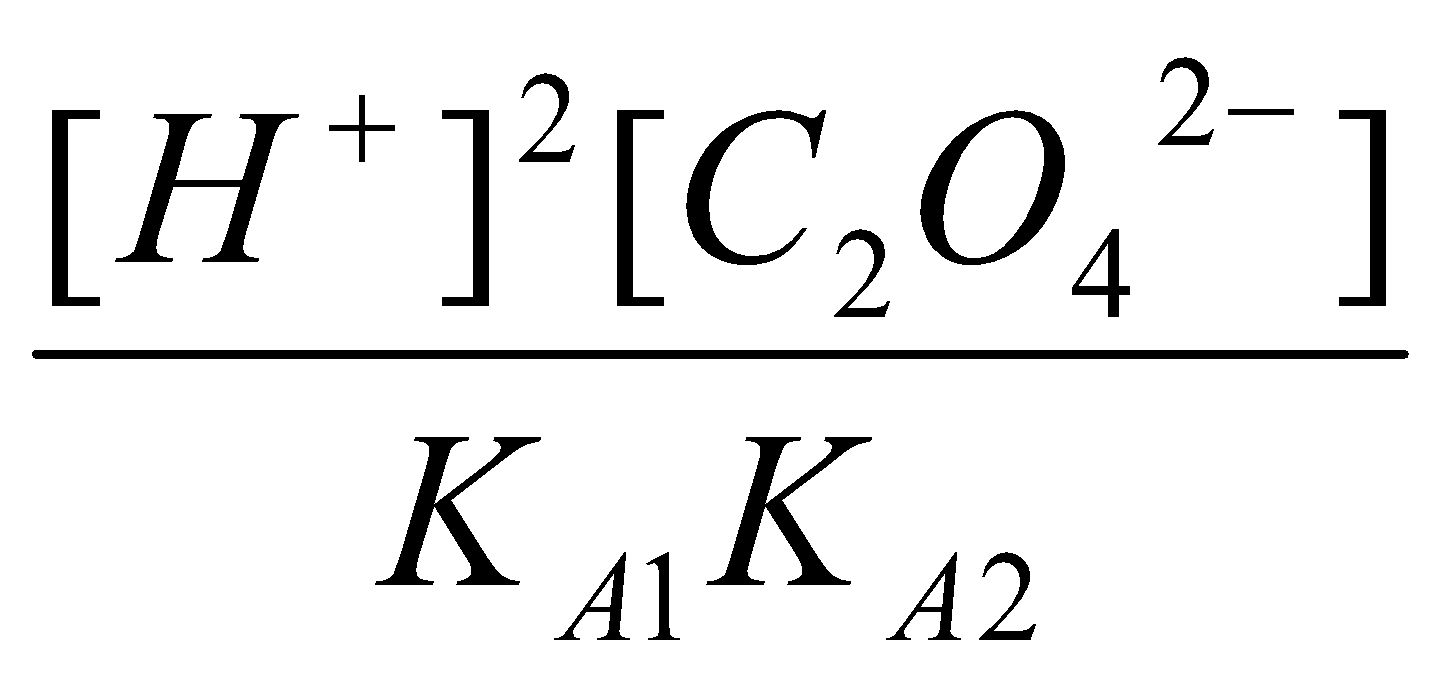
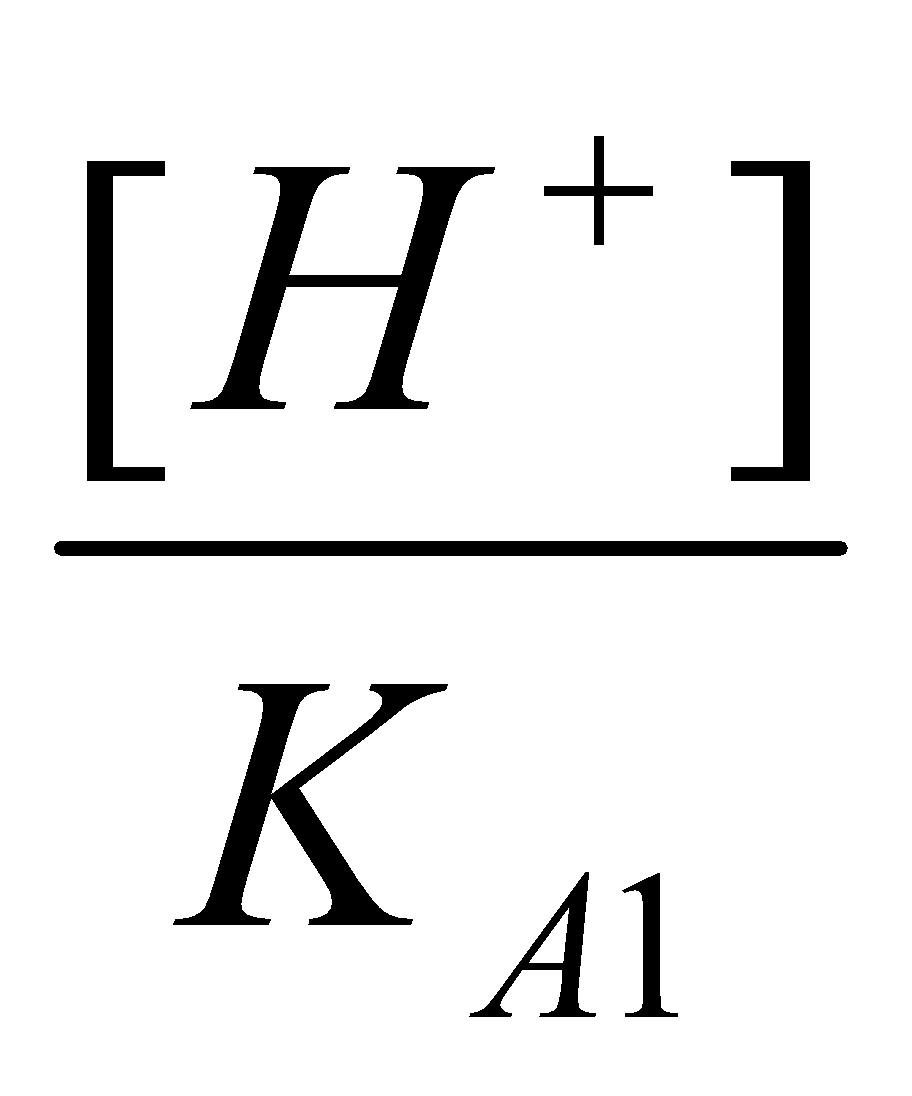
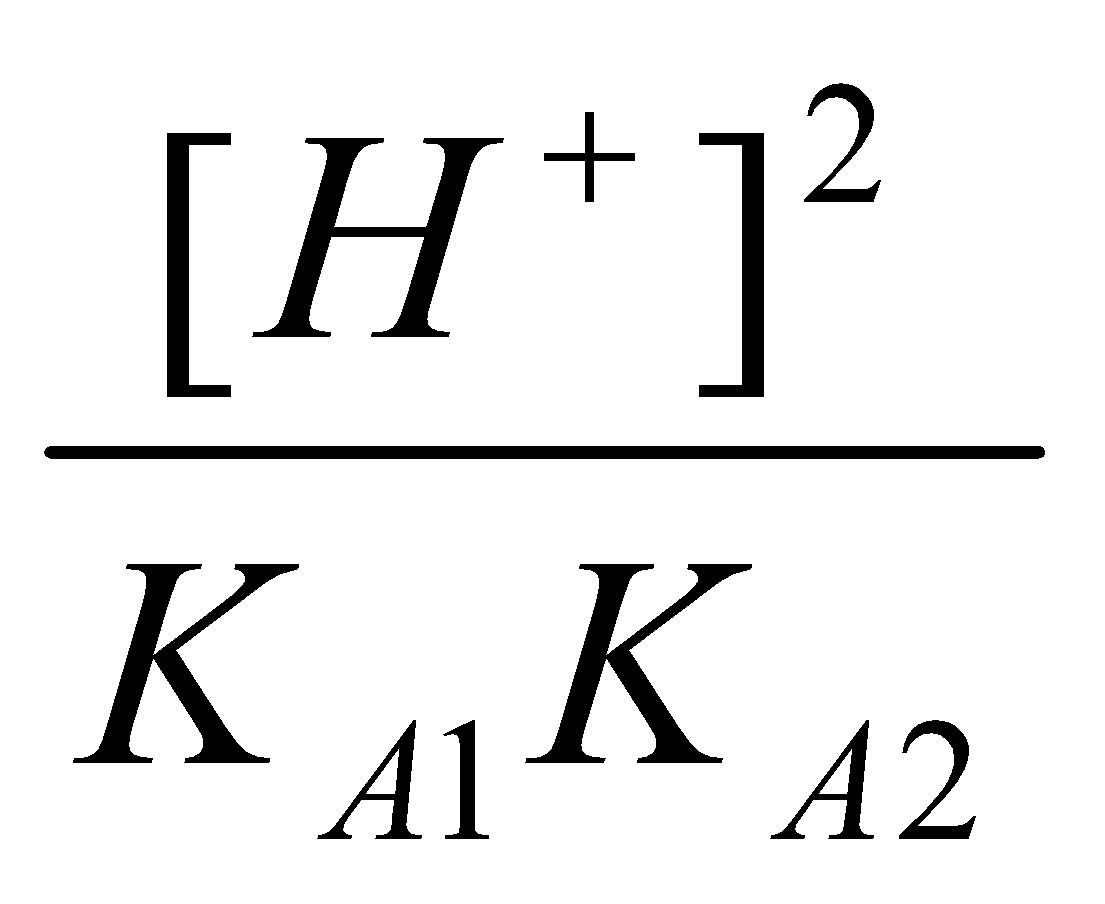
Осадження СаС2О4 буде практично повним у слабко лужному середовищі.

Другий варіант врахування впливу конкуруючих рівноваг ґрунтується на матеріальному балансі.

Загальна концентрація Н2С2О4 становить:

С0(СаС2О4) = [С2О42-] + [HС2О4-] + [СаС2О4].

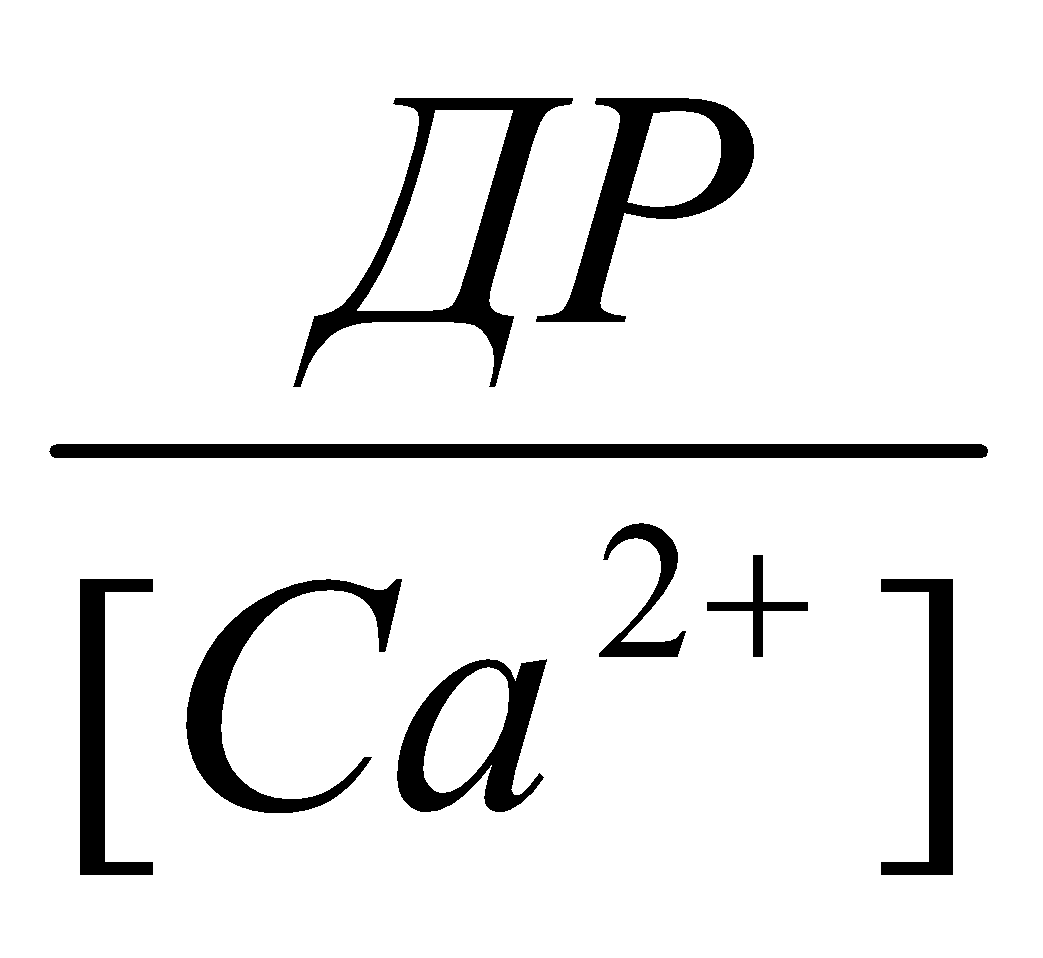
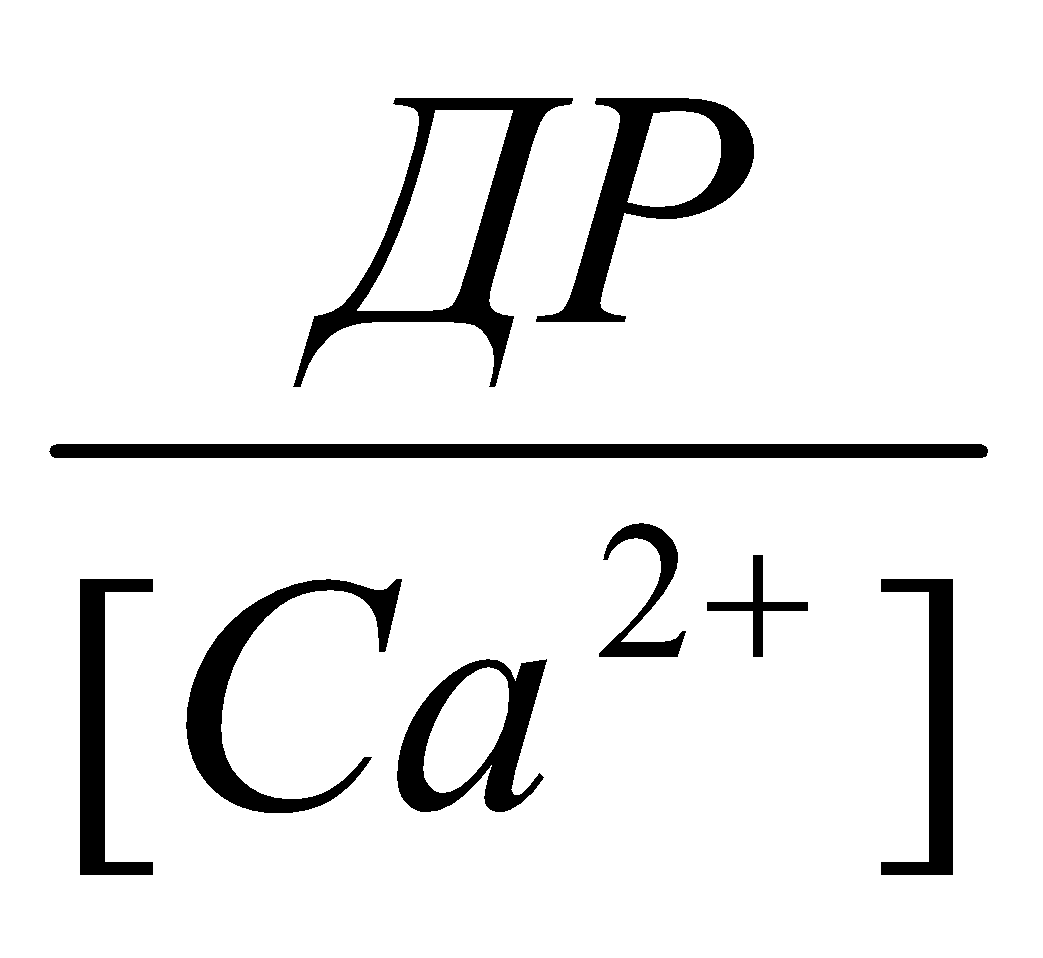
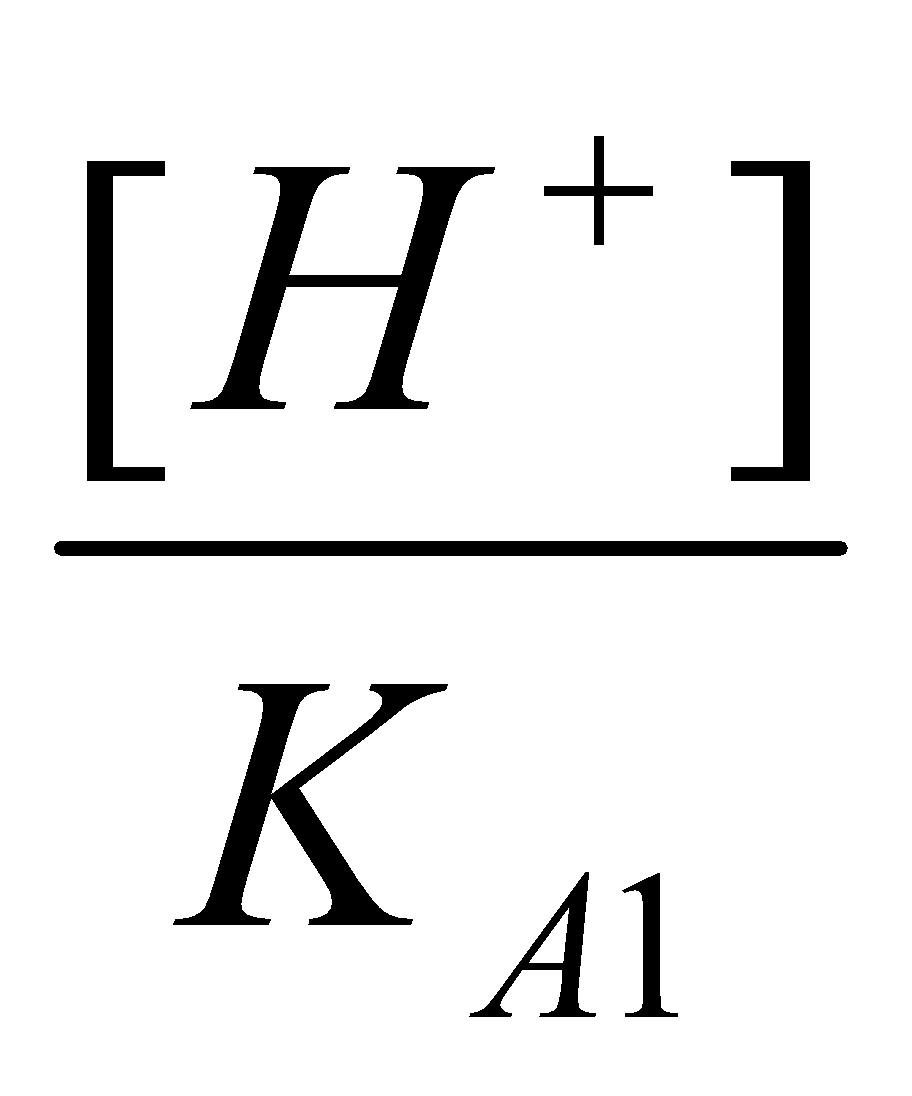
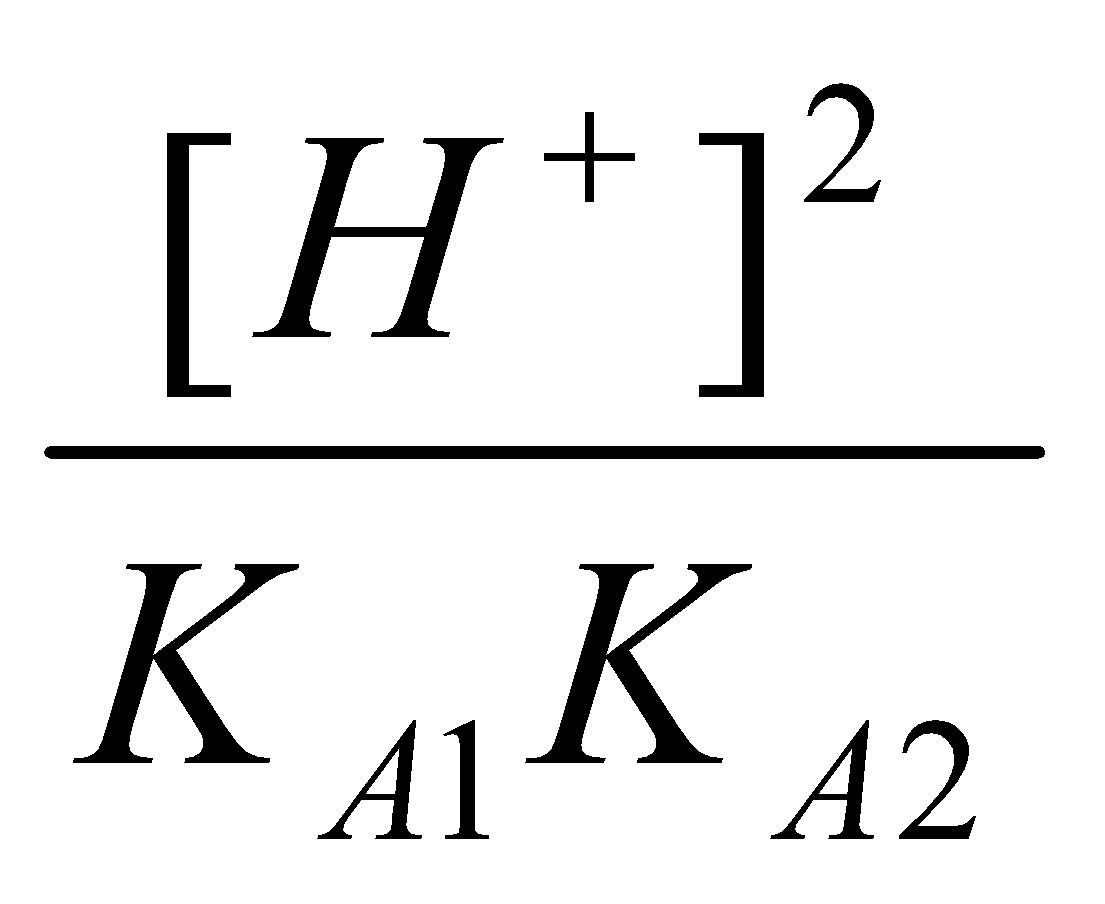
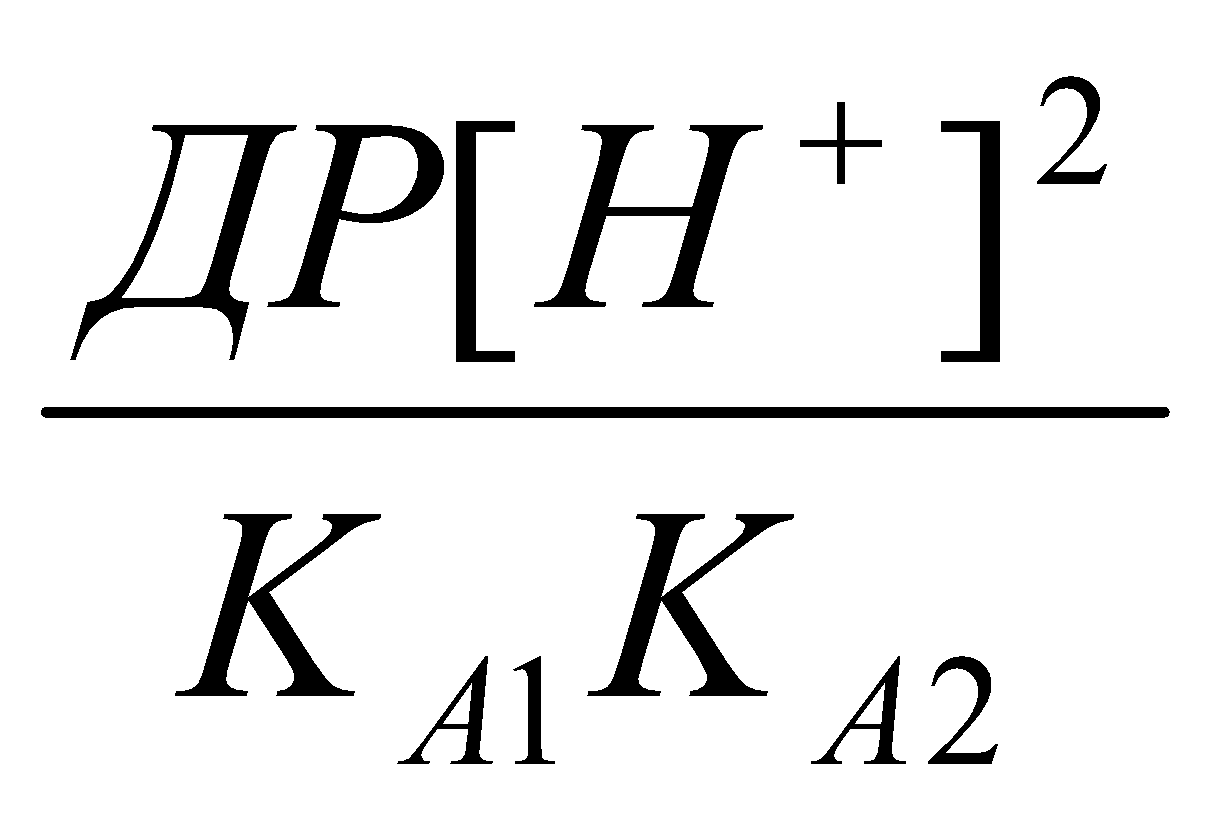
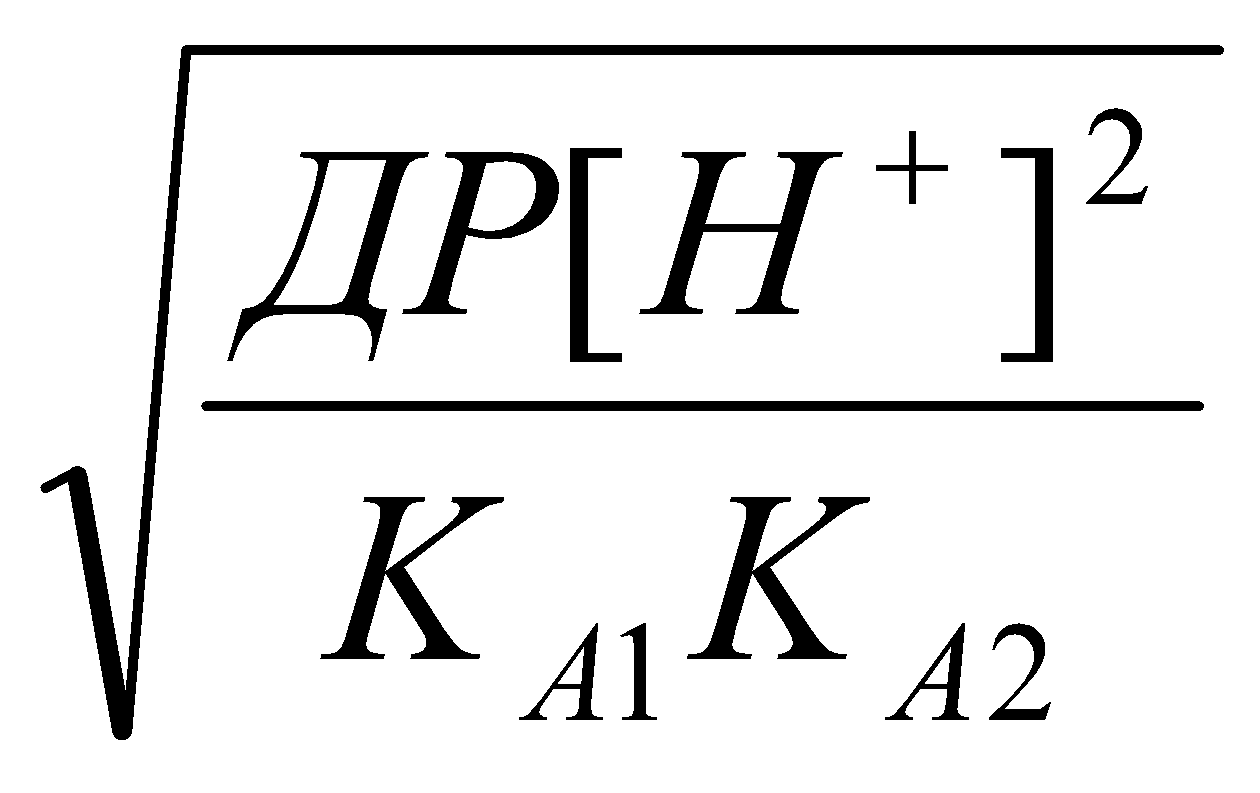
Для розрахунків S = [Ca2+] необхідно знати [С2О42-]. ДР = [Са2+] [С2О42-],

С0(H2С2О4) = [С2О42-]++ =[С2О42-](1 + +)

[HС2О4-] та [H2С2О4] знайшли з виразів КА1 та КА2. Вираз у дужках позначимо через 1/α:

С0(СаС2О4) = [С2О42-]·α, ДР = [Ca2+ ][С2О42-] = C0·α[Ca2+].

Коефіцієнт α характеризує вплив конкуруючої реакції.

У рівняння для С0 підставимо  замість [С2О42-] : С0 = · 1/α, якщо знехтувати першими двома членами 1 + , оскільки вони менші, ніж , в С0 = [Ca2+] = ДР/α ; [Ca2+]2 = , тобто S = .

Таким чином, конкуруючі рівноваги можна використовувати для регулювання перебігу гетерогенної рівноваги в необхідному для аналізу напрямку.

* 1. **Запитання та завдання**

1. Константа термодинамічна, концентраційна, реальна.
2. Добуток розчинності. Розрахунки розчинності електролітів KtpAnq.
3. Які фактори впливають на розчинність малорозчинних сполук?
4. Обґрунтуйте можливість керування рівновагами взагалі та рівновагами дисоціації малорозчинних сполук.
5. Наведіть способи розрахунків впливу конкуруючих рівноваг.
6. Розрахуйте розчинність ZnS при рН = 2,0.
7. При якому рН середовища можна практично повністю осадити СаС2О4?
8. Чи можна розділити іони Zn2+ і Mn2+ у вигляді сульфідів?
9. Чи можливе диференційне осадження суміші Cl-, Br-, I- аргентуму нітратом?

**Тема 5. Гравіметричний аналіз**

Гравіметричний аналіз – це хімічний метод, який ґрунтується на вимірюванні маси речовини аналітичної форми або залишку після видалення летких компонентів. Тобто кількісною характеристикою аналітичного сигналу в гравіметрії є маса, а сигналом – сама речовина, яка утворюється при перебігу реакції осадження.

Гравіметричний аналіз включає метод осадження і метод видалення летких компонентів.

1. *Метод осадження ґрунтується на реакціях осадження.* Наприклад:

1) Ba2+ + SO42- → BaSO4 – осаджувана (аналітична) форма,

де Ва2+ - компонент, який визначається.

У випадку визначення іонів барію або сульфат-іонів BaSO4 є і осаджуваною і гравіметричною формою, масу якої вимірюють.

2) Fe3+ + OH- → Fe(OH)3 – осаджувана форма;

2Fe(OH)3 → 3H2O + Fe2O3 – гравіметрична форма.

У другому випадку осаджувана і гравіметрична форми відрізняються. При висушуванні Fe(OH)3 не можна одержати речовину з постійною масою.

Речовина, масу якої вимірюють, називається гравіметричною формою, а та, яку осаджують, - осаджуваною.

* 1. CuSO4·7H2O – аналізований зразок;
  2. CuSO4·7H2O → CuSO4 + 7H2O – (пара); CaCO3 → CaO + CO2↑.

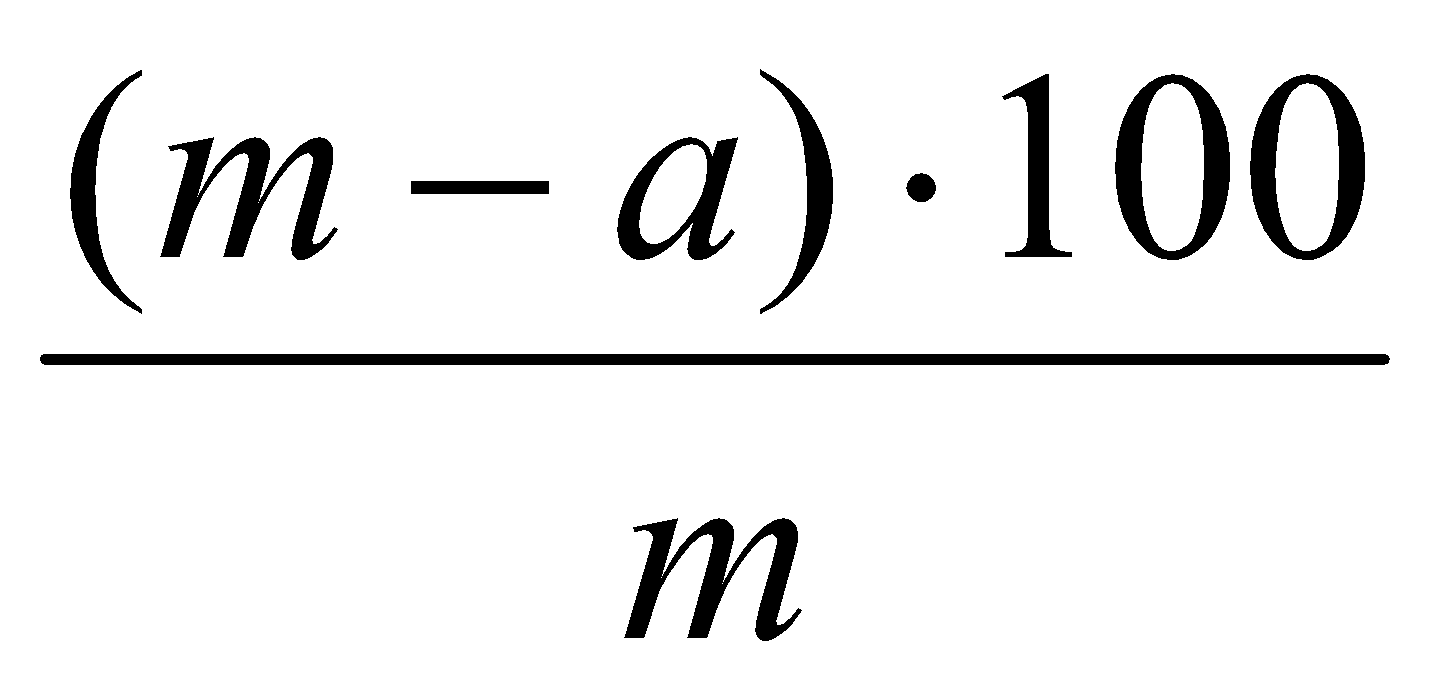
Гравіметрична форма CuSO4, CaO, їх масу вимірюють.

**5.1. Розрахунки в гравіметричному аналізі**

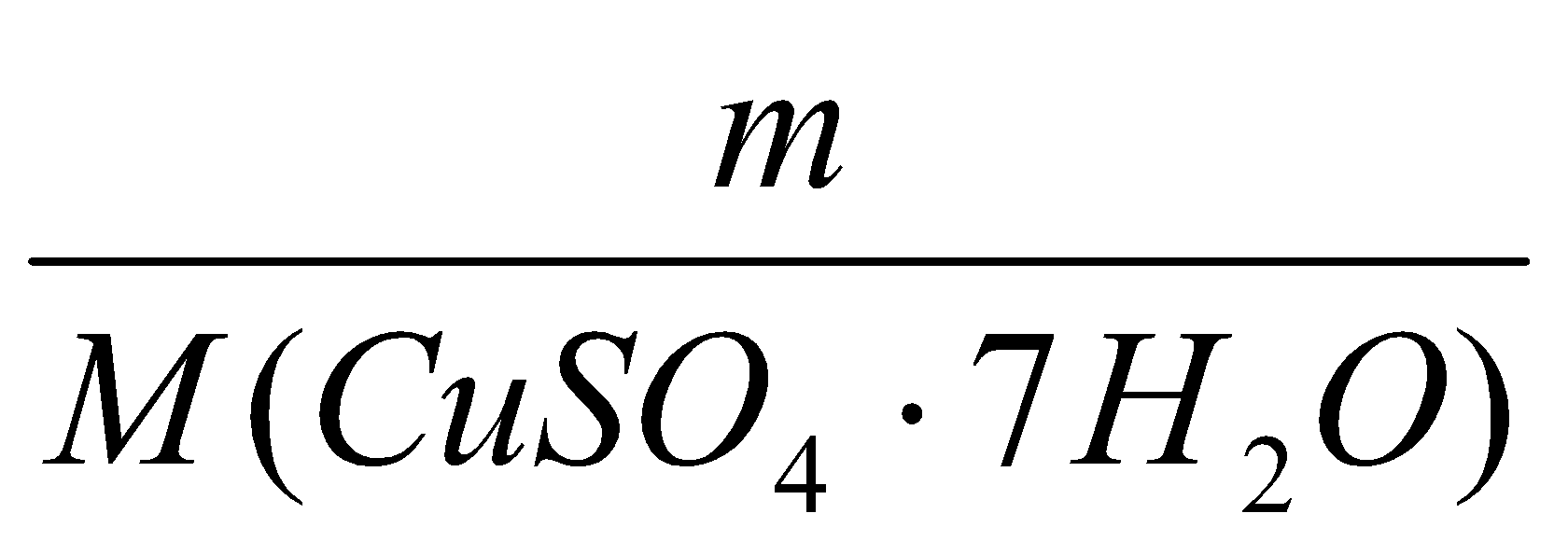
1. *Метод видалення летких компонентів:*

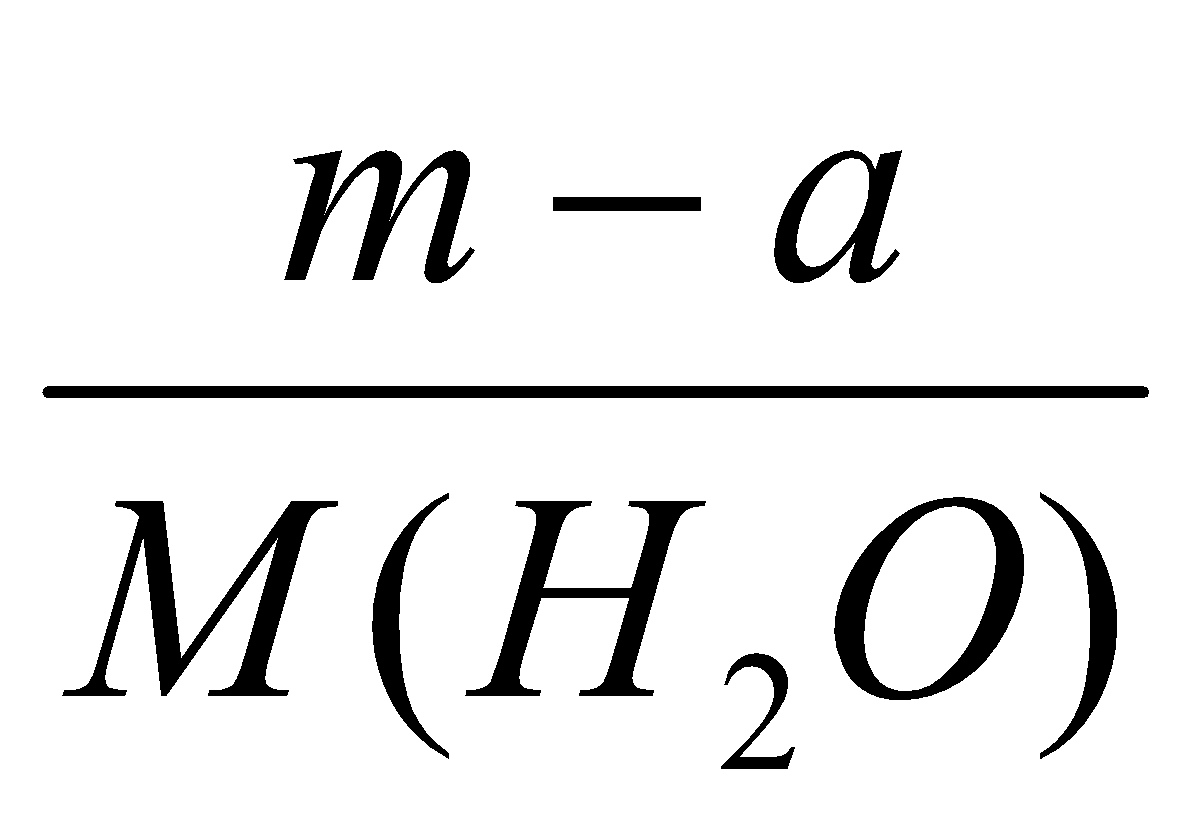
CuSO4·7H2O – аналізований зразок, його маса m(г), маса гравіметричної форми а(г):

CuSO4·7H2O → CuSO4 + 7H2O

m(г) а(г) ω = ,%.

Необхідно розрахувати кількість молекул H2O у кристалогідраті – υ(H2O):

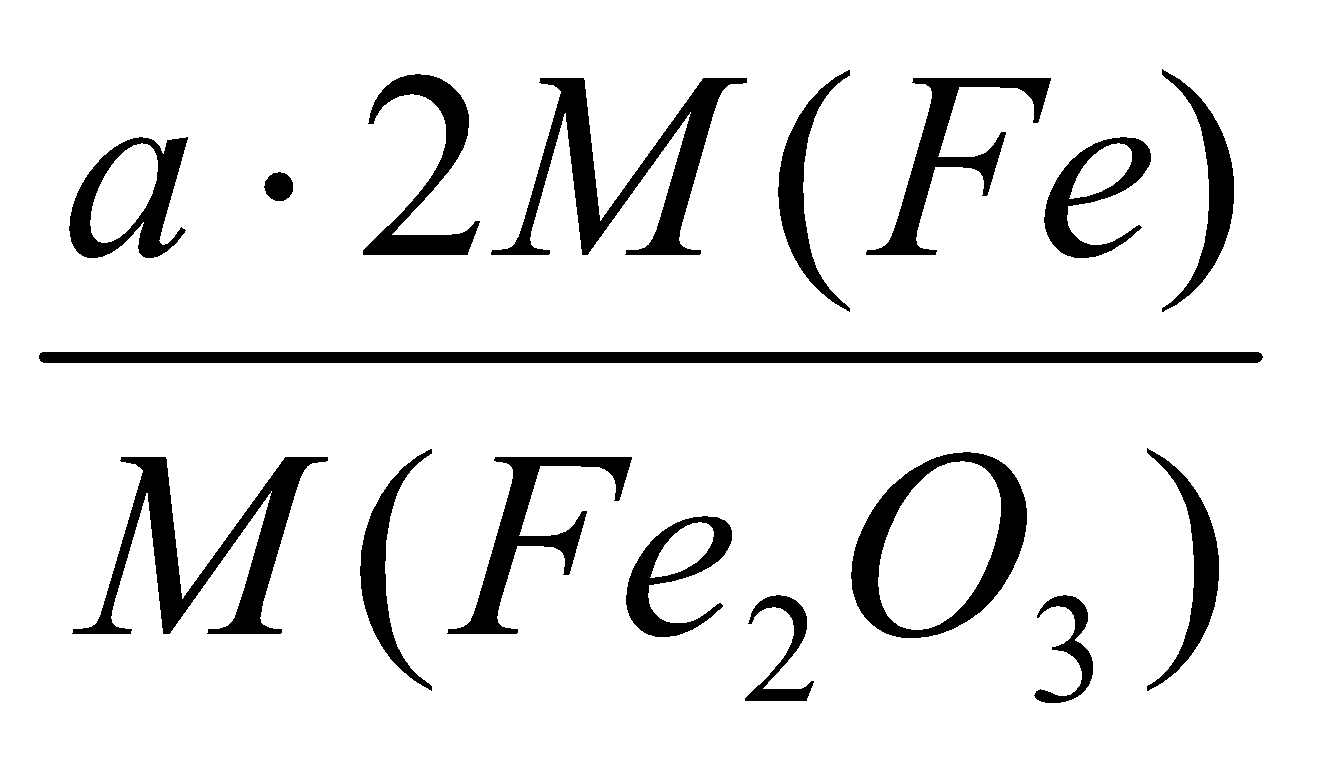
υ(CuSO4·7H2O) = ;

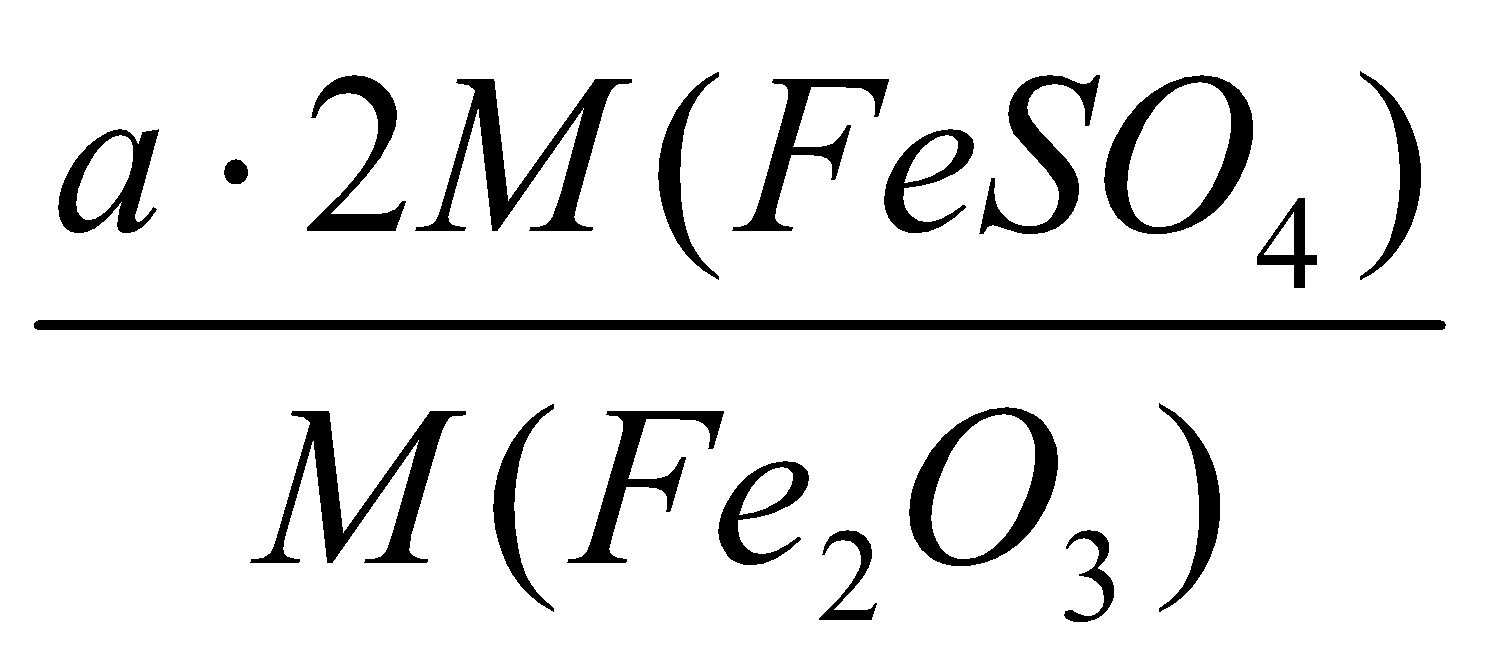
υ(H2O) = ; n(H2O) = υ(H2O) / υ(CuSO4·7H2O).

*2.Метод осадження:*

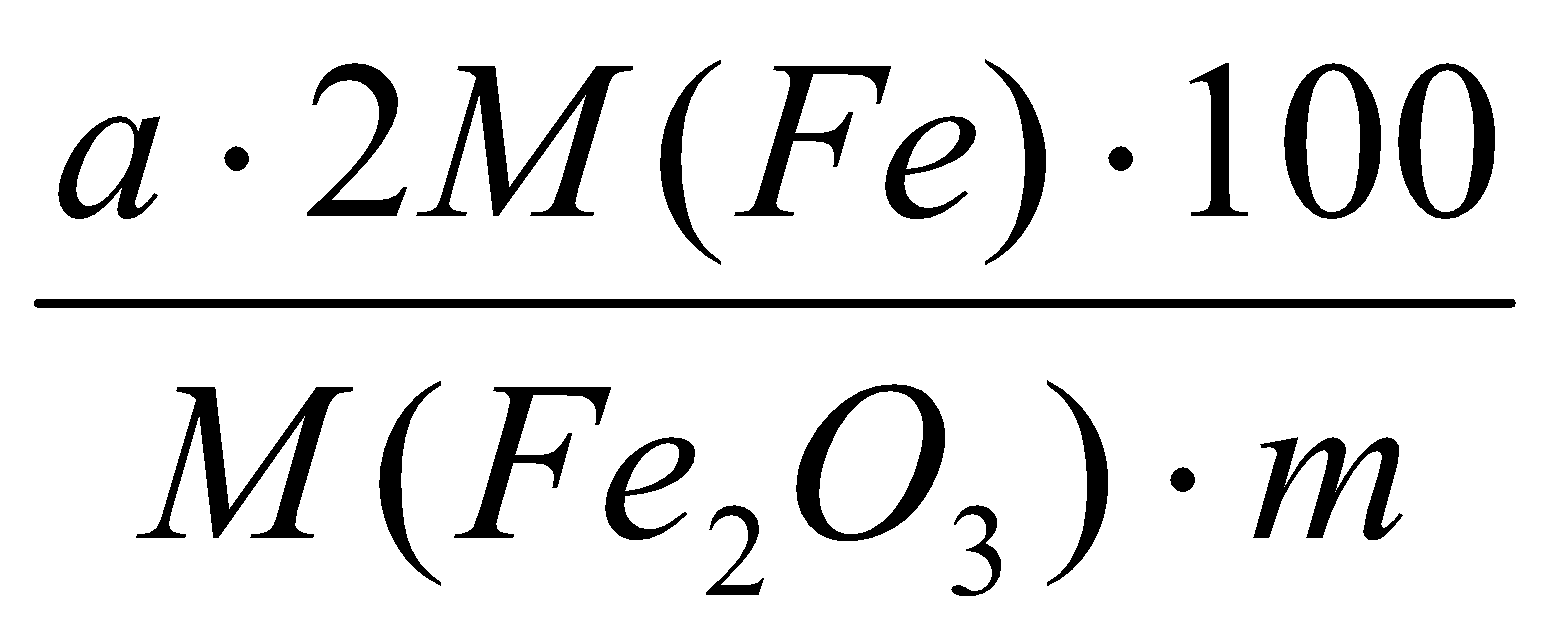
а) визначення Феруму у розчині: Fe3+ + OH- → Fe(OH)3→3H2O + Fe2O3;

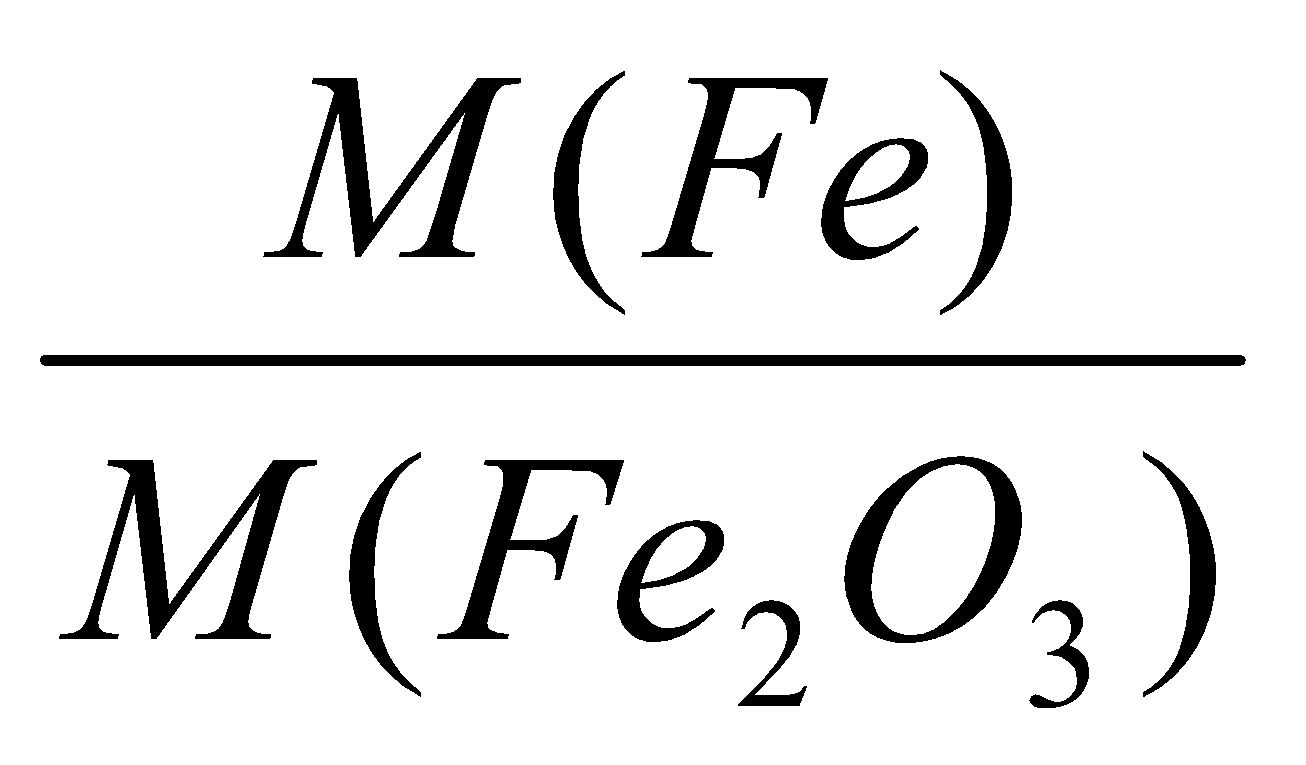
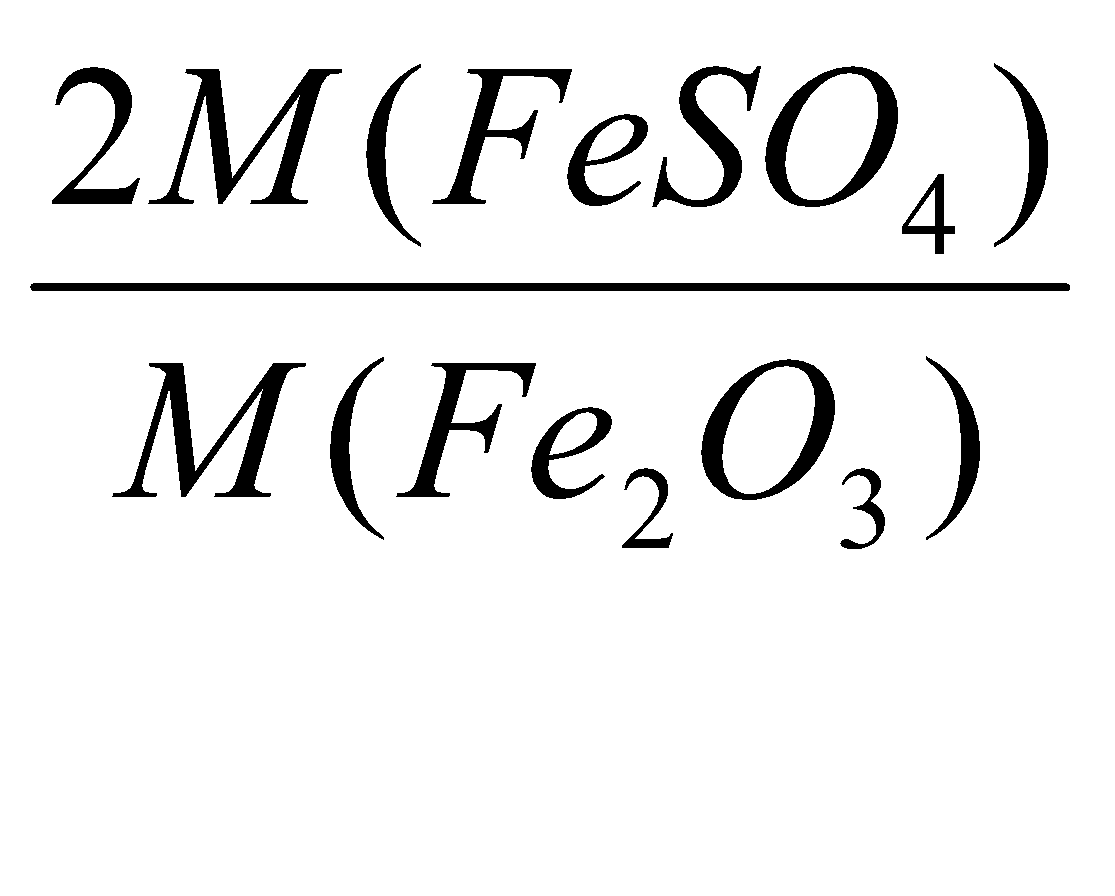
a(г)

m(Fe) =  або, якщо необхідно визначити масу FeSO4:

m(FeSO4) = .

б) наважка речовини, яка містить залізо, m(г), маса гравіметричної форми Fe2O3 а(г). Необхідно визначити масову частку Феруму в аналізованому зразку,%:

ω(Fe) = ,

Відношення F1 = , F2 =  називається фактором або коефіцієнтом перерахунку від гравіметричної форми до визначуваної речовини. Фізичний зміст F – це вміст або відповідність маси визначуваного компонента 1г гравіметричної форми: m(x) = a·F.

Найчастіше в гравіметрії застосовують метод осадження. Тому необхідно вміти розраховувати кількість речовини осаджувача. Як осаджувачі застосовують органічні та неорганічні речовини: луги, кислоти, аміак, фосфати, оксалати лужних металів, солі барію, диметилгліоксим(C4N2H8O2), оксалатну кислоту Н2С2О4, піридин C5H5N, хінолін, оксихінолін, натрію диетилдитіокарбамінат (C2H5 )N-С-S-Na та ін.

Органічні осаджувачі мають переваги над неорганічними: вони в більшості не електроліти, їх осади менше забруднюються, мають велику молярну масу, що зменшує помилку при визначенні.

Приклад. При визначенні Ni2+ з диметилгліоксимом гравіметричною формою може бути Нікелю диметилгліоксимат або оксид: NiDm2 або NiO. Оскільки у NiDm2 молекулярна маса значно більша, ніж у NiO, відносна помилка буде значно нижчою у випадку NiDm2 при однаковій втраті нікелю.

Вимоги до осаджувачів можна сформувати так: бажано, щоб осаджувач реагував тільки з визначуваним іоном, осаджувана форма легко переходила в гравіметричну, легко відокремлювалася від розчину й мала низьку розчинність.

**5.2. Вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм. Чутливість і точність**

Осаджувана форма повинна мати низьку розчинність, легко відокремлюватись від розчину й легко трансформуватись у гравіметричну форму.

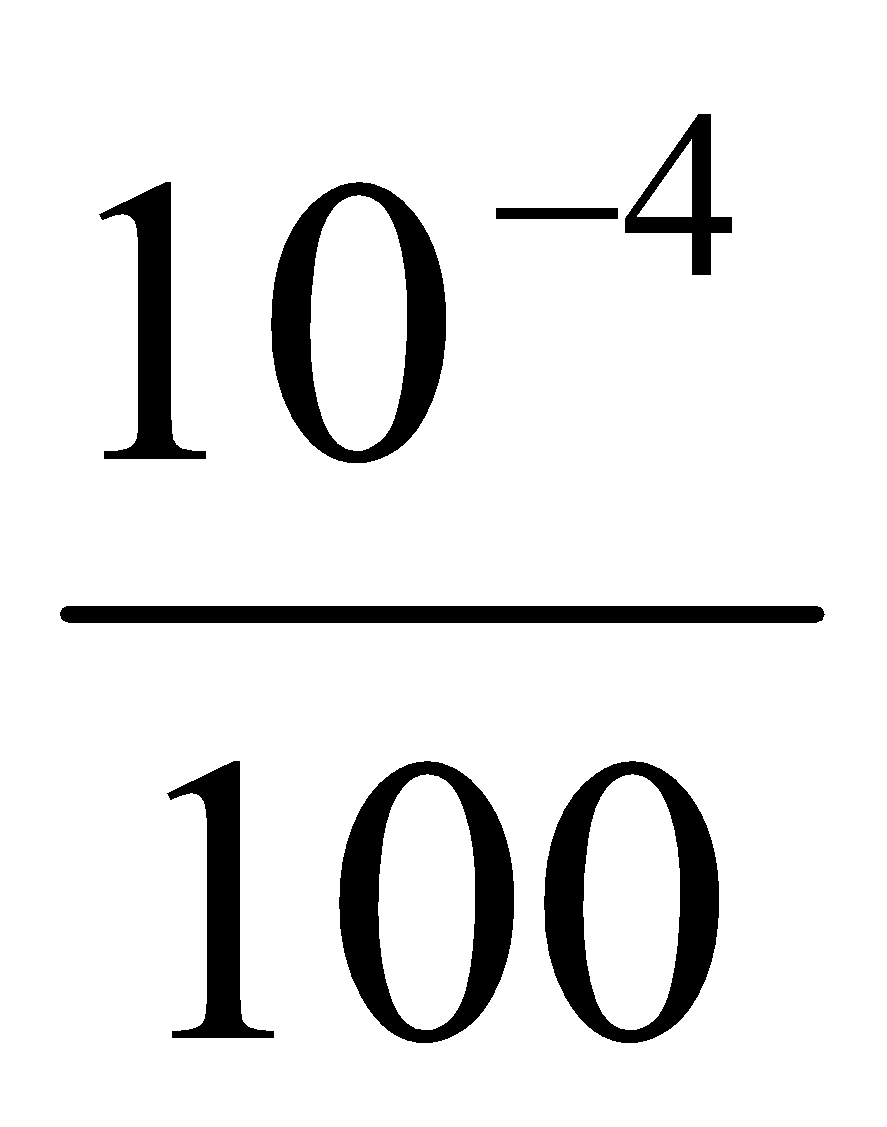
Гравіметрична форма повинна:

а) відповідати хімічній формулі;

б) не поглинати вологу та СО2 з повітря;

в) по можливості мати велику молярну масу.

Кожен метод аналізу характеризується чутливістю та точністю. Чутливість гравіметрії визначається точністю вимірювання маси на аналітичних терезах – 0,0001 – 0,0002 г. Якщо візьмемо середню молярну масу гравіметричної форми М = 100 г/моль, одержимо мінімальну концентрацію Сн:

Сн = = 10-6 моль/л.

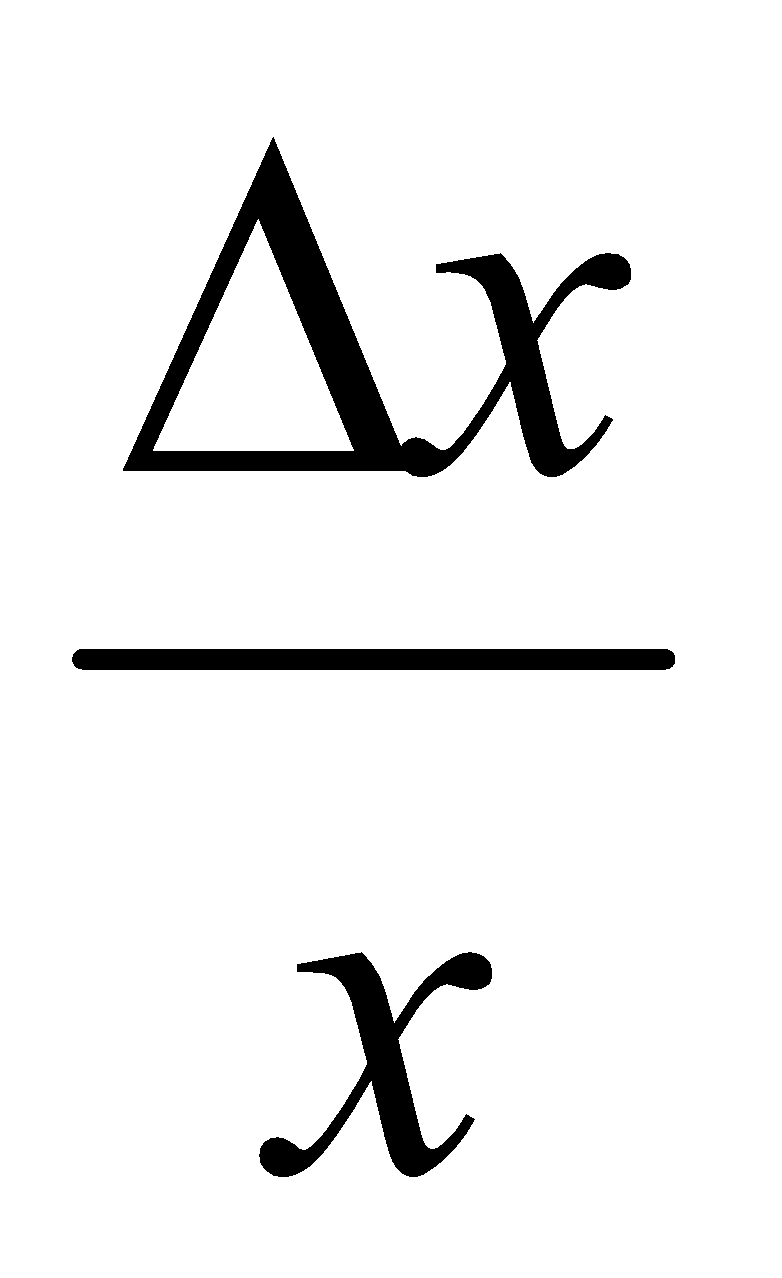
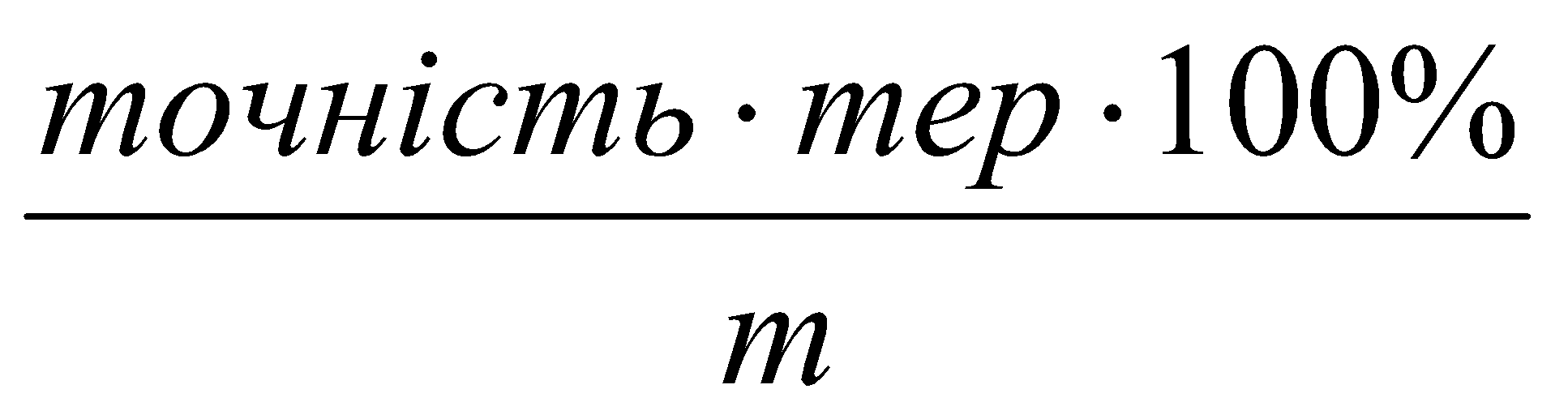
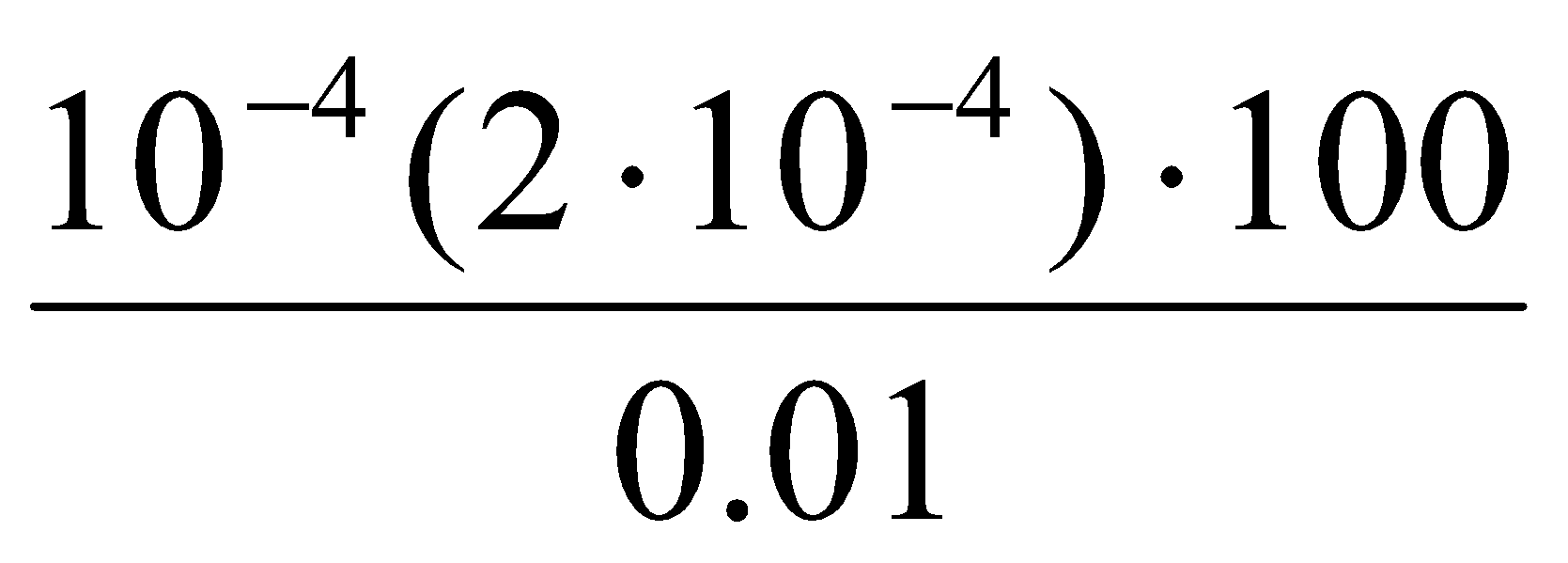
Виходячи з цього можна сформулювати вимоги до реакцій осадження, які застосовують у гравіметрії.

Сн = S(x), де S(x) – розчинність за визначуваним компонентом Сн = S(x) = 10-6 моль/л, тобто для осаджуваної форми Kt, An маємо

ДР ≤ 10-12, для Kt2An або KtAn2 ДР = 10-18 і т.д.

Гравіметричний аналіз характеризується дуже високою точністю:

1. Маса наважки m = 0,1000 г.
2. Точність аналітичних терезів 10-4 - 2·10-4 г.
3. Теоретична точність дорівнює

=  =  = 0.01 – 0.02%

Таким чином, гравіметричний аналіз є досить чутливим і високоточним методом. До його недоліків слід віднести тільки довготривалість.

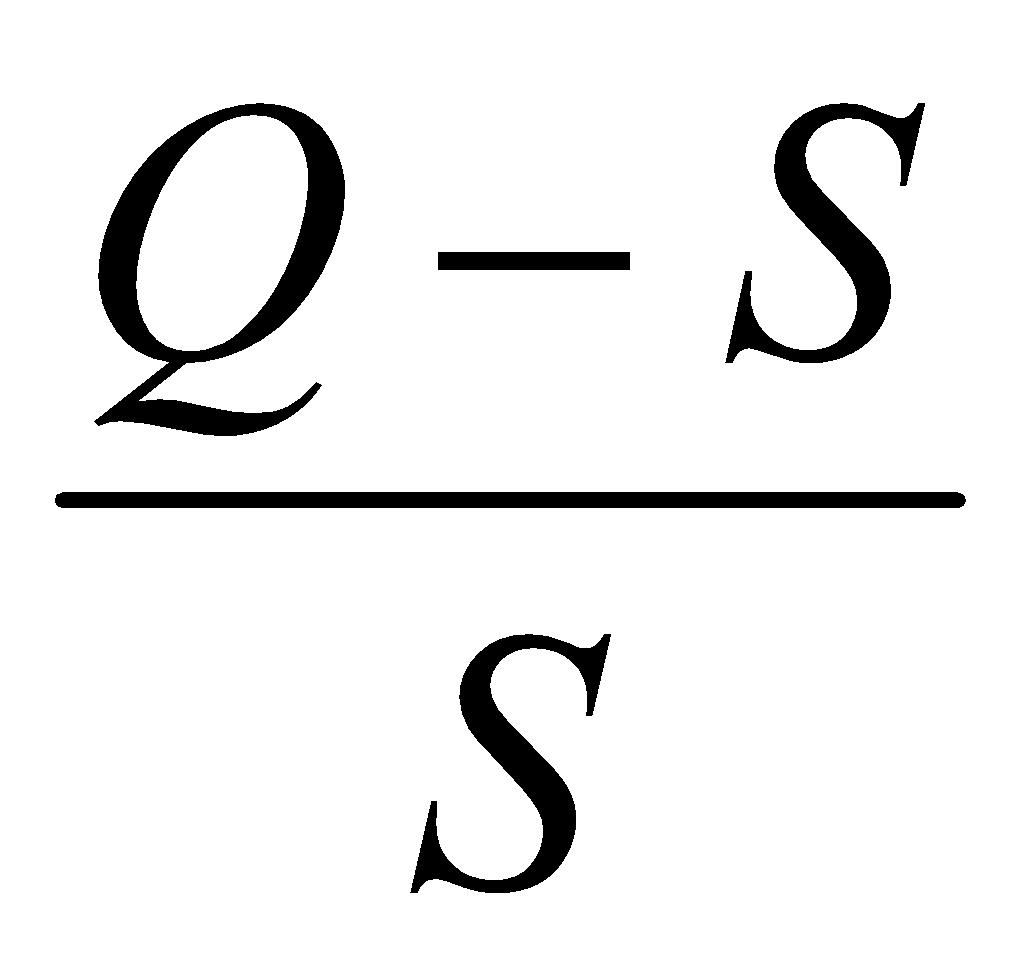
**5.3. Процес осадження та його роль у гравіметричному аналізі**

Процес осадження впливає на характер осадів, які утворюються при осадженні, а отже, на точність аналізу. Для зменшення помилок необхідно правильно одержувати осади залежно від їх характеру. Процес осадження можна характеризувати такою схемою:

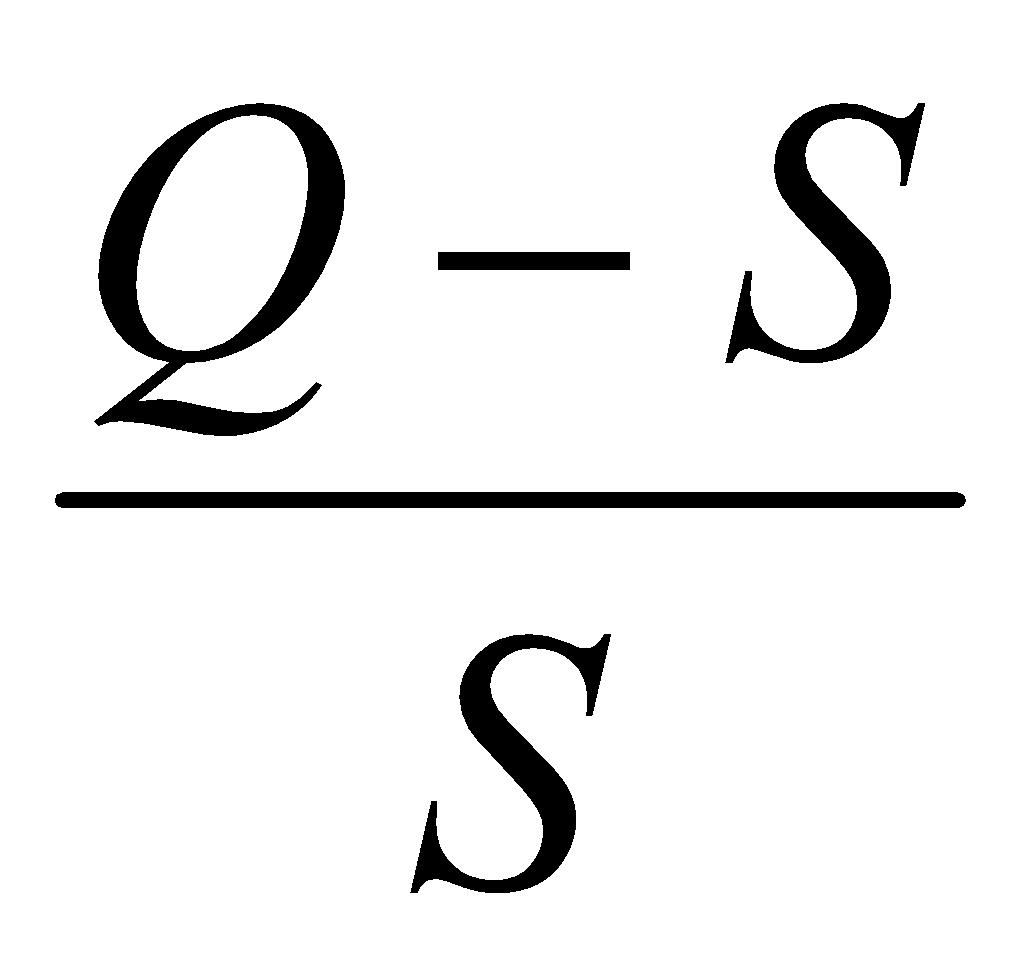
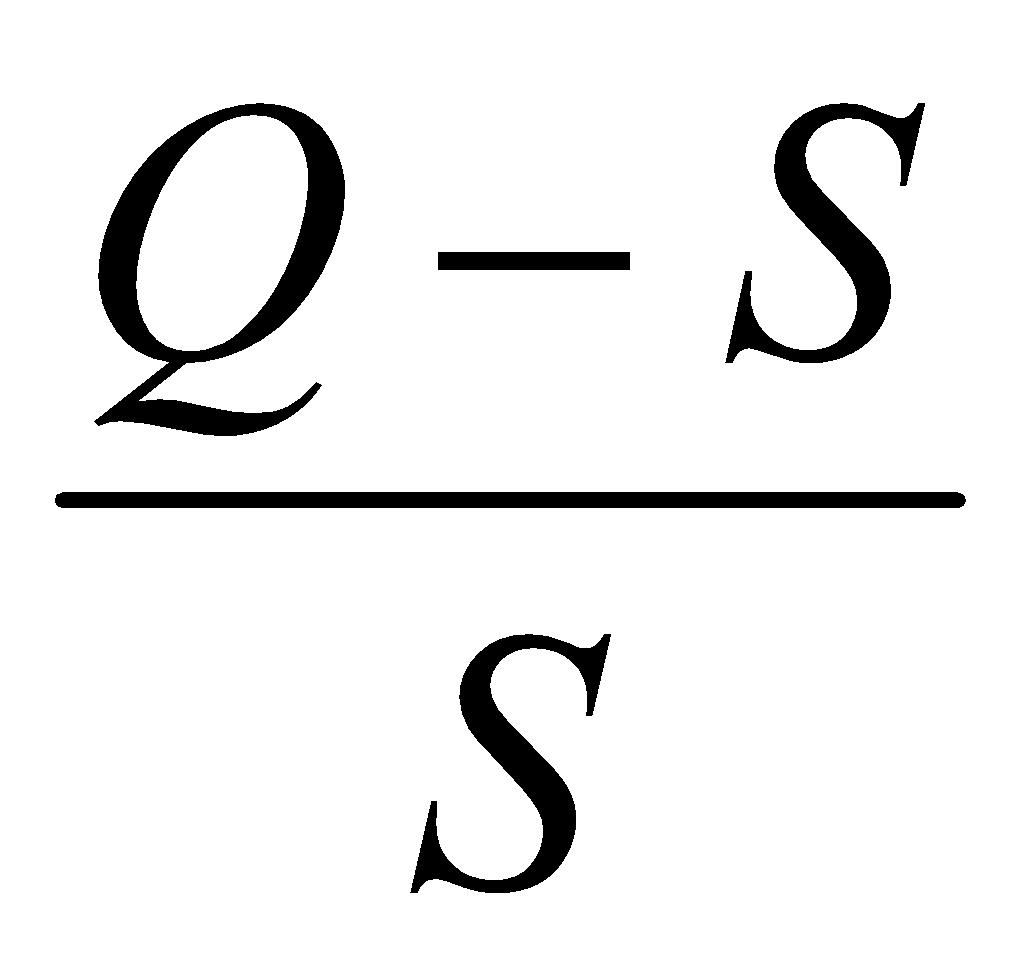
Іони (<1 ммк, прості, полімерні частинки) – молекули – колоїдний розчин(1-100 ммк) – осад

Наприклад, розміри Na+ - 0,26 ммк, С5Н5ОН – 0,5 ммк.

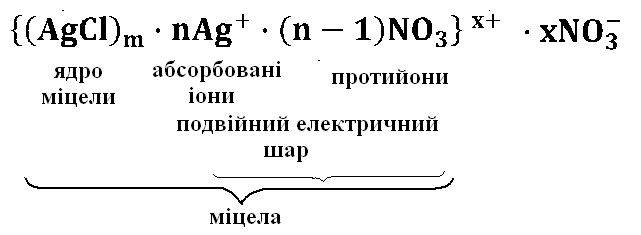
До утворення колоїдних розчинів мають схильність гідроксиди важких металів, кислоти H2SiO3, H2SnO2, сульфіди, фосфати, сполуки з великою часткою ковалентного зв’язку.

Осади можуть існувати в аморфному стані або кристалічному. Процес формування осадів залежить від ступеня пересичення розчинів. Відносне пересичення , де Q – концентрація пересиченого розчину; S – розчинність.

Від пересичення та співвідношення швидкостей агрегування V(агр.) та орієнтації V(ор.) залежить стан осаду – аморфний чи кристалічний:

V(агр.) = К1·[]n, n = 4, V(ор.) = К2·.

Речовини, схильні до існування в колоїдних розчинах, утворюють аморфні осади. Для них характерна більша швидкість агрегування іонів, молекул, ніж швидкість їх орієнтації. Структуру колоїдної частинки можна показати схемою:



Колоїдні розчини досить стійкі завдяки заряду міцели. Якщо ж швидкість орієнтації іонів, молекул більша швидкості агрегації, то утворюються кристалічні осади: ВаСl2, CaC2O4. Такі осади характерні для речовин, у молекулах яких переважає іонний зв’язок.

**5.3.1. Правила одержання кристалічних та аморфних осадів**

Для одержання кристалічних осадів необхідні:

а) повільне зливання розведених розчинів;

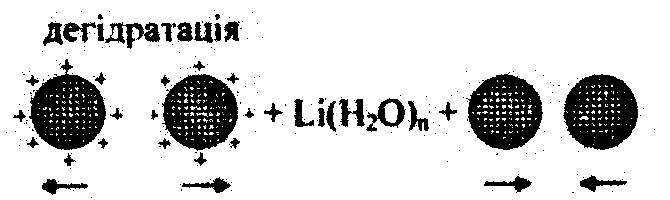
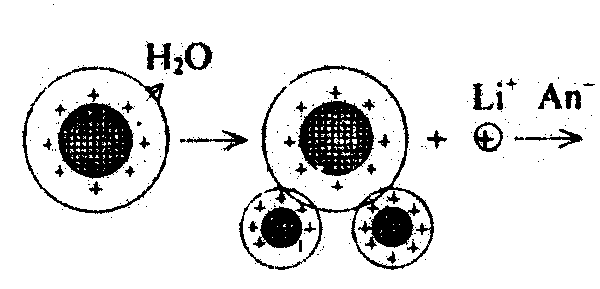
б) перемішування;

в) по можливості підкислення, нагрівання аналізованого розчину.

Усі ці дії спричиняють зниження пересичення та утворення невеликої кількості дрібних кристалів, які при повільному додаванні розчину осаджувача виростають у великі кристали.

Перед фільтруванням треба видержати осад у розчині 2 – 5 год., а потім фільтрувати. При відстоюванні осад перекристалізовується, кристали зростають за рахунок розчинення дрібних кристалів, поверхня зменшується, спостерігається зменшення забруднення. Узагалі, кристалічні осади забруднюються сторонніми іонами менше, ніж аморфні, які мають значно більшу поверхню.

Аморфні осади одержують за такими правилами: зливають досить швидко концентровані гарячі розчини аналізованої речовини та осаджувача; додають розчини інертного електроліту для зняття заряду з колоїдних частинок та їх злипання (коагуляції) з утворенням осаду. Для коагуляції (злипання) колоїдних частинок із них знімають ( нейтралізують) заряд з гідрофобних колоїдів, заряд і воду – з гідрофільних:



Таким чином, при одержанні аморфних осадів необхідне пересичення розчину.

Одразу ж після осадження розчин з аморфним осадом розводять гарячою водою. Розведення сприяє частковій десорбції забруднювачів, крім того, у гарячих розчинах сорбція менша, ніж у холодних. Після розведення необхідно зразу ж фільтрувати осад, щоб не дати йому переходити в розчин у вигляді колоїдних частинок (процес пептизації).

**5.4.Забруднення осадів**

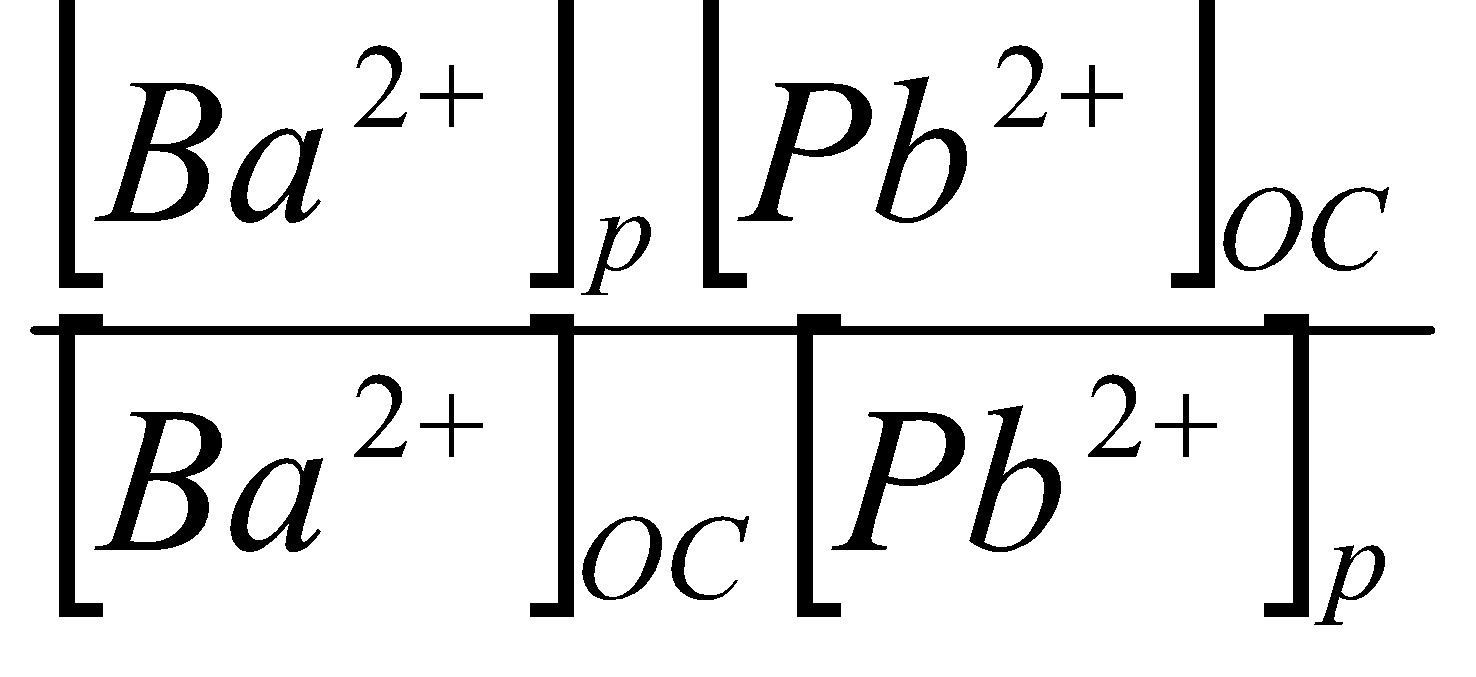
У процесі осадження осади забруднюють іонами (однойменними та сторонніми), які співосаджуються з ними. Співосадженням називають захват осадом, який формується, частинок, що самі в цих умовах не утворюють тверді фази. Співосадження – складний процес, який включає адсорбцію поверхнею і абсорбцію всім об’ємом (оклюзія).

**Типи адсорбції:**

1. Адсорбція потенціал визначуваних іонів. Насамперед це іони, однойменні з осадом. За їх рахунок іде добудова кристалічної решітки. Наприклад, осад AgCl буде адсорбувати іони Ag+ або Cl- залежно від надлишку. Адсорбція відповідає рівнянню Г = KlnC, де Г – кількість сорбованих осадом іонів; С – їх концентрація в розчині.

2. Адсорбція протиіонів для компенсації заряду осаду. На адсорбцію протиіонів впливають заряд поверхні та концентрація і заряд іонів, які адсорбуються. При рівних зарядах сорбуються іони з більшою концентрацією, при різних – першими адсорбуються іони з більшим зарядом.

3. Обмінна адсорбція поверхнею осаду:

BaSO4 + Pb2+ ↔ PbSO4 + Ba2+  Kp = 

осад розчин осад розчин

Адсорбція залежить від величини поверхні осаду, концентрації та зарядів іонів домішок. Кристалічні осади мають значно меншу поверхню, ніж аморфні.

Наприклад:

| Осад | BaSO4 | H2SiO3 |
| --- | --- | --- |
| S, м2/г | 0.5 - 4 | 50 -100 |

Із підвищенням температури сорбція зменшується, а зі збільшенням часу кількість сорбованої речовини зростає.

Крім захвату сторонніх іонів поверхнею осаду в процесі його формування спостерігається сорбція, яку називають оклюзією.

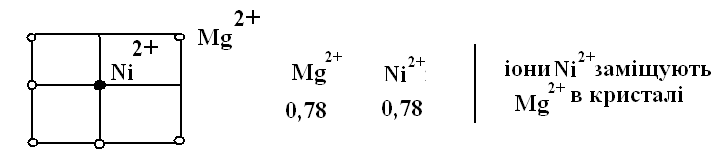
Оклюзія об’єднує декілька процесів:

1. Обмінна сорбція в об’ємі осаду:

BaSO4 ↓+ Pb2+ ↔ PbSO4 ↓+ Ba2+

2. Захват домішок з плівкою маточного розчину, яка огортає незавершений кристал, що формується. У подальшому зростанні кристалу ця плівка вкривається новим шаром осаду, особливо в місцях дефектів.

3. Утворення твердих розчинів за рахунок ізоморфізму, тобто близьких розмірів, зарядів іонів та параметрів кристалічних решіток. Приклад:

1) 

2) іони Me2+ утворюють осади з аніоном Hg(SCN)42- різного кольору. Навіть невеликі домішки іонів Me2+ в розчині Zn2+ змінюють забарвлення осаду Zn(SCN)4

|  | Co2+ | Zn2+ | Ni2+ | Cu2+ |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| r, A | 0.82 | 0.83 | 0.78 | 0.91 |
| MeHg(SCN)4 | синій | білий | зелений | жовто-зелений |
| (ZnMe)(SCN)4 | голубий | – | зелений | фіолетовий |

Розподіл домішок в об’ємі осаду буває рівномірним та нерівномірним.

Рівномірний розподіл спостерігається при повільній кристалізації і описується рівнянням Хлопіна.

Нерівномірний розподіл мікродомішок спостерігається при швидкій кристалізації, він був обґрунтований Дернером і Хопкінсом.

**5.5. Способи очищення осадів у гравіметрії**

У гравіметричному аналізі співосадження негативно впливає на точність аналізу. Але при застосуванні спеціальних засобів цей вплив можна звести до мінімуму. Перш за все необхідно дотримуватись правил осадження кристалічних та аморфних осадів, правил промивання осадів при відокремленні від розчину.

Для зменшення поверхні кристалічних осадів рекомендується залишати осад під маточним розчином. При цьому маленькі кристалики розчиняються, а великі – зростають.

Такі способи дозволяють очистити осади від адсорбованих домішок, а частково й оклюдованих. Важче очистити осади від домішок, захвачених у результаті утворення твердих розчинів. У таких випадках необхідне пересадження.

Співосадження має й позитивну роль – воно використовується для концентрування мікродомішок речовин при їх визначенні. Наприклад, при визначенні Cu2+ уприродних водах можна застосувати два способи концентрування: випаровування 1 л води до 50 мл дозволяє сконцентрувати іони Купруму в 20 разів. При концентруванні співосадженням з Mg(OH)2(Mg2+ + NaOH → Mg(OH)2 + Na+) осад розчиняється в 100 мл, концентрування в 100 разів.

**5.6. Завдання та запитання**

1. Розчинність малорозчинних електролітів.

2. Назвіть фактори, які впливають на розчинність.

3. Конкуруючі рівноваги.

4. Чи можна насичені розчини вважати ідеальними?

5. Яка роль конкуруючих рівноваг, їх використання для керування гетерогенними рівновагами?

6. Чому не рекомендується при одержанні осадів брати великі надлишки осаджувача? Проілюструйте графічно.

7. Чи можна порівнювати розчинність за ДР? Якщо можна, то у яких випадках?

8. Чи буде Al(OH)3 існувати у розчині NaF?

9. Роль утворення осадів в гравіметрії.

10. Правила одержання аморфних та кристалічних осадів. Роль пересичення.

11. Поясніть схему утворення осадів.

12. Причини забруднення осадів.

13. Дайте визначення й характеристику поняттям: колоїд, пересичення, коагуляція, пептизація, співосадження, оклюзія.

14. Поясніть роль протиіонів у стабілізації колоїдів.

15. За допомогою хімічних реакцій поясніть вплив концентрації:

а)Mg2+ на розчинність MgNH4PO4 ;

б)H3O+ на розчинність CaCO3;

в)Hg2+ на розчинність HgI2.

16. Причини забруднення осадів в гравіметрії.

17. Способи промивання осадів.

18. Оцініть ДР сполук за наведеною величиною розчинності у воді:

а) TICI ; 0,32 г в 100мл;

б) Pb(IO3)2 ; 3,98·10-5 моль/л;

в) Mg(OH)2; 0,0085 г/л.

19. Які з розчинів містять більшу концентрацію Ag 2+ : насичений розчин AgIO3 чи розчин Ag2Cr2O4?

20. Чи з’явиться осад Mg(OH)2 , якщо 25 мл магнію хлориду розчинити в розчині, який одержано при розведенні 10 мл 0,1 М розчину NaOH до 1л?

**Тема 6. Титриметричний аналіз**

Титриметрія – це хімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні точного об’єму розчину реактиву відомої концентрації, який взаємодіє з аналізованою речовиною. У титриметрії застосовують усі типи реакцій. Аналітичним сигналом є об’єм розчину реактиву (титранту) з відомою концентрацією: NaOH + HCl→ NaCl + H2O.

Розчин реактиву називають титрантом. Титрування – це процес додавання окремими порціями розчину титранту.

Не всі *реакції можна застосовувати, до них висуваються такі вимоги:* реакція повинна перебігати стехіометрично, бути практично незворотною; побічних реакцій не повинно бути; повинна існувати можливість фіксування кінцевої точки титрування; необхідна висока швидкість перебігу реакції.

Переваги титриметричного аналізу: експресність, універсальність (використання всіх типів реакцій). До недоліків слід віднести низьку чутливість (10-3 – 10-1 моль/л).

*Способи фіксації точки еквівалентності:*

1. зовнішній; 2) хімічний; 3) фізико-хімічний з використанням приладів.

**6.1. Типи (способи) титрування**

*Пряме титрування.* До аналізованого розчину безпосередньо додається титрант і фіксується його об’єм: Х + Т → В + С

*Зворотне титрування.* До аналізованого розчину додається надлишок титранту – 1, який потім відтитровується титрантом – 2. Цим способом користуються в тих випадках, коли відсутня можливість зафіксувати точкуеквівалентності (т.е.) з титрантом – 1, або коли реакція перебігає дуже повільно і потребує нагрівання:

Х + Т1 → А + В; Т1 + Т2 → С + Д;

V1,C1 V2,C2

*Замісне титрування:* Х + R → АВ; АВ + T → C + D

V,C

Приклади:

а) пряме титрування: CH3COOH + NaOH → CH3COONa + H2O

V,C

б) зворотне титрування: NaCl + AgNO3(надл.) → AgCl + NaNO3

V1 ,C1

AgNO3(надл.) + NH4SCN → AgSCN + NH4NO3

V2 ,C2

в) замісне титрування: Ca2+ + C2O42-→CaC2O4; CaC2O4 + H+→H2C2O4 + Ca2+

5H2C2O4 +2MnO4- + 8H+ → 2Mn2+ + 10CO2 + 8H2O

**6.2. Об’ємно-аналітичні розрахунки**

Речовини реагують в еквівалентних співвідношеннях. Тому краще користуватися концентраціями розчинів, які подані в нормалях. Але необхідно знати й інші способи подання концентрацій.

Масова концентрація, %: ω =  · 100.

Молярна концентрація, моль/л: С = , де υ- кількість речовини; V - об'єм у літрах.

Нормальна концентрація, моль/л: Cн =  , де 1/Z – фактор еквівалентності.

Титр, г/мл: Т = ; Т = , де V, мл. Титр – маса речовини А, що знаходиться в 1 мл розчину або реагує з 1 мл іншої речовини.

Простий титр, г/мл: Т(HCl) = 

Складний титр, г/мл: Т HCl/NaOH =  Cкладний титр показує кількість (г) NaOH, яка реагує з 1мл HCl.

Від назви титр походить назва методу титриметрія, титрування.

Основна розрахункова формула в титриметрії ґрунтується на еквівалентності взаємодії між двома речовинами:

Х + Т → А + В 

Де - це кількість моль – еквівалентів в 1 л або кількість мілімоль – еквівалентів в 1 мл, тоді  - це кількість мілімоль-еквівалентів речовини Х в об’ємі V, мл.

Таким чином, для визначення концентрації аналізованого розчину застосовують формулу:

C.

Для розрахунку маси аналізованої речовини застосовуємо

m(X) = ;  ·V(X) – кількість мілімоль- еквівалентів речовини X = C(V(X) = C(

m(X) = , де  = TT/X; .

Приклад:

Т KMnO4/Fe2+; m(Fe) = T KMnO4/Fe2+ ·V(KMnO4) =

V (KMnO4) = .

M(Fe) - ?

При зворотному титруванні ,

де  - кількість ммоль - еквівалентів Т1, додана до аналізованого розчину;

- кількість ммоль – еквівалентівТ2, яка прореагувала з надлишком Т1;

кількість ммоль – еквівалентів Т1, яка прореагувала з аналізованою речовиною Х.

**3. Способи стандартизації робочих розчинів у титриметрії**

Робочі розчини в титриметрії – це розчини з визначеною концентрацією. Готувати робочі розчини можна за наважкою стандартної речовини. Стандартними речовинами є речовини постійного складу, які не реагують із компонентами повітря й легко очищуються перекристалізацією. Такі речовини називають первинними стандартами: K2Cr2O7, Na2CO3 · 2H2O, Na2B4O7 · 10H2O та ін.

Розчини кислот, речовин, які не є первинними стандартами, готують приблизної концентрації, потім стандартизують за первинними стандартами або за іншими розчинами з відомою концентрацією. Наприклад, розчини кислот стандартизують за бурою або содою, розчини основ – за H2C2O4 · 2H2O.

Робочі розчини готують також за фіксаналами. Фіксанал – ампула, у якій міститься 0,1 ммоль – еквівалента речовини.

Стандартизувати робочі розчини (титранти) можна способом наважок або способом піпеткування.

Приклад. Є приблизно 0,1 н розчин NaOH. Наважки H2C2O4 · 2H2O (розраховані так, щоб на титрування затрачувалось ~20 мл) розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, додають індикатор і титрують розчином NaOH.

Т (H2C2O4) = =;

C(NaOH) = .

Якщо користуватися методом піпеткування, готують рівно 0,100 н розчин H2C2O4 · 2H2O, відбирають VA і титрують розчином HCl:

V1 · C (NaOH) = VA · C(H2C2O4 · 2H2O); С(NaOH) = .

Спосіб окремих наважок точніше, ніж спосіб піпеткування, оскільки відсутня помилка за рахунок відбору аліквоти піпеткою.

**Тема 7. Метод протолітичного титрування**

У методі протолітичного титрування використовують протолітичні (кислотно-основні реакції).

За класичною теорією Арреніуса, кислота – речовина, яка дисоціює у водному розчині з відщепленням Н+, а основи – ОН-. Але ця теорія не пояснює кислотні чи основні властивості деяких речовин: NH3, SO42-.

У 1923 р. Бренстедом і Лоурі була запропонована протолітична теорія, яка розширила коло речовин, які можна віднести до кислот або основ.

За цією теорією кислоти – донори протонів, основи – їх акцептори. Кислотно-основна реакція – це реакція переносу протонів НА, А – кислота (від слова acid), B – основа (base):

НА + В → А- + ВН+

За теорією Бренстеда-Лоурі розчинник є активним компонентом реакції:

HCl + H2O → H3O+ + Cl-

NH3 + H2O → NH4 + OH-

B1A2A1 B2

A1 і B1 та A2 і B2 – це спряжені пари кислота – основа.

Протолітична теорія розширила коло кислот і основ й об'єднала всі реакції, в яких відбувається перенос протону, як протолітичні (табл.. 7.1).

Таблиця 7.1

Типи кислот і основ за теорією Бренстеда-Лоурі (приклади)

|  | Молекулярні | Катіонні | Аніонні |
| --- | --- | --- | --- |
| Кислоти | HCl,HNO3,H2SO4 | NH4+,H3O+,Zn(H2O)62+ | HSO4-,HCO3- |
| Основи | NH3,NaOH | Zn(OH)(H2O)5+ | Cl-,SO4-,PO4- |

До протолітичних реакцій відносять:

1. Реакції дисоціації кислот і основ:

H2O + CH3COOH → CH3COO- + H3O+; NH3 + H2O → NH4+ + OH-

У загальному вигляді: HA + H2O → A- + H3O+; B + H2O → BH+ + OH-

2. Реакції нейтралізації: HCl + NaOH →NaCl + H2O; H+ + OH- → H2O

3. Реакції гідролізу: NH4Cl NH4+ + H2O → NH3 + H3O+

A1 B2  B1 A2

CH3COONa CH3COO- + H2O → CH3COOH + OH-

B1A1  B2 A2

**7.1. Константи кислотності та основності**

Силу кислоти чи основи оцінюють за їх здібності до дисоціації:

HA + H2O → A- + H3O+; Kpa = = 

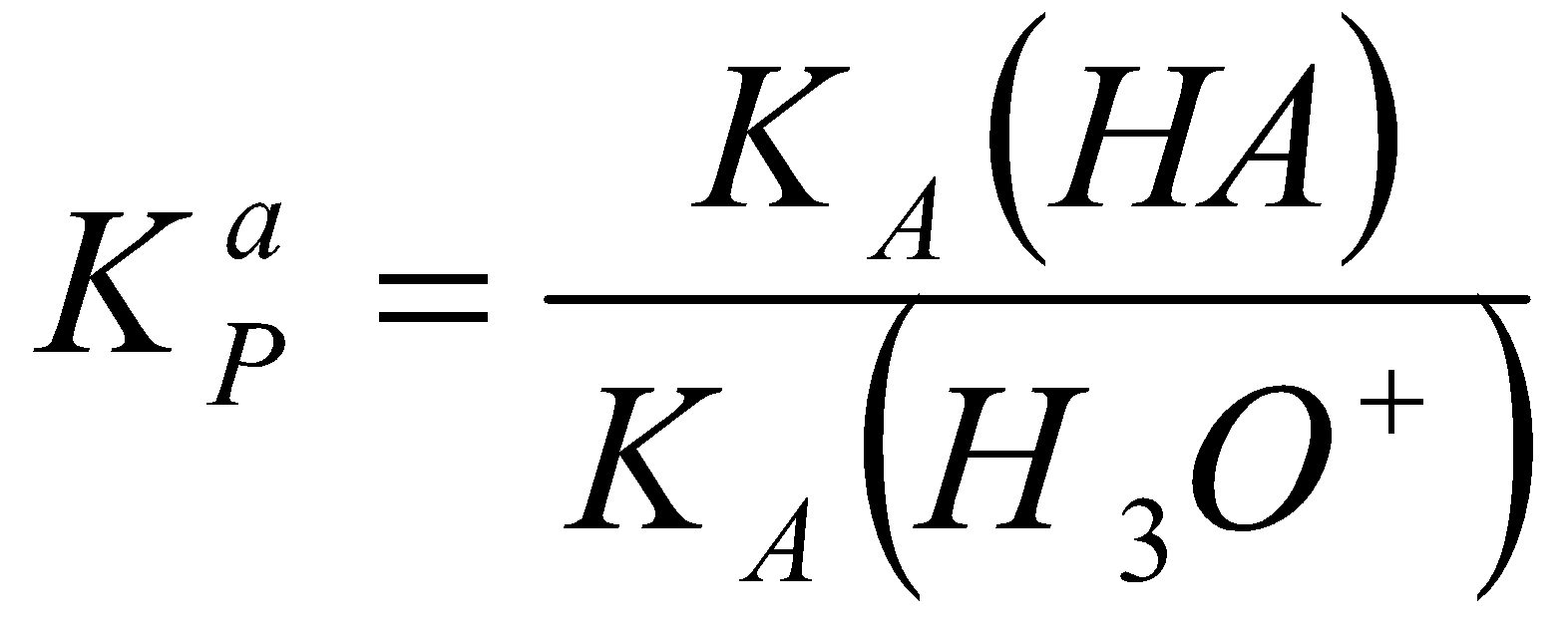
A1  B2  B1 A2

Активна концентрація розчинника (Н2О) = 1 моль/л.

Цю константу рівноваги називають константою кислотності НА:

KAB =  = .

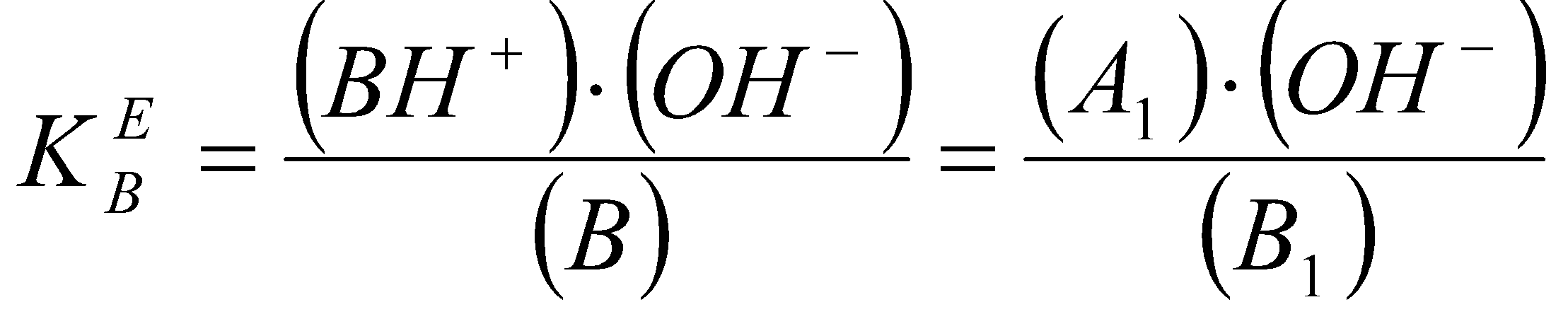
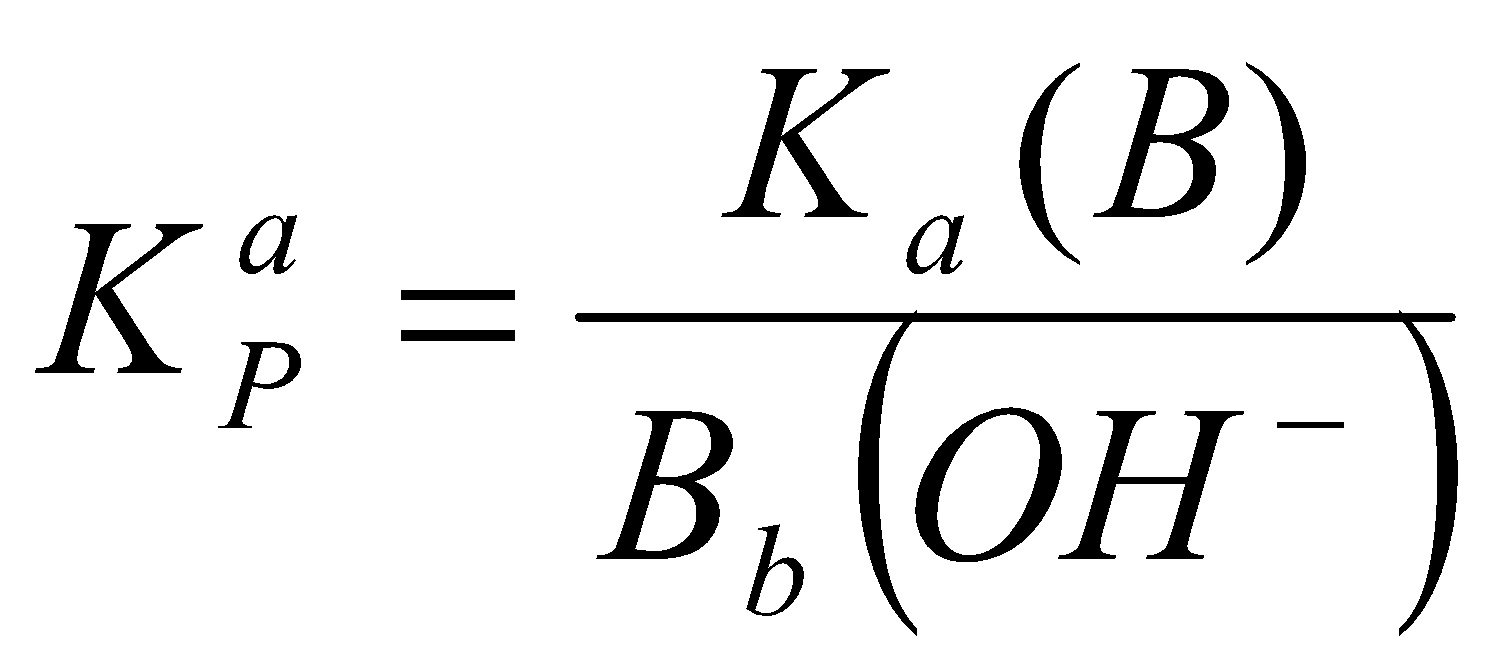
Константа кислотності KAB визначається природою кислоти та властивостями розчинника:



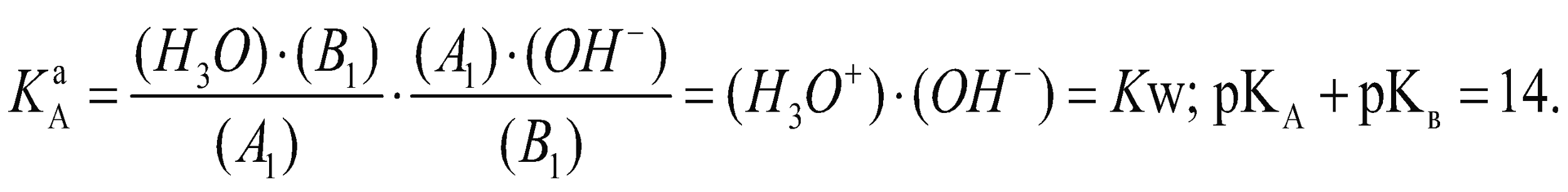
Запишемо константу рівноваги реакції дисоціації основи

B + H2O → BH+ + OH-

B1 A2 A1 B2

; ;

Для спряженої пари кислота – основа існує важливе співвідношення їх констант:



У загальному випадку КА · КВ = KS; pKA + pKB = pKS; де pKS – показник константи розчинника.

Приклад застосування рівняння pKA + pKB = 14.

Візьмемо спряжену пару NH4+ - NH3. NH3 – це основа, а NH4+ - спряжена з цією основою кислота. У довідниках є тільки константа дисоціації основи КВ = 1,76 · 10-5, pKB = 4,8. Цю величину використовуємо для розрахунку pKA (NH4+):

pKA (NH4+) = 14 - pKB = 14 – 4,8 = 9,2.

Таким чином, сила протоліту залежить перш за все від його природи, а також від властивостей розчинника.

**7.1.1 Характеристика розчинників**

Розчинники поділяють: на кислотні (протогенні), основні (протофільні), амфолітичні та апротонні.

Кислотні розчинники – органічні кислоти (донори протонів).

Основні розчинники – рідкий NH3, піридин (акцептори протонів).

Амфолітами можуть бути і кислотні, і основні розчинники. Класичним розчинником – амонітом є вода:

Н2О + Н2О → Н3О+ + ОН– NH3 + NH3 → NH4+ + NH2–

А1 В2 А2 В1 А1 В2 А2 В1

Позитивно заряджений іон називають ліонієм (NH4+), для Н2О – гідроксоній (Н3О+) , а від’ємно заряджений – ліатом, для Н2О – гідроксилом (ОН-).

Для підвищення сили кислоти необхідно вибрати основний розчинник, наприклад, рідкий аміак, а для зниження сили кислоти – кислотний: НСl у льодовій СН3СООН – слабка кислота, а СН3СООН у рідкому аміаку досить сильна кислота.

Навпаки, для підвищення сили основи необхідно взяти кислотний розчинник.

За впливом на силу кислот і основ розчинники поділяють на диференціюючі та нівелюючі.

Диференціюючі розчинники змінюють не тільки силу протолітів, а співвідношення між константами.

Нівелюючі розчинники вирівнюють силу протолітів.

Н2О – нівелюючий розчинник. Найбільш сильною кислотою у водному розчині є Н3О+, а найсильнішою основою є ОН–.

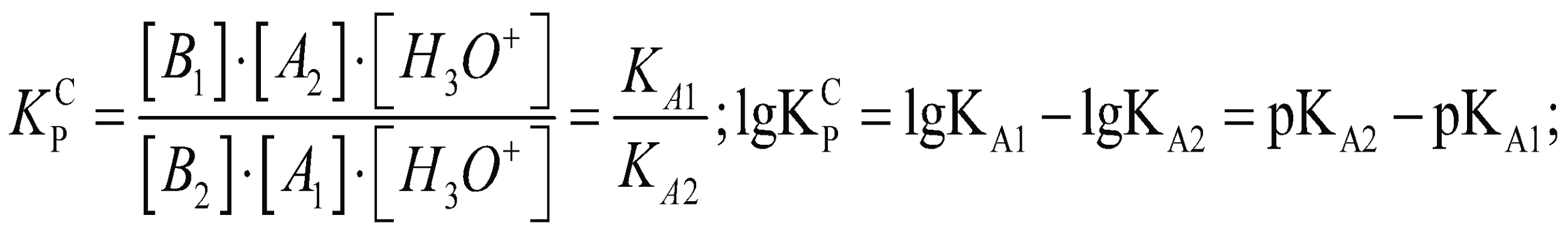
Диференціюючі розчинники: NH3 рідкий, льодова СН3СООН та ін.

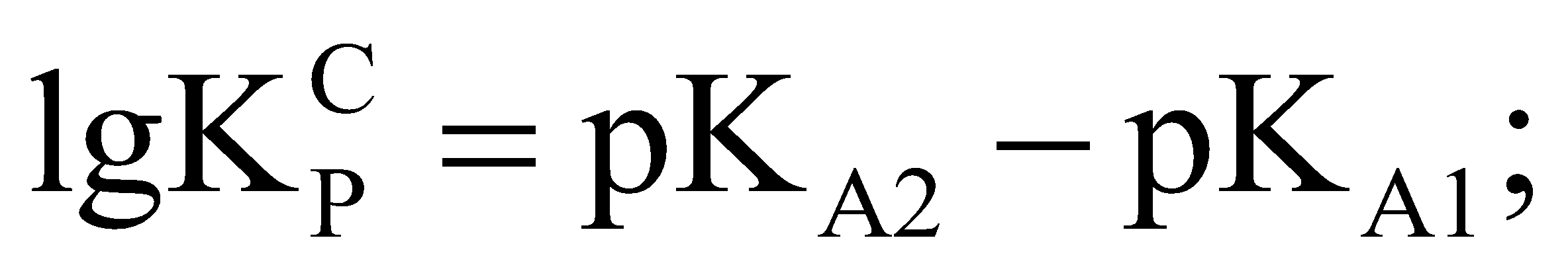
**7.1.2. Напрямок перебігу протолітичних реакцій**

Знаючи константи кислот та основ, можна легко розрахувати напрямок перебігу реакцій між кислотами і основами:

А1 + В2 → В1 + А2.

Константу рівноваги цієї реакції КРС можна виразити через КА1 і КА2.





Якщо lg KPC < 0, то рівновага зсунута ліворуч, при lg KPC > - праворуч.

Приклад:

1. NH3 + H2S  NH4+ + HS-;

А1  А2

lg KPC = pKA2(NH4+) - pKA1(H2S) = 9,2 – 7 =2,2 > 0.

Рівновага зсунута праворуч.

2. Етанольні розчини HNO3 та CH3COOH;

HNO3 + CH3COO-  NO3- + CH3COOH;

pKA (HNO3) = 3,6; pKA(CH3COOH) = 10,3

lg KPC = pKA(CH3COOH) - pKA(HNO3) = 10,3 – 3,6 = 6,7 > 0, тобто рівновага зсунута праворуч.

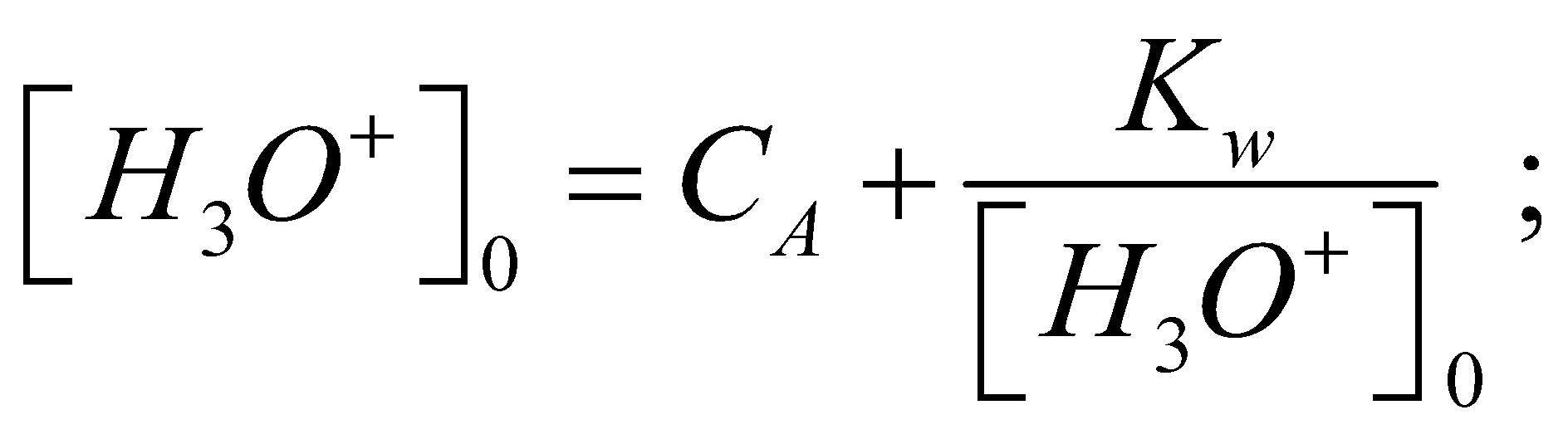
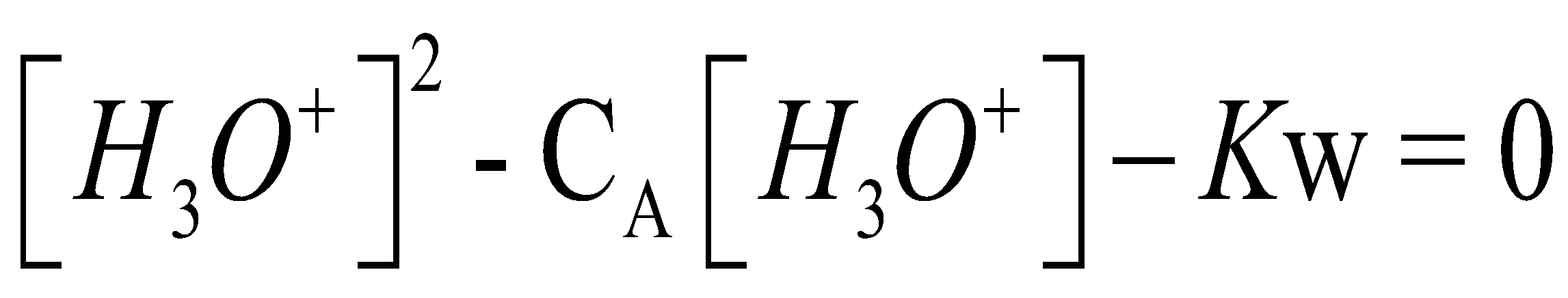
**7.2.Розрахунки pH розчинів протолітів**

В аналітичній практиці дуже важливо контролювати pH розчинів, оскільки концентрація іонів гідрогену впливає на перебіг багатьох реакцій. Для цього необхідно вміти розраховувати pH розчинів та їх сумішей. Ці розрахунки також необхідні в протолітичному титруванні.

**7.2.1. Розрахунки pH розчинів сильних протолітів**

1. Сильні кислоти:

А. СА 10-5 моль/л. При цих концентраціях необхідно враховувати Н3О+ за рахунок дисоціації Н2О: [Н3О+]0 = С(А) + [Н3О+]w = CA + [OH-]w

Для знаходження [Н3О+] необхідно розв’язати останнє рівняння:

Б. СА = 10-4 – 10-1 моль/л, [Н3О+] = С(А), pH= -lg[Н3О+] = -lgC(A)/

Приклад: С(HCl) = 10-2 моль/л, pH= -lg10-2 = 2.

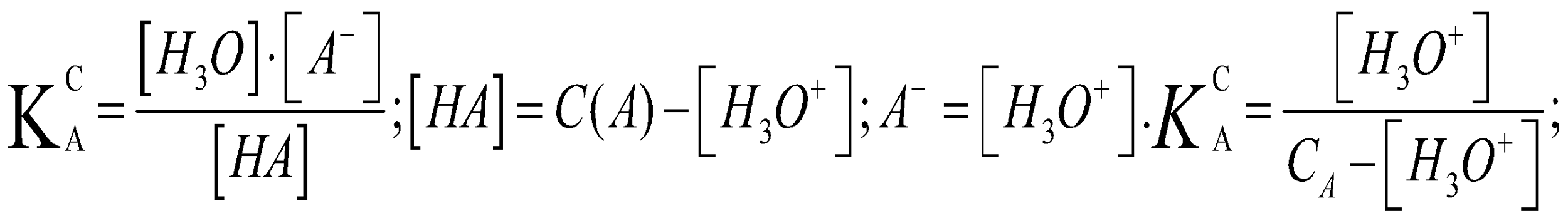
Для розрахунків рОН лугів використовують такий же алгоритм.

В. С(А) > 10-1.

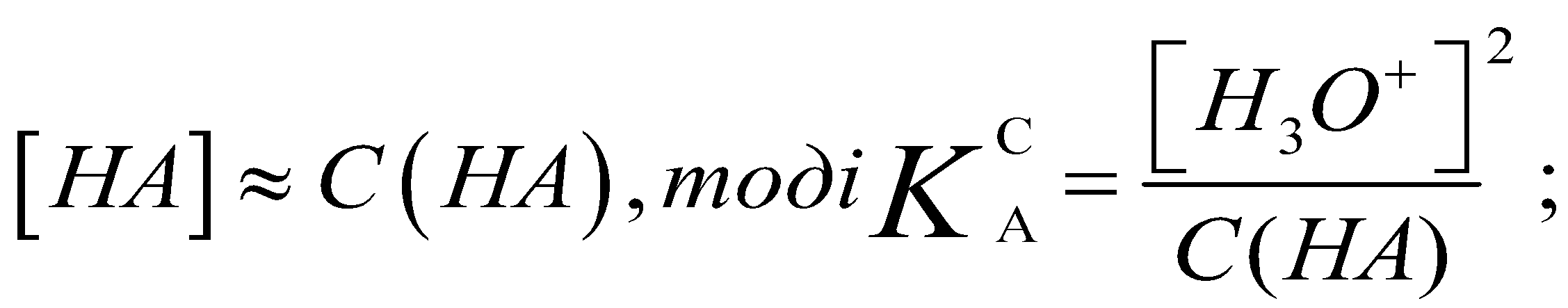
Для достатньо концентрованих розчинів сильних кислот не можна використовувати pH для характеристики кислотності. Необхідно застосовувати функцію Гамета Н0. Н0 відрізняється від pH деяких коефіцієнтів К: Н0 = КрН. Чим більша концентрація кислоти, тим більше Н0 відрізняється від pH. Величини Н0 для сильних кислот знаходять у довідниках.

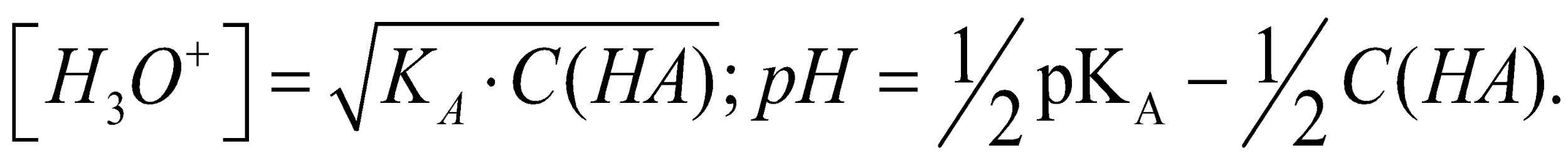
**7.2.2. Розрахунки pH розчинів слабких протолітів**

Слабка кислота НА не повністю дисоціює у водному розчині:



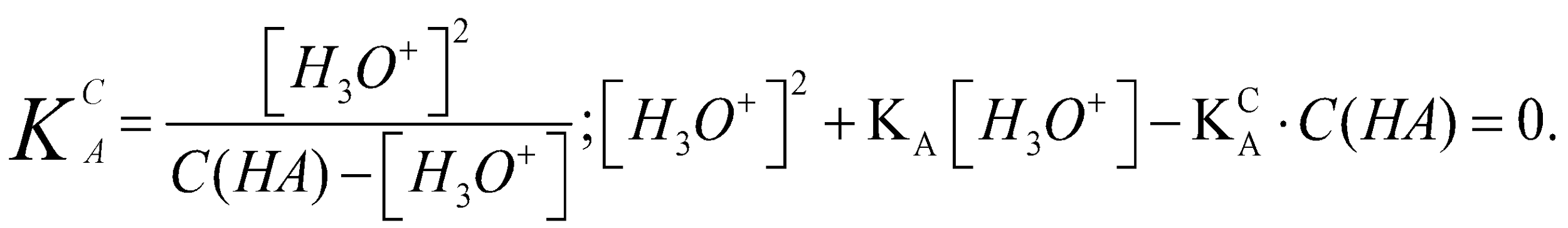
Ступінь дисоціації кислоти α<5%. При СА/КА400 можна взяти



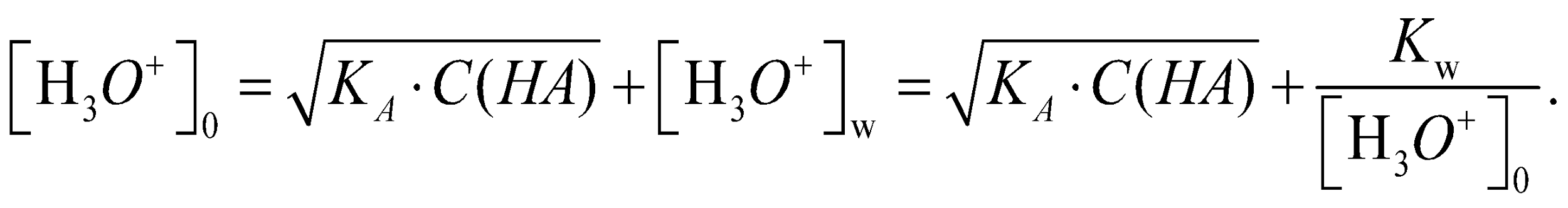


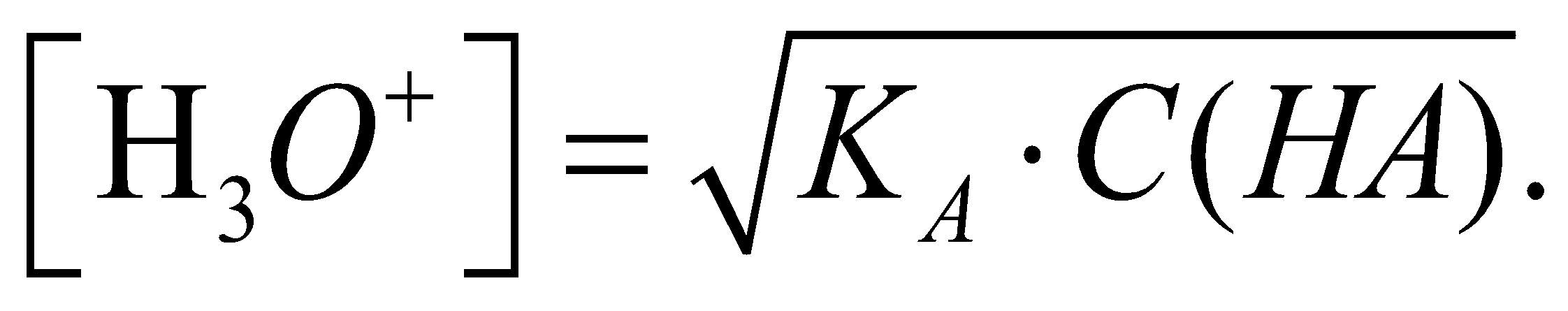
Приклад: С(CH3COOH)= 0,1 моль/л; рН - ? рН= 1/2·4,8 – 1/2·lg0,1= 2,9.

2. Ступінь дисоціації кислоти α>5%.



3. При С≤10-5 моль/л необхідно враховувати [Н3О+]w.



За теорією Бренстеда-Лоурі аніони кислот є спряженими парами з кислотами, а катіони – з основами. Тому розчини солей, які гідролізують за катіоном, можна розглядати як розчини слабких кислот і розрахувати рН за формулою Це дуже важлива перевага протолітичної теорії, яка спрощує розрахунки pH розчинів солей.

Приклад.

С(NH4Cl) = 0,1 моль/л; визначити pH.

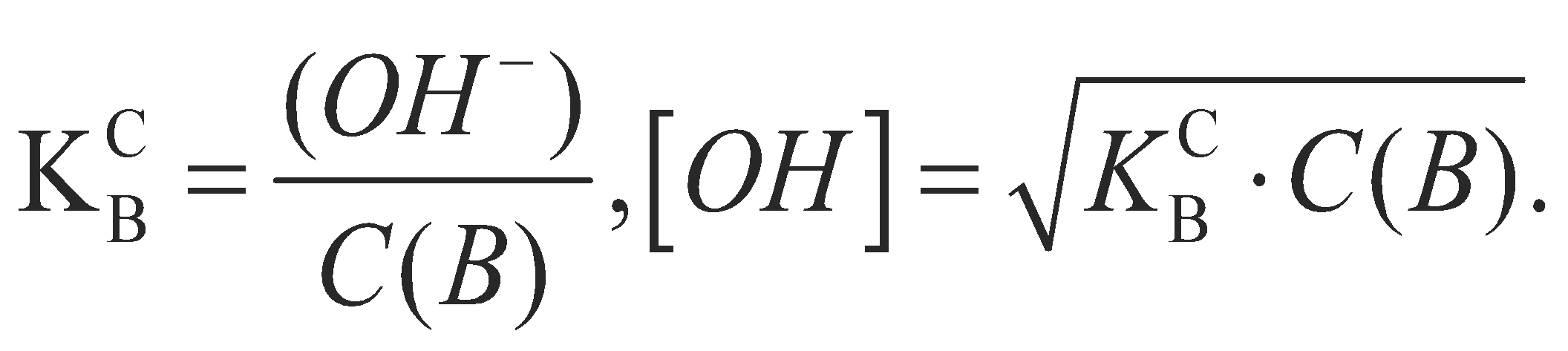
NH4+ + H2O NH3 + H3O+

pH = ½рКА(NH4+) – ½lgC(NH4Cl), pKA(NH4+) = pKw – pKB(NH3),

pH = ½ [pKw - pKB(NH3)] - ½lgC(NH4Cl) = ½ 9,2 - ½lg0,1 = 5,3

Розрахунок pH слабких основ В.

В + Н2О ВН+N + ОН- ;

α<5% ,

pOH = ½- ½lgC(B); pH = 14 - ½+½lgC(B).

Цю ж формулу застосовують для розрахунків pH розчинів солей, які гідролізують за аніоном.

Приклад: С(СН3СООNa) = 0,1моль/л, pH-?

СН3СОО- + Н2О СН3СООH + OH-;

pH= 14 - ½pKB(СН3СОО-) + ½ lgC(СН3СООNa);

pKB(СН3СОО-) = 14 – pKA(HAc) = 14 – 4,8 = 9,2;

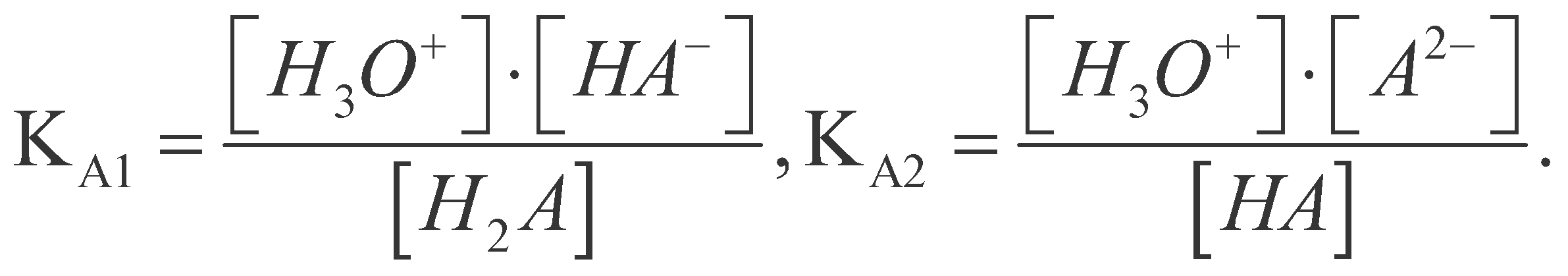
pH = 14 - ½9,2 + ½lg0,1 = 8,9.

**7.2.3. Розрахунки pH розчинів протолітів – амфолітів**

Амфоліти залежно від умов проявляють властивості як кислот, так і основ:

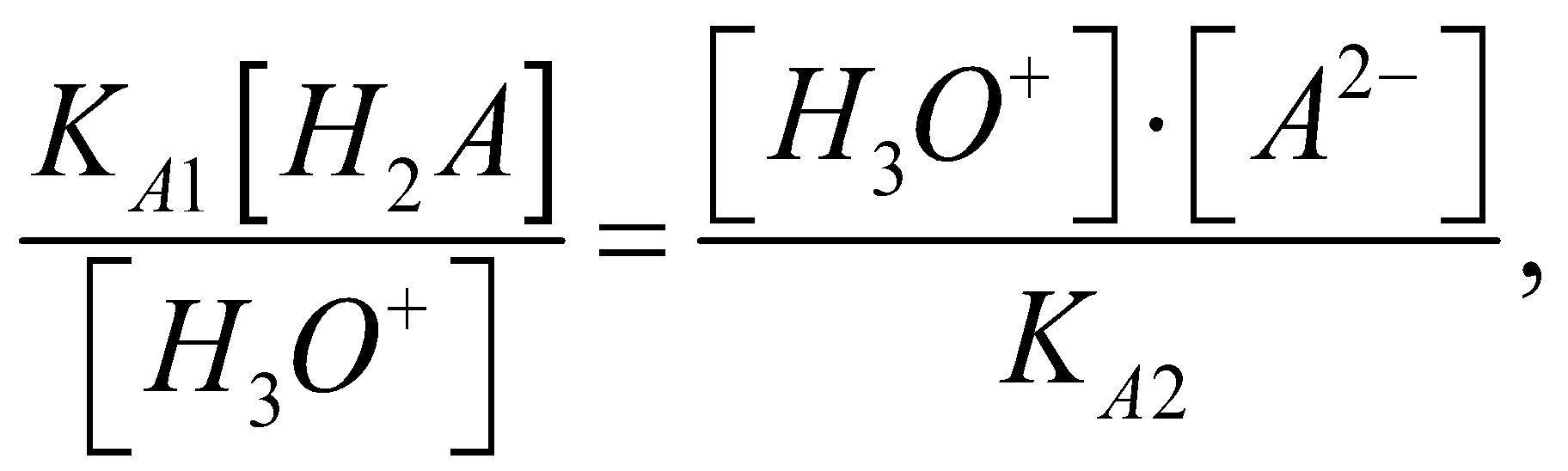
HA- + Н2О H3O+ + A2-

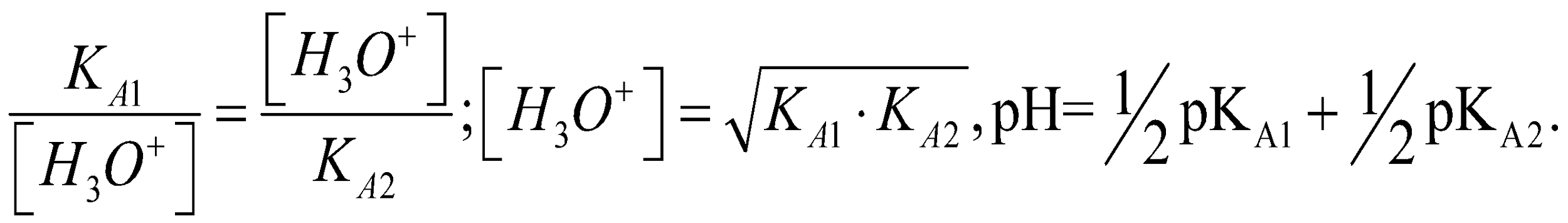
HA- + H3O+ H2A + Н2О



Із констант дисоціації кислоти Н2А за першим ступенем (КА1) і другим (КА2) знайдемо вирази для концентрації [НА-] і прирівняємо їх:



, якщо припустити, що [Н2А][А2-];



Це приблизний розрахунок, але для практичних цілей він дає задовільний результат. За цією формулою розраховують pH розчинів кислих солей ( KHSO4, KH2PO4, K2HPO4, KHS та ін.).

**7.2.4. Розчини багатопротонних кислот**

Н2А + Н2О Н3О+ +НА-

НА- + Н2О Н3О+ + А2-

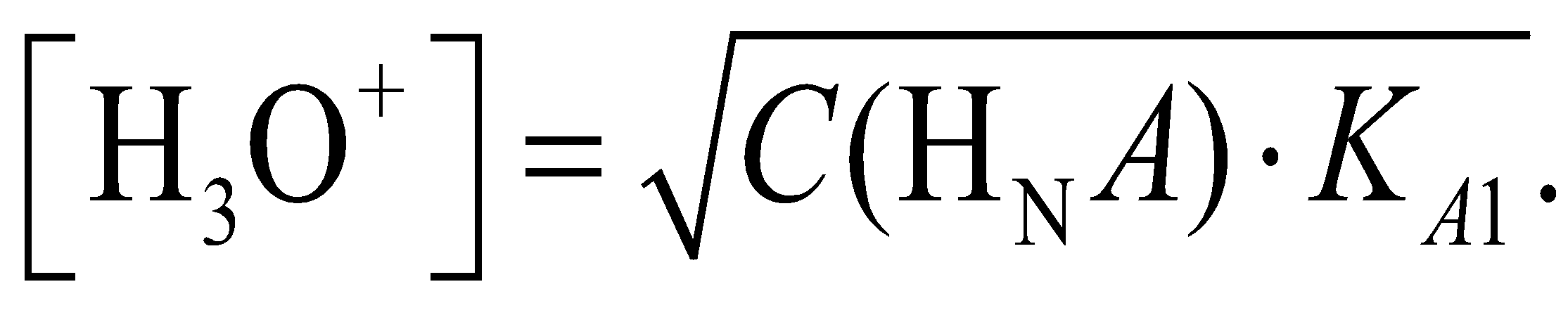
Для розрахунку pH розчину Н2А необхідно скласти матеріальний та зарядовий баланс:

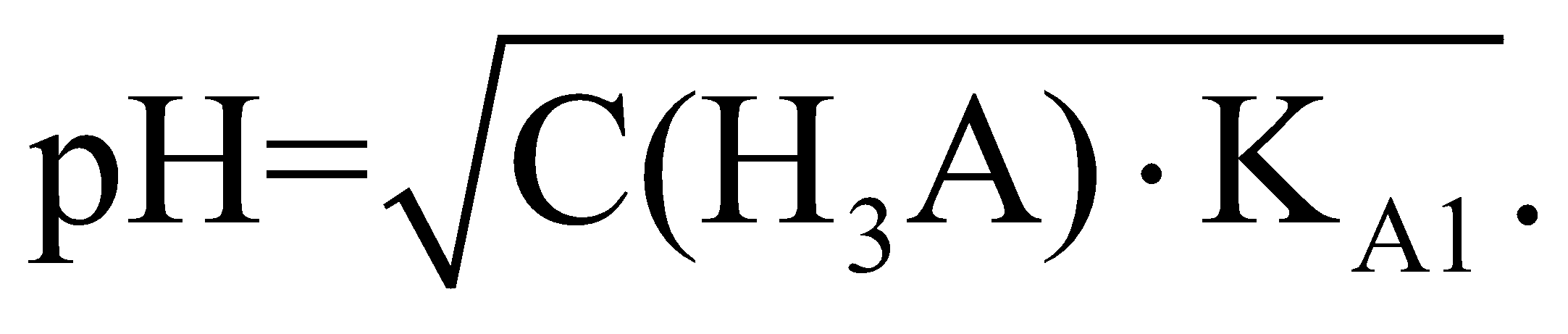
С(НА) – загальна концентрація кислоти.

Запишемо рівняння матеріального і зарядового балансів:

С(НА) = [Н2А] + [НА-] + [А-], [Н3О+] = 2[А2-] + [НА-].

Використавши вирази для КА1 і КА2, розв’язуємо рівняння для знаходження [Н3О+]. Але враховуючи, що дисоціація за другим, третім ступенем значно менша, ніж за першим, розраховують pH розчину за першим ступенем дисоціації за спрощеним рівнянням для слабкої кислоти:



Наприклад, для Н3РО4: Н3РО4 + Н2О → Н3О+ + Н2РО4-; 

**7.3. Буферні розчини**

Деякі розчини протолітів та їх сумішей мають властивість підтримувати постійною величину pH при додаванні до них кислот чи основ. Така властивість називається буферною, а розчини – буферними.

Буферну дію проявляють розчини сильних протолітів та спряжених пар кислота – основа: NH4+, NH3, CH3COO-, CH3COOH; H2PO4, HPO42-.

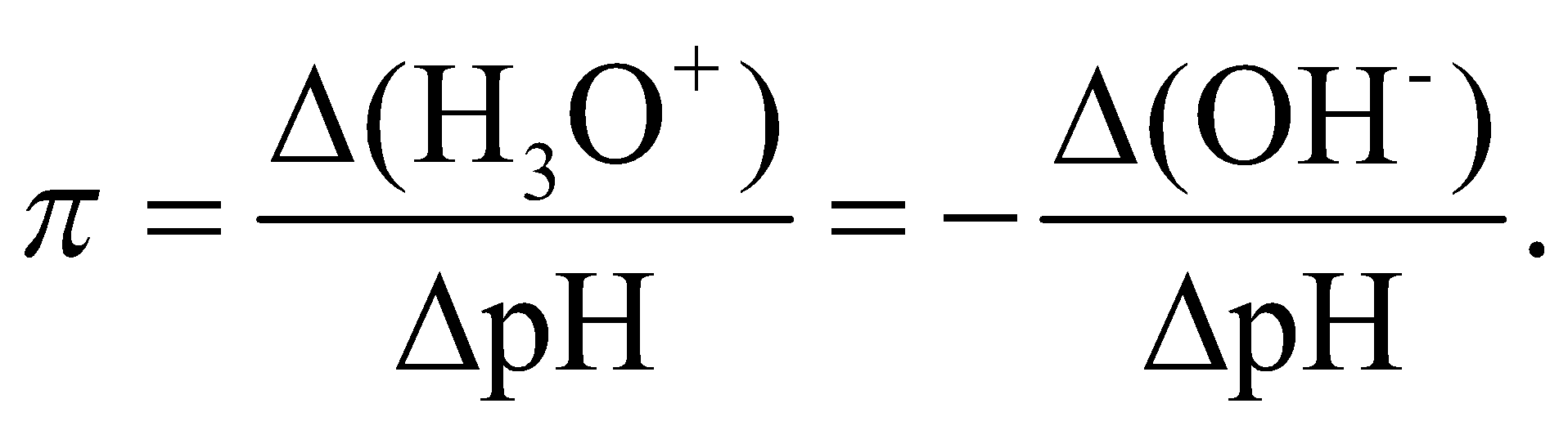
Сильні протоліти проявляють буферну дію за рахунок великої концентрації H3O+ чи ОН- і спочатку незначно змінюють рН.

Буферні розчини, які містять спряжену пару, змінюють рН у результаті таких взаємодій:

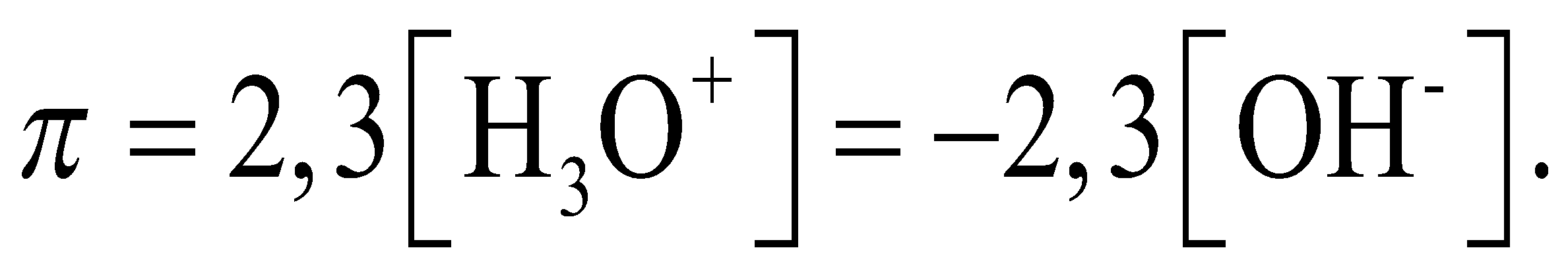
СН3СОО- + Н3О+→СН3СООН Н3О+ + ОН-→2Н2О

малодисоційованісполуки

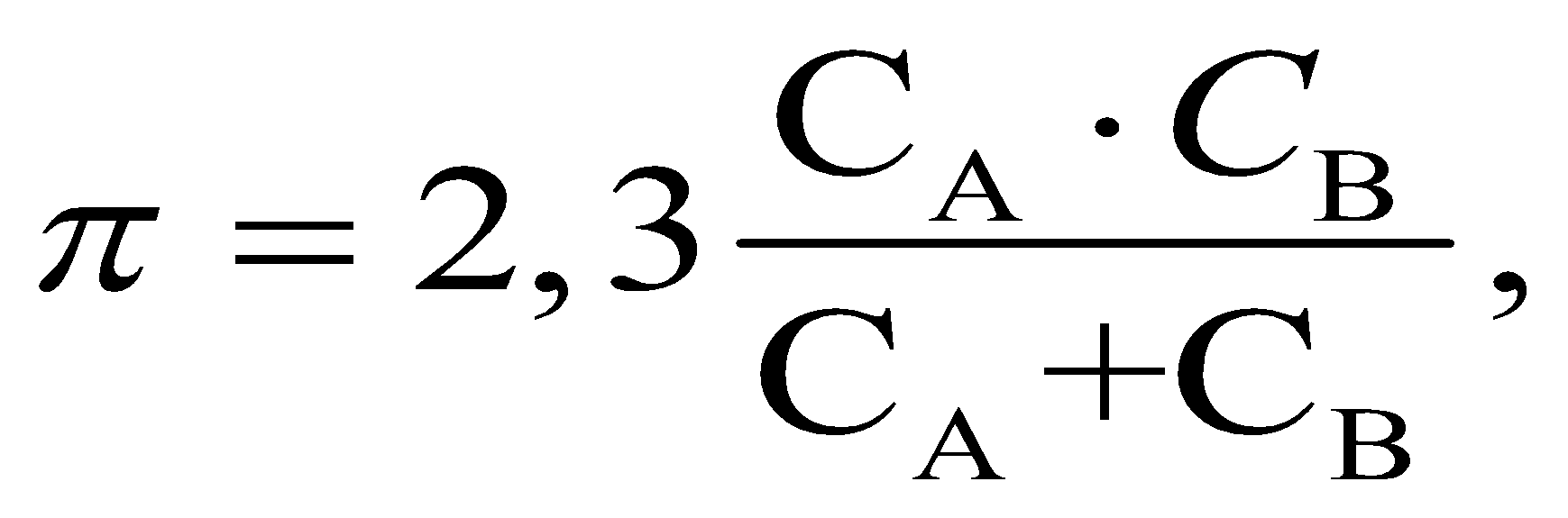
Буферну дію вимірюють або характеризують буферною ємністю: вона дорівнює кількості доданої сильної кислоти чи лугу, яка змінює рН на одиницю:



Буферна ємність розчинів сильних протолітів залежить від їх концентрації:



Для буферних розчинів, які містять пару А і В,

де СА – концентрація кислоти; СВ – концентрація основи.

Розрахунок рН буферних розчинів

Маємо суміш А і В у розчині:

; [H3O+]=; pH=

При [В] = [А], рН = рКА.

Такі буферні розчини мають максимальну ємність.

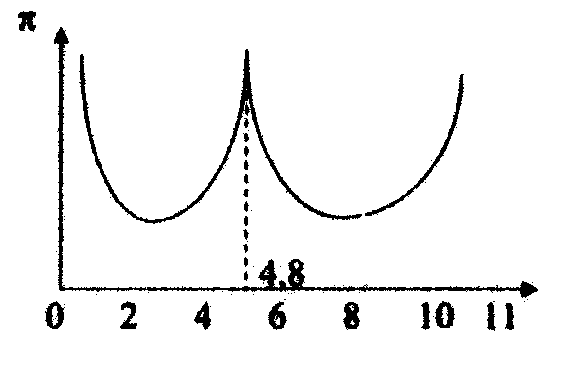


Рис. 7.1. Крива залежності буферної ємності суміші СН3СОО- і СН3СООН від рН розчину

Приклади:

1. С(СН3СООН) = 0,1 моль/л; 9,5.

С(СН3СООNa) = 0,5 моль/л;

рКА = 4,8. Визначити рН.

2. С(КН2РО4)= 0,2 моль/л; = 6,7.

С(K2HPO4)= 0, моль/л;

рКА1= 6,7. Визначити рН.

**7.4. Криві титрування. Індикатори в кислотно – основному титруванні. Помилки титрування**

У процесі протолітичного титрування при додаванні титранту до розчину, який титрують, змінюється концентрація іонів гідрогену. На початку титрування і після закінчення реакції (точки еквівалентності) вона змінюється повільно, а поблизу точки еквівалентності (т.е.) – різко. Це можна наочно показати, якщо розрахувати і побудувати графік залежності концентрації Н3О+ (рН) від об’єму доданого титранту.

**7.4.1. Титрування сильних протолітів**

Розглянемо титрування сильних протолітів на прикладі титрування розчину хлоридної кислоти розчином NaOH.

Введемо поняття титрувальної частки або ступеня відтитрованості f для спрощення розрахунків:

; при С1 = С0  ,  змінюється в інтервалі 0≤ f ≤ 1.

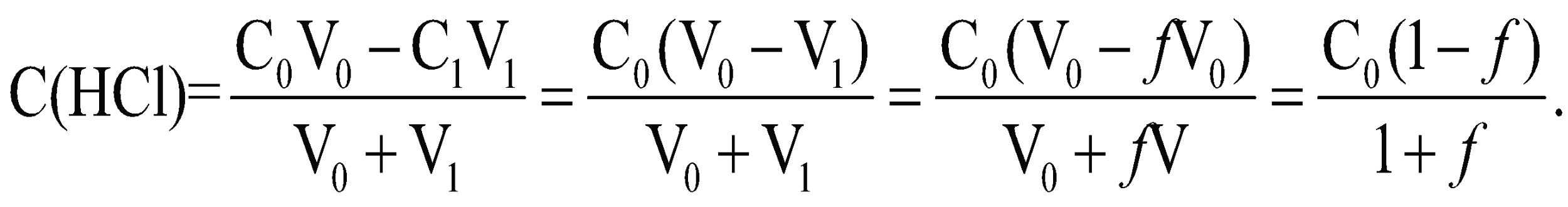
Дано:

V0 (HCl) = 100 мл 1. Розрахунки рН титрованого розчину:

C0 (HCl) = 0,1 н [Н3О+] = С0 (HCl); pH = -lgC0=1, f= 0.

C1 (NaOH) = 0,1 н pH вихідного розчину НСl = 1.

2. Розрахунки рН розчинів до т.е. До т.е. розчин HCl недотитрований:

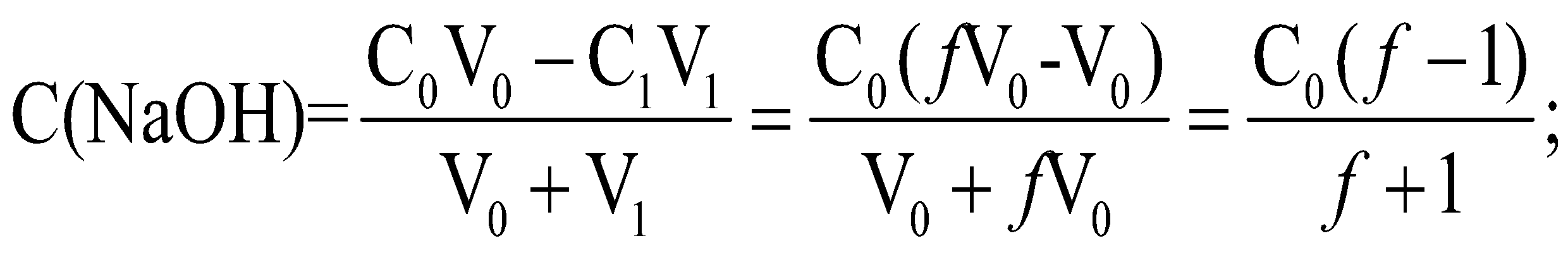


pH= - lgC(HCl) недотитр.= - lg.

За цією формулою розраховуємо рН розчинів при додаванні різних кількостей NaOH.

3. Розрахунок рН в т.е. У т.е. утворюється NaCl. Розчин NaCl має рН=7.

4. Розрахунок рН розчинів після т.е. Після т.е. розчин буде перетитрованим, рН розчину обумовлює надлишкова концентрація NaOH, f>1:



рОН = рС(NaOH) = -lg; pH= 14-pOH.

Повільна зміна рН на початку та наприкінці титрування пояснюється буферною дією розчинів HCl і NaOH. Різка зміна рН біля т.е. називається стрибком титрування.

Характеристика кривої титрування.

Крива симетрична відносно лінії нейтральності, рН т.е.= 7. Величина стрибка ∆рН = 10-4= 6.

Величина стрибка залежить від константи рівноваги реакції, при однаковому титранті – від сили (КА чи КВ) титрованого протоліту та вихідної концентрації.

**7.4.2. Алгоритм розрахунку кривої титрування слабкої кислоти розчином лугу**

Нехай НА + NaOH → NaA + H2O, де НА – слабка кислота.

Розрахуємо криву титрування оцтової кислоти:

CH3COOH + NaOH → CH3COONa + H2O.

Дано: V0 (HAc) = 100 мл; 1. Розрахунок рН вихідного розчину

C0 (HAc) = 0,1 н; слабкої кислоти (f=0),pH=½рКА – ½ lgC0

C1 (NaOH) = 1,1 н 2. Інтервал кривої до т.е. (f<1) обумовлений

існуванням суміші кислоти, яка недотитрована, НА та її солі NaA, тобто буферного розчину: рН = рКА + lg, де [В] – концентрація А-; [НА] – недотитрована частка НА: [НА]= [B]=;

pH = pKA - lgpKA - lg; pH = pKA - lg/

3. В т.е. f=1, розчин містить сіль, утворену слабкою кислотою та лугом NaOH. Сіль гідролізує за аніоном. Тобто маємо розчин дуже слабкої основи:

pOH = ½pKB - ½lgCB = ½pKB - ½lg; pH= pKw – pOH;в т.е. V0=V1;

pH = 14-½pKB + ½lg= 14 - ½ (14 - pKA) + ½lg.

4. Після т. е. рН розчину обумовлений надлишком NaOH. Розрахунок такий же, як і для випадку титрування ( рис. 7.2). Для CH3COOH: 1) рН 0,1 н CH3COOH.

рН = ½ 4,8 - ½lg 10-1 = 2,9. 2. pHт.е. = 7 + 4,8 + ½lg10-1/2 = 8,75.

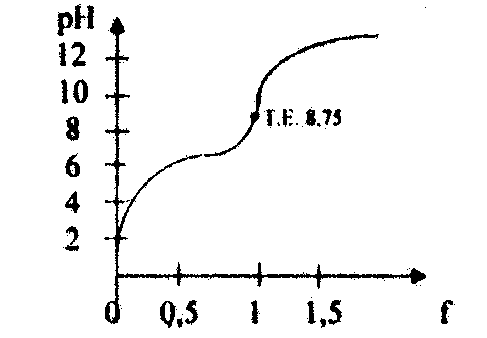


Рис. 7.2. Крива титрування 0,1 н розчину CH3COOH 0,1 н розчином NaOH

Характеристика кривої

Крива несиметрична відносно лінії нейтральності. рНт.е. > 7. Величина стрибка ∆рН = 10 - 6= 4, тобто 4 одиниці рН.

Чим слабша кислота, тим менша величина стрибка рН і тим більше рНт.е. зсунута у лужну область.

При титруванні багатопротонної кислоти на кривій титрування маємо декілька стрибків, якщо КАп, КАп +1 відрізняються в 103 разів.

На кривій титруванні H3PO4 є тільки два стрибки, оскільки HPO42- - дуже слабка кислота.

**7.4.3. Індикатори в кислотно-основному титруванні**

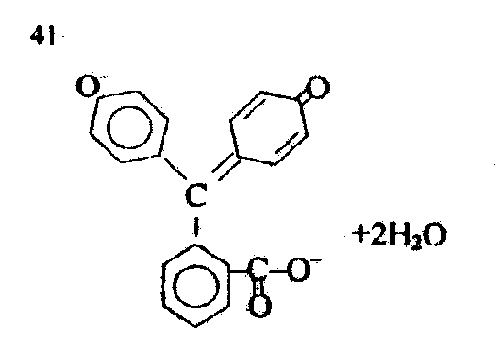
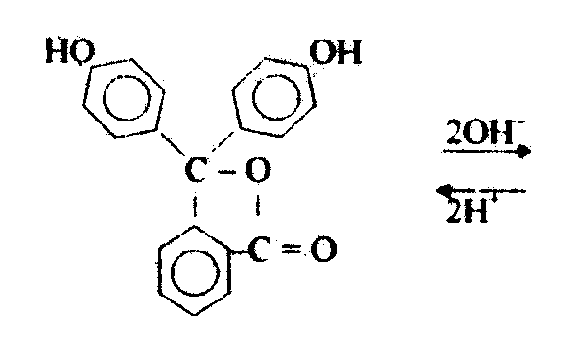
Для визначення т.е. в протолітичному титруванні використовують кислотно-основні (к.о.) індикатори. К.о. індикатори – це речовини, які змінюють забарвлення в певному інтервалі рН. Це, як правило, слабкі органічні кислоти, основи чи амфоліти. Наприклад:

H2O + HInd  H3O+ + Ind-

забар.I забар.II

Так пояснювала зміну забарвлення іонна теорія індикаторів Оствальда. Але з позиції цієї теорії не можна пояснити причину зміни забарвлення HInd і Ind-. Тому поведінка індикаторів тепер доповнюється хромоформною теорією: зміна забарвлення пов'язана зі зміною їх структур при дії H3O+ чи ОН-.

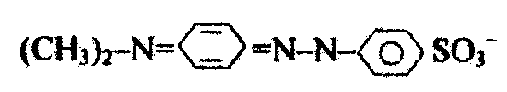
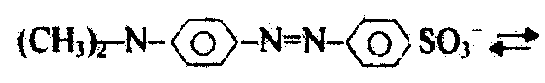
Покажемо це на прикладі фенолфталеїну – трифенілметанового барвника:



безбарвна форма рожева форма

Фенолфталеїн (фф.) – слабка кислота, рКА (фф.) = 9. Забарвлення обумовлене появою хромофорної групи при дії ОН-.

Метиловий оранжевий (м.о.) – азобарвник:



жовта форма червона форма

**7.4.4. Інтервал переходу забарвлення індикаторів**

Дисоціація HІnd у водному розчині продукує H3O+ і Іnd-;

Hind + H2O H3O+ + Ind-;

; [H3O+] = KA ; pH = pKA lg.

Людське око спроможне бачити один колір у поєднанні з іншим, коли його в десять разів більше, ніж другого, тобто:

при lg = lg 1- бачимо колір Ind-;

при lg = lg 1 – бачимо колір Hind.

Таким чином, інтервал зміни забарвлення індикаторів дорівнює рН = рКА1.

Найбільш різка зміна кольору спостерігається в середині інтервалу, тобто при рН = рКА(HInd). Наприклад рКА (фф.) = 9, інтервал рН зміни забарвлення 8-10. Середня точка інтервалу називається показником титрування (рТ), рТ(фф.) = 9; рКА(м.о.) = 4, рН = 3,2 – 4,4 → рТ = 4,4.

Цей інтервал більш вузький, оскільки наше око менш чутливе до червоного кольору.

Як підібрати індикатор? Інтервал рН переходу забарвлення індикатора повинен попадати в інтервал стрибка титрування. Для титрування сильної кислоти лугом можна використовувати індикатори: фенолфталеїн, метиловий оранжевий, лакмус та ін., для слабкої - фенолфталеїн.

**7.4.5. Помилки титрування**

При титруванні ми стикаємося з декількома типами помилок.

Крапельна помилка – перетитровано або недотитровано на 1краплю. Об'єм однієї краплі 0,01 – 0,02 мл.

Якщо V(T) = 20 мл, то крапельна помилка складає = 0,1 – 0,2%.

Таким чином, крапельна помилка складає 0,1 – 0,2%.

Інша помилка – індикаторна. Вона виникає за рахунок того, що рТ(Ind) не збігається з рНт.е. Це систематична помилка, її можна розрахувати. Індикатор треба підбирати так, щоб індикаторна помилка складала ≤ 0,1%. З цією метою необхідно вміти розрахувати індикаторні помилки.

Приклади:

1. HCl – NaOH; V0(HCl) = 100 мл; C0(HCl) = C0(NaOH) = 0,1 н

рНт.е. = 7, тобто [H3O+] = 10-7 моль/л.

Візьмемо індикатор з рТ = 9, тобто титрування закінчується при [H3O+] = 10-9 моль/л. Розчин перетитровано, в ньому є залишок ОН-. Така помилка називається ОН – помилкою.

Розрахуємо V(NaOH), на який перетитровано вихідний розчин HCl: рН = 9, рОН = 5, тобто [ОН-] = 10-5 моль/л; = 10-5, V(NaOH) = 0,02 мл.

Таким чином, розчин HCl перетитровано на 0,02 мл.

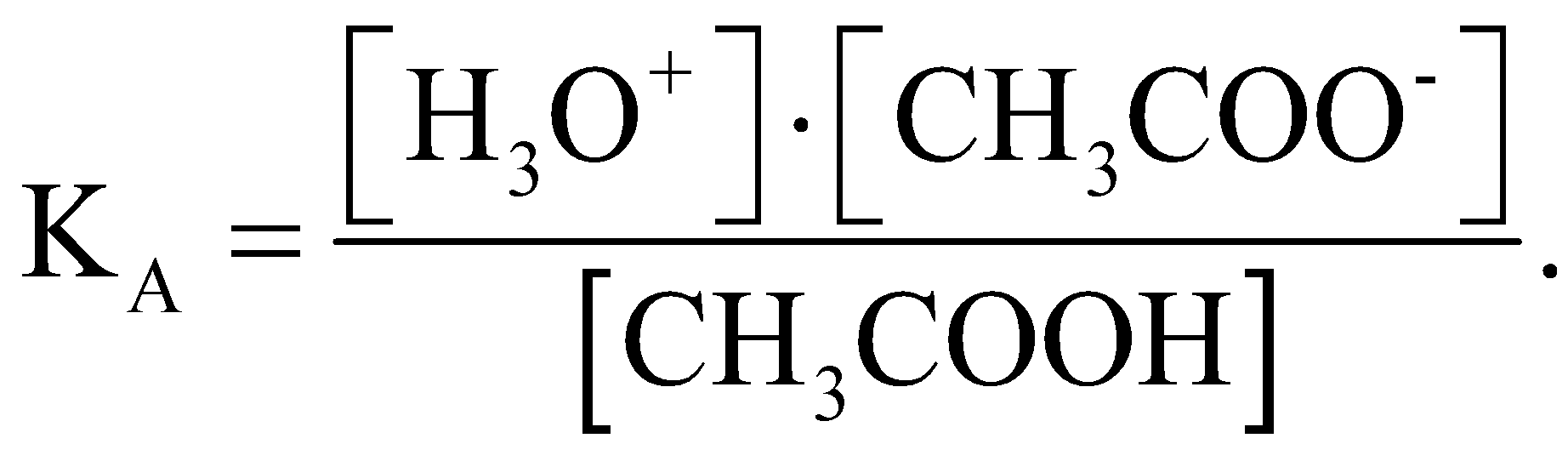
ОН – помилка складає = 0,02 %, вона менше крапельної. Таким чином, з фенолфталеїном можна титрувати HCl лугом.

2. Такі ж умови, як і в 1. Індикатор – метилоранж, рТ = 4, [H3O+]т.е. =10-4 моль/л. Розчин недотитровано (рТт.е. = 7). Така помилка називається Н – помилкою.

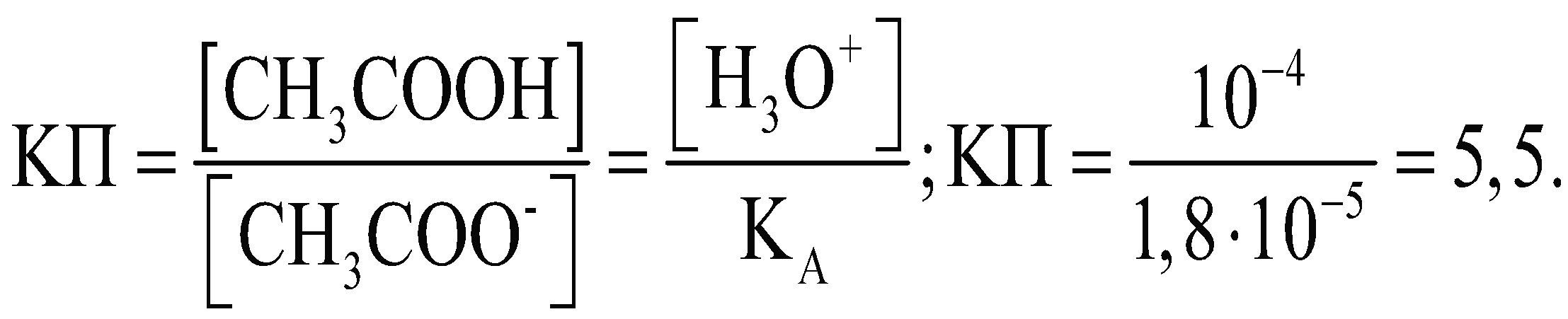
 = 10-4; V(HCl) = 0,2 мл. Н – помилка =  = 0,2%, тобто ця помилка сумірна крапельній помилці, м.о. можна використовувати в цьому титруванні.

3. Титрування оцтової кислоти лугом, рНт.е. = 8,7.

Розглянемо титрування з індикатором метиловим оранжевим, рТм.о. =4, [Н3О+]= 10-4 моль/л, тобто розчин кислоти недотитрований. Така помилка називається кислотною і розраховується виходячи з рівняння дисоціації кислоти:



Кислотну помилку можна розглядати як відношення недотитрованої частки [CH3COOH] до відтитрованої [CH3COO-]:



Позначимо недотитровану частку кислоти 100 – х, а відтитровану – х:

 = 5,5; х = 15,4.

З метиловим оранжевим відтитровано тільки 15,4 мл, недотитровано 84,6 мл, тобто 84,6%. Слабку кислоту, таким чином, не можна титрувати з метиловим оранжевим.

Навпаки, при використанні фенолфталеїну, рТфф.=9, [Н3О+]=10-9/л, рНт.е. = 8,7. Розчин незначно перетитровано, це ОН-помилка, вона складає всього 2·10-6%.

У табл. 7.2 наведено помилки титрування кислот різної сили з індикаторами, рТ яких відрізняється від рНт.е. на одиницю.

Таблиця 7.2

Залежність індикаторної помилки від КА при ∆= рНт.е.-рТ=1

| Кислота | рКА | рНт.е. | рТ(Ind) | ПТ,% |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| HCl | - | 7 | 6 | 0,001- не можна титрувати  0,1 – можна титрувати |
| CH3COOH | 4,8 | 8,9 | 7,9 |
| HClO | 7,6 | 10,3 | 9,3 | 2-не можна титрувати  12,5 – можна титрувати |
| HBO2 | 9,2 | 11,1 | 10,1 |

Кислоти, які мають рНТ.Е. ≥ 10, не можна відтитрувати лугом у водних розчинах, як і основи, для яких рНТ.Е. ≤4.

Приклади:

1. Візьмемо слабку кислоту H2S, pKA1(H2S) = 7, pKA2 (H2S) = 14:

H2S + OH- → HS- + H2O

рНТ.Е. =  = 10,5; pT(Ind) = 10, розчин недотитрований, КП = 9%.

Титрувати H2S у водному розчині не можна.

2. Візьмемо оцтову кислоту, [НАс] – залишок недотитрованої кислоти, [Ас-] – відтитрована частка, тобто  - це і є індикаторна помилка:

=  = 5,5;  = 5,5; х = 84,7%; Indфф., рТ = 9,

[H3O+] = 10-9моль/л, рОН = 5, [ОН-] = 10-5 моль/л, рНТ.Е. = 8,7, розчин перетитровано;

 = 10-5; V(NaOH) = 0,1 мл.

Розчин перетитровано на 0,01 мл, що складає 0,01 %, тобто менше крапельної помилки.

Таким чином, оцтову кислоту можна титрувати з фенолфталеїном.

**7.5. Запитання та завдання**

1. Дайте визначення понять "титр", "титрування", "титрант".

2. Яка основна формула для розрахунків у титриметрії?

3. Поясніть фізичну суть виразу V(X)·C().

4. Що таке первинний стандарт, вторинний стандарт?

5. Вимоги до вихідних речовин – первинних стандартів.

6. Вимоги до реакцій, які застосовують у титриметрії.

7. Переваги протолітичної теорії Бренстеда-Лоурі перед класичною теорією Арреніуса.

8. Наведіть приклади спряжених пар кислота – основа і доведіть, що вони є спряженими.

9. HCl, CH3COOH, Cl-, Br-, H2PO4, HSO4-, NH3, C2H2N, CH3COO-, C2H2NH+, NH4+, Co(H2O)5OH+, H2SO4. Серед наведених сполук знайдіть кислоти, основи за протолітичною теорією. Складіть спряжені пари.

10. Розрахуйте рН та буферну ємність буферного розчину, який містить 0,2 моля Н2СО3 та о,1 моль NaHCO3 в одному літрі.

11. Розрахуйте рН 0,1 М розчину Н2С2О4.

12. Розрахуйте рН 0,2 М розчинів КН2РО4, NH4Cl, CH3COONa.

13. Розрахуйте рН розчину 0,1 М HCl (50 мл), до якого додали 6 ммоль NH3.

14. Яким стане рН розчину 0,1 М NaOH (50 мл) після додавання до нього 50 мл HCl?

15. Чи можна титрувати HNO2 у водному розчині?

16. Який індикатор необхідно взяти для титрування НСООН лугом?

17. Що таке "показник титрування" (рТ) індикатора?

**Тема 8. Окисно-відновні реакції в титриметрії**

Окисно-відновними реакціями називають реакції, у результаті перебігу яких змінюється ступінь окиснення елементів, або реакції переносу електрона:

1) ох1 + ne = red1; 2) red2 = ox2 + ne.

Ці реакції подібні до кислотно-основних реакцій, у яких спостерігається перенос протона: АВ + Р; В+ РА, Р – це Н3О+.

Реакції між протолітами – А1 + В2 = В1 + А2, а між окисником і відновником –

ох1 + red2 = red1 + ox2

Для оцінки окисно-відновної здатності речовин можна застосувати константу рівноваги:

1) ; 2) ; 3).

Оскільки хімічно реакції 1 та 2 не можна здійснити, реальною величиною є К3. Але ці реакції можна розділити, якщо перетворити енергію хімічної реакції на електричний струм.

Проведемо реакцію 2FeCl + 2KI=2FeCl2 +2KCl + I2 в електрохімічній комірці. На катоді перебігає реакція відновлення Fe3+ + e= Fe2+, а на аноді – окислення: 2I- -2e=I2 (рис. 8.1).

На електрохімічні перетворення 1 моля речовини затрачується робота А:

A = nFE; E = -; A = -∆G = nFE, ∆G = ∆G0 + RTlnK,

де ∆G – енергія Гіббса; n – кількість перенесених електронів; F – число Фарадея, Е – потенціал. Величиною потенціалу характеризують відносну здатність окисника та відновника до переносу електрона. Окисник – акцептор електронів, а відновник – їх донор.

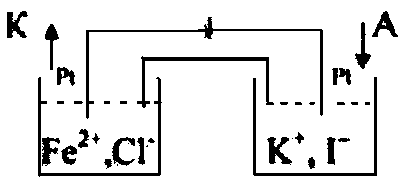


Рис. 8.1. Електрохімічна комірка

Підставимо в рівняння для потенціалу величини К1 та К2.

Eox1/red1 = - - ln=E10+ ln;

Eox2/red2 = E20 + ln; Eox/red = E0 + lg для Т=298К.

Для a(ox)=a(red)=1 моль/л та а(H3O+)=1моль/л E0=Еox/red.

Величина окисно-відновних потенціалів наведені в літературі. Чим більшою є величина Е, тим сильніший окисник у цій парі і навпаки.

Наприклад: Е0Fe3+/Fe2+= 0,78 В; Е0MnO4-/Mn2+ = 1,5 В, окислювальна здатність MnO4- більша, ніж у заліза (), відновна у Fe2+>Mn2+.

Окисно-відновні реакції перебігають завжди між сильнішими ox і red у двох парах з утворенням слабкішої пари:

MnO4- + 5Fe2+ + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O

Таким чином, за величинами Е0 можна судити про напрямок перебігу реакції: Е0Сr2O72-/2Сr3+ = 1,35 В; Е0І2/2І- = 0,53 В;

Cr2O72- + 6I- + 14H+ = 2Cr3+ + 3I2 + 7H2O

Чим більша різниця Е0 двох пар, тим більше реакція зсунута праворуч:

lgKp = .

**8.1. Особливості red-ox реакцій**

Кислотно-основні реакції в основному перебігають із великою швидкістю, миттєво, тобто це одноступеневі реакції. Як правило, red-ox реакції є складними. Вони перебігають у декілька стадій, а записуємо ми рівняння сумарних реакцій.

Через багатоступінчатість red-ox реакції перебігають з невеликими швидкостями, лімітує швидкість одна стадія. Цим red-ox реакції відрізняються від протолітичних реакцій, які перебігають з великою швидкістю.

Реакція між І2 та Н2О перебігає за трьома стадіями:

1) І- + Н2О2 = ІО- + Н2О

2) ІО- + Н+ = НІО

3) НІО + І- + Н+ = І2 + 2Н2О

2І- + Н2О2 + 2Н+ = І2 + 2Н2О

У титриметрії використовують швидкі реакції. Тому в ряді випадків необхідно прискорювати перебіг реакції. Підвищити швидкість можна декількома шляхами:

1) підвищити температуру, 2) використати каталізатор.

1. 2MnO4- + 5C2O42- + 16H+ = 2Mn2+ + 10CO2 + 8H2O

Для підвищення швидкості цієї реакції титрують підігрітий розчин Н2С2О4, але після появи в розчині іонів Mn2+, які є каталізатором, реакція перебігає миттєво.

2. 2Mn2+ + 5S2O82- + 8H2O = 2MnO4- + 10SO42- +16H+

Швидкість цієї реакції прискорюють іони Ag+.

Індуковані реакції:

Реакція 2MnO4- + 10Cl- + 16H+ = 2Mn2+ +5Cl2 + 8H2O у відсутності Fe2+ перебігає дуже повільно.

 = 1,5В,  = 1,35В.

Іони Fe2+ індукують реакцію окиснення Сl- іонами MnO4-. Актор - MnO4-, індуктор - Fe2+. **+.**Тобто визначити Fe2+ за допомогою MnO4- неможливо в середовищі HCl.

**8.2. Чинники, які впливають на величину потенціалу**

На величину ЕOx/Red впливають: концентрації відновника та окисника і рН розчинів.

Із рівняння Нернста витікає, що зміна [ох] чи [red] спричинить зменшення чи збільшення величини Е, іноді на стільки, що реакція починає перебігати у напрямку, протилежному тому, який передбачається за величиною Е0.

ЕOx/Red = Е0 + lg.

Приклади: = 0,53B,  = 0,16 B.

Теоретично реакція повинна перебігати в такому напрямку: І2 + Cu+ = Cu2+ + 2I-, але в дійсності вона перебігає за рівнянням з утворенням малорозчинної сполуки CuІ: 2Cu2+ + 4І- = 2CuІ + І2. Розрахуємо величину реального потенціалу системи:

[Cu2+]=10-1 моль/л; [I-]= 10-1 моль/л; ПР(CuI)=10-12;  = 0,16 B;

 =0,16 + 0,059lg=0,16 + 0,059lg =0,81 + 0,059lg[Cu2+;

[Cu+]===10-11 моль/л.

> тому реакція перебігає в напрямку, зворотному до теоретичного. Причиною цього є зв’язування Cu + в малорозчинну сполуку CuI.

MnO4- + 5e + 8H+ = Mn2++ 4H2O

У цій реакції беруть участь протони, тому Е залежить від рН:

 =E0lg.

3.  = 0,54 B,  = 0,53 B.

Різниця між Е10 і Е20 мала, реакція зворотна:

AsO43- + 2I- + 2H+ = AsO33- + I2 + H2O

= 0,54 + lg.

У кислому середовищі реакція зсунута праворуч, у слабкокислому та слабколужному – ліворуч.

Таким чином, у нас є важелі, якими ми можемо керувати окисно-відновними реакціями згідно з тими цілями, які ставляться в аналізі.

**8.3. Застосування реакцій окиснення-відновлення**

Окисно-відновні реакції застосовуються в якісному і кількісному аналізі як для визначення, так і розділення та маскування іонів.

1. Реакції відкриття: Mn2+ + H+ + Ox → MnO4- – забарвлення,

Cr3+ + H+ + Ox → Cr2O72- - забарвлення.

2. Розчинення аналізованих зразків: MnO2 + 4HCl → MnCl2 + Cl2 + 2H2O

3CuS + 8HNO3→ 3Cu(NO3)2 + 3S + 2NO + 4H2O

3. Маскування іонів, які заважають: Ni2+ + Dm→NiDm, (Dm – диметилгліоксим). Іони Fe2+ заважають визначенню Ni2+, Fe2+ окислюють до Fe3+. Вплив, таким чином, усувається.

4. Визначення окисників та відновників у титриметрії та фізико-хімічних методах аналізу.

**8.4. Окисно-відновні реакції в титриметрії. Криві титрування та індикатори**

Робочі розчини в red-ox титриметрії – це розчин окисників та відновників: K2Cr2O7, I2, Na2S2O3 та ін.

Ми вже знаємо, що для правильного вибору індикатора необхідно знати стрибок титрування поблизу т.е. Розрахуємо криву титрування іонів Fe2+ іонами MnO4-:

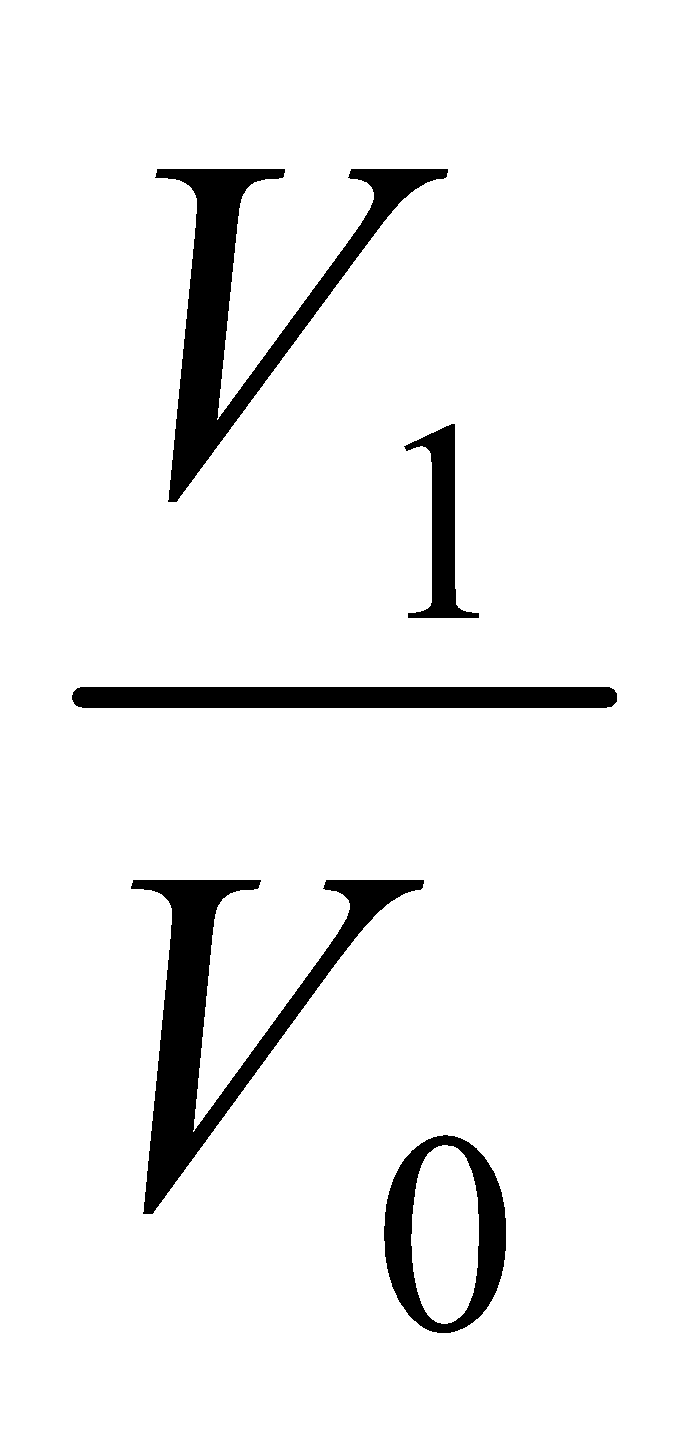
5 Fe2+ + MnO4- + 8H+ → 5Fe3+ + Mn2++4H2O

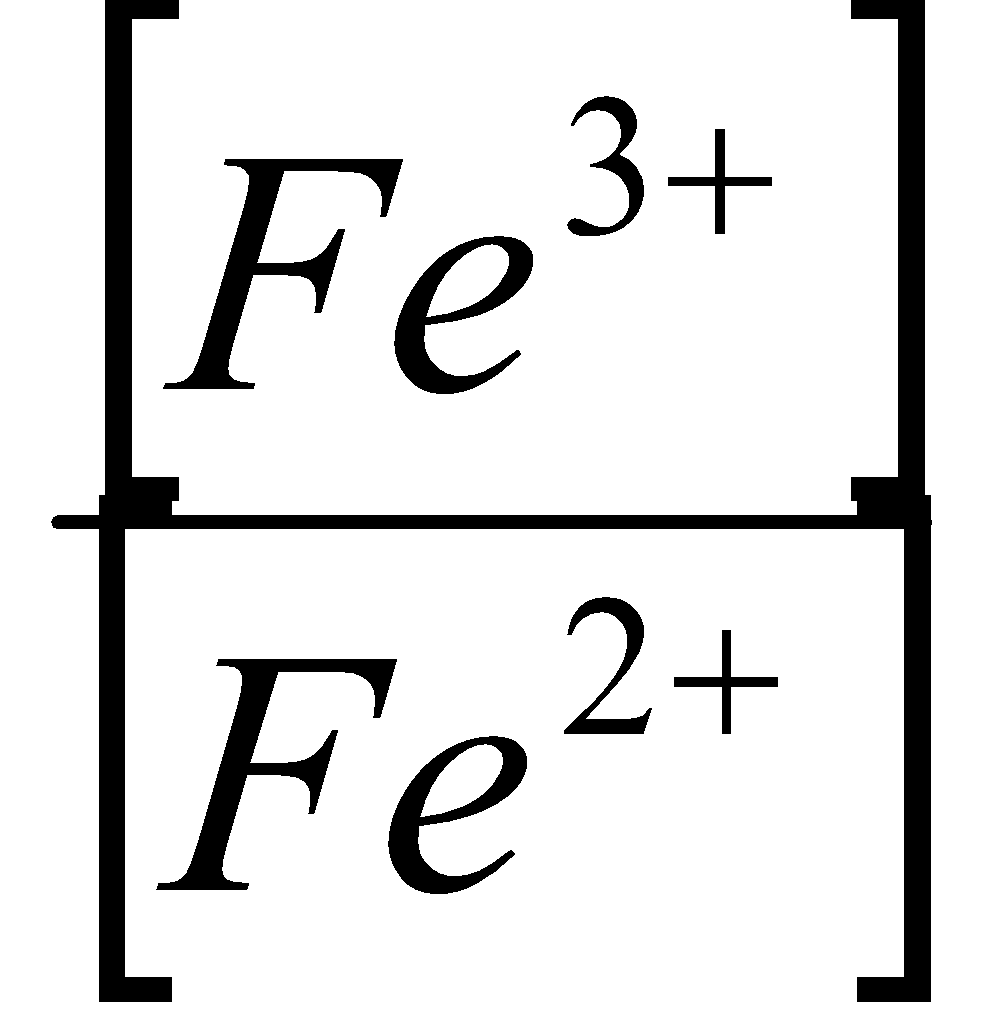
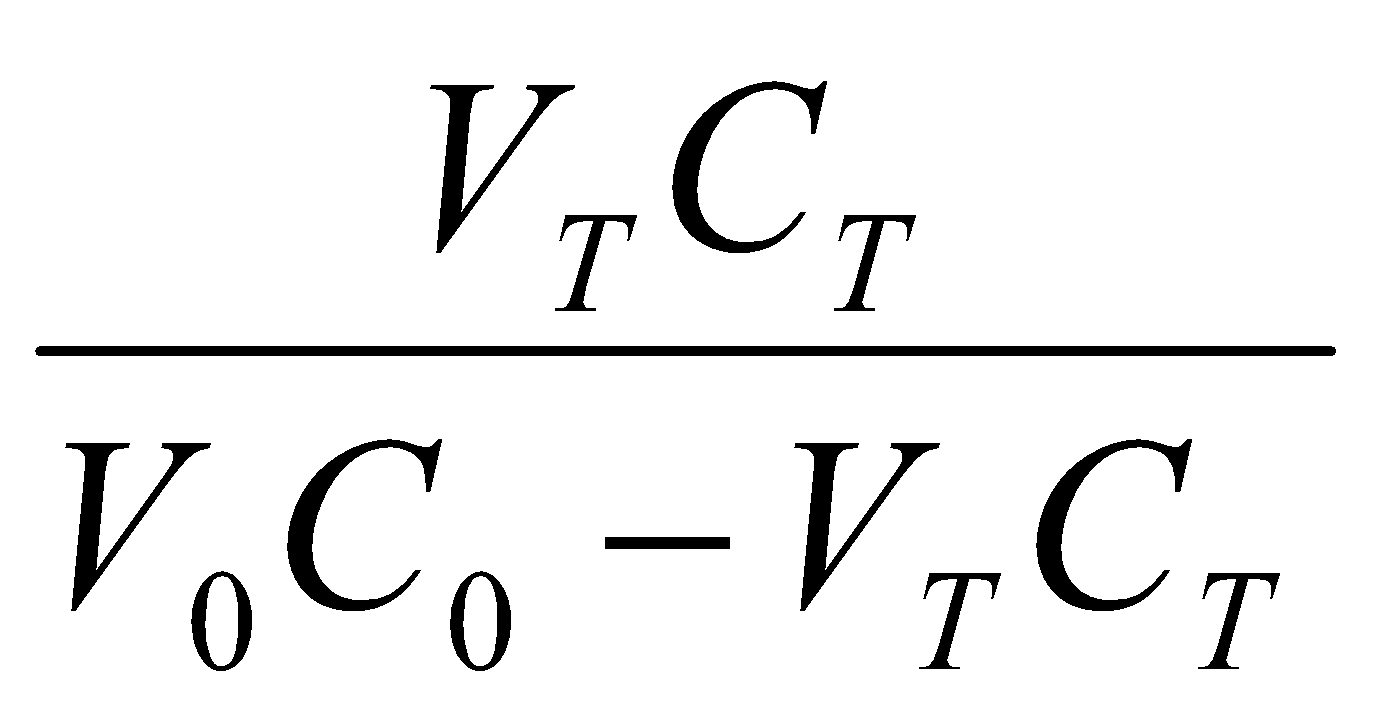
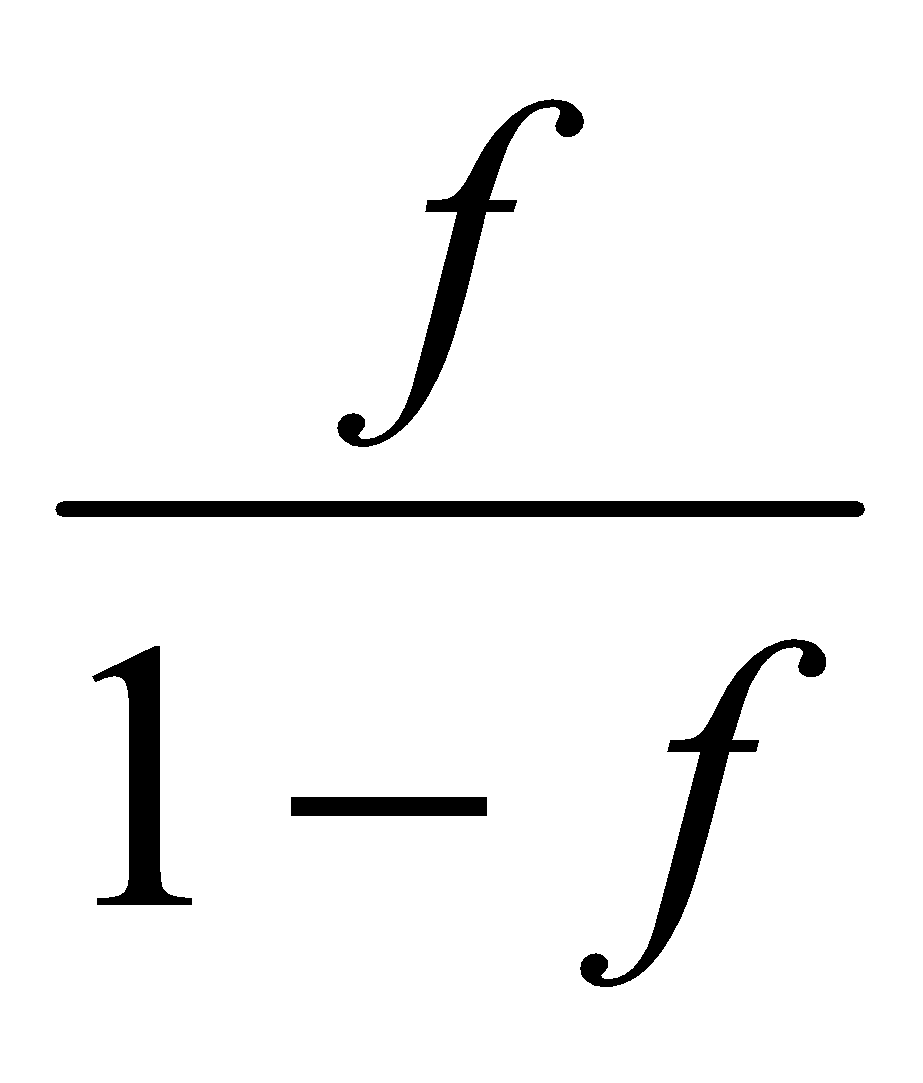
E0 MnO4-/ Mn2+ = 1,5B, E0 Fe3+/ Fe2+ = 0,78B, C(H+) = 1моль/л.

До т.е. розрахунки ведемо за рівнянням Нернста для титрованої системи:

С0(Fe2+) = С0(MnO4-) = 0,1 н;

Алгоритм розрахунку кривої титрування:

1) *до т.е.* V0 = 100 мл, (С01= С0), С(H3O-) = 1н, *f*=;

E0 Fe3+/ Fe2+ = E01 + 0,059lg = E01 + 0,059lg =0,76 + ,059lg;

2) *т.е.* E0 Fe3+/ Fe2+ = E0 MnO4-/ Mn2+

**8.5. Індикатори в окисно-відновних методах титрування**

У процесі red-ox титрування змінюється співвідношення між окисненою та відновленою формами, а це спричиняє зміну величини Е. Поблизу т.е. потенціал змінюється різко, на цій же ділянці кривої титрування індикатор повинен змінювати забарвлення. Red-ox індикатори – це органічні окисники або відновники, відновлена та окиснена форми яких мають різне забарвлення:

Ind(ox) + ne = Ind(red)

забарвлення(1) забарвлення(2)

При титруванні до титрованого розчину додають меншу кількість індикатора, ніж реагуючих речовин, вони обумовлюють потенціал системи:

E = E0Ind(ox)/Ind(red) + lg.

Система Ind(ox)-Ind(red) реагує на ці величини Е різним відношенням Ind(ox):Ind(red). Коли [Ind(ox)] = 10 [Ind(red)], бачимо забарвлення Ind(ox), якщо навпаки – Ind(red):

Таким чином, інтервал Е, де спостерігається перехід забарвлення, становить

Е = E0Ind(ox)/Ind(red) ± .

Найчастіше використовують як red-ox індикатори дифеніламін, фенілантранілову кислоту та ін. Вони є слабкими окисниками або відновниками.

1. Дифеніламін(ДФА):

Е0ДФА(ох)/ДФА(red)=0,76В, Е = 0,76± - це інтервал переходу забарвлення ДФА.

2. Фенілантранілова кислота, Е0ФАК=1,08В.

Red – форма має синє забарвлення, ох – червоно-фіолетове.

Обидва індикатори зворотні.

Абсорбційний індикатор – крохмаль – застосовують для системи І2/2І-.

**8.6. Способи титрування**

Пряме титрування можливе, якщо ∆Е0 ≥ 0,4 В, при цьому досягається велика швидкість та повнота перебігу реакції:

Fe2+ + MnO4, ∆Е0 = 0,7B; I2 + Na2S2O3, ∆Е0 = 0,42B.

Якщо швидкість реакції мала або немає можливості підібрати індикатор, використовують непряме титрування:

Cr2O72- + 6I- + 14H+ = 2Cr3+ + 3I2 + 7H2O

Крохмаль не можна використати, оскільки з початку титрування змінюється забарвлення, тому І2, який утворився, титрують тіосульфат-іонами:

I2 + 2S2O32- = 2I- + S4O62-.

3. Замісне титрування: Ca2+ + C2O42- = CaC2O4; CaC2O4 + 2H+ = Ca2+ + H2C2O4.

Після розчинення осаду CaC2O4 кислоту H2C2O4, яка утворилась, титрують KMnO4:

2MnO4- + 5H2C2O4 + 16H+ = 2Mn2+ + 10CO2 + 8H2O

M(Ca) = .

**8.7. Методи окисно-відновної титриметрії**

Залежно від використаної реакції методи окисно-відновної титриметрії поділяють на перманганатометрію, хроматометрію, йодометрію, церіметрію та ін.

**Перманганатометрія**

Робочі розчини – 0,05; 0,1 н розчин KMnO4.

Стандартизують розчини після приготування та відстоювання (10 діб) за Na2C2O4 або H2C2O4 · 2Н2О (первинний стандарт):

2MnO4- + 5 C2O42- + 16Н+ = 2Mn2+ + 10CO2 + 8H2O

Іони MnO4- - сильний окислювач, за його допомогою визначають відновники, Е0MnO4-/Mn2+ = 1,5В. Залежно від концентрації протонів іони MnO4- можуть відновлюватися до Mn2+, MnO2, MnO4-.

Однією з переваг перманганатометрії є те, що це безіндикаторний метод. Індикатором є забарвлення розчину титранту. Недоліком – можливість окиснення всіх органічних домішок.

**Хроматометрія**

Робочий розчин – 0,05; 0,1 н K2Cr2O7.

K2Cr2O7 – первинний стандарт, тому робочий розчин не стандартизують.

E0Cr2O72-/2Сr3+ = 1,35B. Тобто окислювальна здатність Cr2O7 трошки менша, ніж у MnO4, але за його допомогою теж визначають тільки відновники:

Cr2O72- + 6e + 14H+ = 2Cr3+ + 7H2O

Індикатори дифеніламін, фенілантранілова кислота.

**Йодометрія**

Робочі розчини І2, Na2S2O3. Розчин І2 стандартизується за допомогою титрованого розчину Na2S2O3: I2 + 2S2O32- = 2I- + S4O62-.

Розчин Na2S2O3 стандартизують за допомогою первинного стандарту K2Cr2O7.

Cr2O72- + 6I- + 14H+ = Cr3+ + 3I2 + 7H2O

I2 + 2S2O3 = 2I- + S4O62-

E0I2/2І- = 0,53В, що свідчить про значно слабкішу здатність І2 як окисника. При цьому І- проявляє значну відновну здатність. Тому за допомогою цієї системи можна визначити як окисники, так і відновники (реакції наведені вище).

У йодометрії застосовують специфічний індикатор на І2, окисники ж можна визначити тільки зворотним титруванням:

Н2О2 + 2І- + 2Н+ = І2 + 2 Н2О

І2, який виділився при перебігу реакції І- з окисником, титрують робочим розчином Na2S2O3 з індикатором – крохмалем.

**8.8. Індикаторна помилка окисно-відновного титрування**

Індикаторна помилка виникає, якщо E0Ind не збігається з Ет.е. або не попадає в інтервал стрибка титрування.

Приклад: 5Fe2+ + MnO4- + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O, E = 1,4B, E0ФАК = 1,08.

При E0Ind(ох)/Ind(red) < E (фенілантранілова кислота) відновник недотитровано. У розчині залишаються іони Fe2+:

E0ФАК = ЕFe3+/ЕFe2+ + 0,059lg;

де f – відтитровано Fe2+; (1- f) – недотитровано, тобто 1,08 = 0,76 + 0,059lg,

де  - це відносна помилка. Розрахуємо цю помилку:

lg = -5,42,  = 10-9,42; lg = , ІПТ =  · 100 = 10-3,42 = 0,001.

Тобто з ФАК можна титрувати перманганатом.

При E0Ind(ох)/Ind(red) > Е розчин буде перетитровано:

Е0Ind(ox)/Ind(red) = E0ox/red (титранту) + lg, ІПТ = .

**8.9. Запитання і завдання**

1. Рівняння, яке характеризує потенціал red-ox системи.

2. Фактори, які впливають на величину Е ox/ red.

3. Напрямок red-ox реакцій.

4. Визначити, які речовини будуть вихідними, а які – продуктами для систем:

1) = 1,5 B,  = 1,35 B;

2) = 0,78 B, = 0,53 B.

5. Чи можна йодометричним методом визначити As() та As()?

6. Способи підвищення швидкості реакцій.

7. Який red-ox метод є безіндикаторним?

8. Чи можна визначити залізо () титруванням К2Cr2O7 з індикатором фенілантраніловою кислотою?

9. Розрахуйте потенціал системи, якщо до 100 мл Fe2+ (0,1н) додали 90 мл розчину KMnO4 (0,1 н).

10. Поясніть що таке титрувальна частка f.

**Тема 9. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії**

Реакції комплексоутворення не менш широко, ніж протолітичні та окисно-відновні, використовуються в аналітичній практиці:

1. У якісному аналізі для виявлення іонів: Cu(NH3)42+; Cu(NH2CH2COO)2; NiDm2 та ін.

2. Як маскуючі агенти: Al3+,Fe3+ - іони, які заважають, маскувати зв'язуванням в FeF63-, AlF63-. Маскуючі агенти: лимонна, винна, щавлева та інші кислоти.

3. Для розділення (особливо в екстракційних методах): FeCl2 → в екстракт, Ag+ + Cl-, I- + NH3 →↓AgI.

4. Для визначення багатьох елементів у кількісному аналізі – титриметрії, спектрофотометрія, гравіметрія.

5. Як конкуруючі рівноваги для керування перебігом інших реакцій, наприклад осадження: AgCl + NH3AgNH3+ + Cl-;

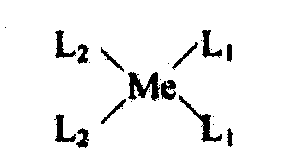
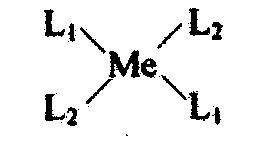
AgNH3+ + NH3Ag(NH3)2.

Що ж таке комплексна сполука, чим вона відрізняється від класичних електровалентних сполук? За Грінбергом, комплексні сполуки – це сполуки, при об'єднанні компонентів яких утворюються позитивно чи негативно зарядженні іони, здатні існувати як у розчинах, так і в кристалах. Окремий випадок заряду – нульовий.

Комплексні сполуки утворюються ступінчасто: FeCl2+, FeCl2, FeCl3, FeCl63- ; Меn+ називають центральним іоном (ц.і.), Cl- - лігандом (L). Розділення сполук на комплексні та прості умовне (NaCl у кристалі – це комплексна сполука). Усі частинки, які входять у комплексну сполуку, можуть існувати самостійно – Ni(NH3)42+, (Ni2+, NH3). До особливостей координаційних сполук належать: висока координація: n=2-12; колективізація зв'язків MeLn, зв'язки M-L усереднені: розподіл зв'язків у просторі, оскільки d,f – орбіталі Меn+ беруть участь у зв'язуванні.

Останнє обумовлює структуру комплексних сполук – тетраедр, октаедр, площину, симетрію. Від симетрії залежить властивості комплексних сполук.

*Координаційне число (к.ч.), дентантність:* к.ч. – кількість приєднаних лігандів в: FeF63-, Ti(H2O)63-, n=6 – октаедр; Ag(NH3)2, n=2 – лінійна структура; NiCl42+, n=4 – тетраедр. Координаційне число залежить від електронної будови іона металу та його заряду. Для Ме4+, Ме3+ характерне максимальне к.ч.- n=6, для Ме2+ - n=4, для Ме+ - n=2. Кількість донорних атомів у ліганді – це його дентантність: HO–N=(CH3)C–C(CH3)=N–OH має два донорні атоми Нітрогену, отже, дентатність – 2. Ще однією властивістю комплексних сполук є ізомерія: різне розташування атомів у комплексі:



цис-ізомер транс-ізомер

Існує також оптична ізомерія: оптичні ізомери відрізняються оптичною активністю для поляризованого світла (+,–). Лігандами можуть бути органічні та неорганічні сполуки. Неорганічні ліганди – це іони або полярні молекули – І-, CN-, NO3-, OH-, H2O, NH3, SO42-, Hn(PO4)(3-n); органічні ліганди, в яких є атоми хоча б з однією неподіленою парою електронів:



Експериментально встановлено, що комплексні сполуки утворюються ступінчасто:

Cu2+ + NH3 → CuNH3+; CuNH3+ + NH3 → Cu(NH3)22+; Cu(NH3)22+ + NH3→ Cu(NH3)32+; Cu(NH3)32+ + NH3 → Cu(NH3)42+.

Стійкість комплексних сполук оцінюється константою стійкості β: ∆G = - RTlnβ:

β = β =  - загальна; β =  - ступінчаста.

Константи нестійкості – зворотні до β величини. Фізична сутність константи нестійкості:

1. βn = ; [Me]=[MeLn]; βn=[L]n. Для зв'язування всього Ме необхідно, щоб [L]n > βn.

2. [MeLn]=[L]n =1моль/л; βn = [Ме], тобто чим менше [Ме] у розчині, тим стійкіша комплексна сполука.

Ступінчаста константа β2n = ; при [MeL] = [MeL2], [L]=β2n. Для повного перетворення MeL на MeL2 необхідно збільшити концентрацію L: [L] > β2n. Ці рівняння свідчать про те, що концентрація ліганду є важливим чинником, який дозволяє керувати рівновагами комплексоутворення. Стійкість комплексних сполук залежить від природи ц.і. і ліганду. Ми розглянули термодинамічну стійкість. Вона залежить від природи ц.і. та лігандів, від іонної сили розчину μ. Крім термодинамічної стійкості комплексні сполуки характеризуються кінетичною стійкістю. За цією ознакою комплекси поділяються на лабільні та інертні. Лабільні швидко обмінюються лігандами:

Co(H2O)62+ + 6NH3 Co(NH3)62+ + 6H2O,

А інертні дуже повільно:

Co(H2O)63+ + 4NH3 → Co(H2O5)NH33+.

Кінетична стійкість залежить від електронної структури – Ц.А. та може бути використана для визначення одного іона металу у присутності іншого.

**9.1. Конкуруючі рівноваги**

Одним із чинників, які дозволяють керувати перебігом реакцій комплексоутворення є концентрація L: β1 = . Щоб максимально зв'язати Меn+ в комплекс, необхідно брати [L]>> β1. Другим чинником можуть бути конкуруючі реакції. Конкуруючими можуть бути реакції гідролізу Меm+, протонування L, які є аніонами слабких кислот. При гідролізі утворюються гідрокомплекси: Me(OH)(m-1), Me(OH)2(m-2)+…Me(OH)n;

Me + nLn, де Me = Mem+, β = ;

CMe = [Me] + [MeOH] + [Me(OH)n];

 =  ···· = .

[MeOH] = β1[Me]·[OH-]; [Me(OH)2]=β2[MeOH]·[OH-]=β1β2[Me]·[OH-]2+..

[Me(OH)n]=β1β2…βn[Me]·[OH-]n;

CMe=[Me](1+β1[OH-]+β1β2[OH-]2 +…+ β1β2…βn[OH-]n),

Де (1+ β1[OH-] + β1β2[OH-]2 + … + β1β2…βn[OH-]n=α[Me], [Me]=CMe/α.

Мольна частка Ме складає ==; β'n=; β'= .

Це так звані реальні константи, які враховують конкуруючі рівноваги.

Протонування ліганду: L + H+ →HL; LH + H+ → H2L,

KA1= ; KA2= ;

C(HL)=[H2L]+[HL]+[L]=[L]+[H+][L]/KA1+[H+]2[L]/KA1KA2=[L](1+[H+]/ KA1+[H+]2/ KA1KA2); (1+[H+]/ KA1+[H+]2/ KA1KA2)=α; [L]=C[HL]/α, тоді

β = .

**9.2. Органічні ліганди**

Органічні ліганди використовуються в аналізі частіше, ніж неорганічні, тому що вони, як правило: утворюють більш стійкі комплекси; часто їх комплекси забарвлені; для органічних лігандів існує більше можливостей змінювати їх хіміко-аналітичні властивості введенням замісників, які змінюють стійкість, розчинність, забарвлення та ін.

Органічні ліганди характеризуються присутністю солеутворюючих та донорних груп, іноді одна група є і солеутворюючою, і донорною, тоді її називають функціонально-аналітичною.

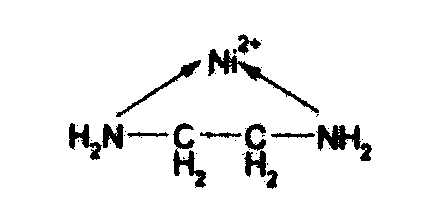
Солеутворюючі групи: –OH; –COOH; –SO3H; –SH.

Донорні групи: =С=О; –S-H; –N-OH;

Група –COOH солеутворююча за рахунок Н+, і донорна – за рахунок =С=О, це можна віднести і до =NOH, –SH груп.

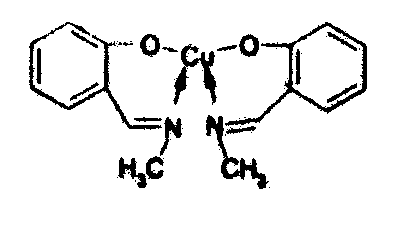
Органічні ліганди можуть утворювати прості комплексні сполуки тільки з електровалентними зв'язками Me(C2O4)nm-, та складні або хелати, в яких є як електровалентні, так і донорно-акцепторні зв’язки. Наприклад, диметилгліоксимат нікелю – це хелат (хелат – клішнеподібний).

Хелати – це дуже стійкі комплексні сполуки. Якщо порівняти простий аміакат Ni та комплекс з етилендіаміном, наприклад Ns(NH3)22+; lgβ=8;

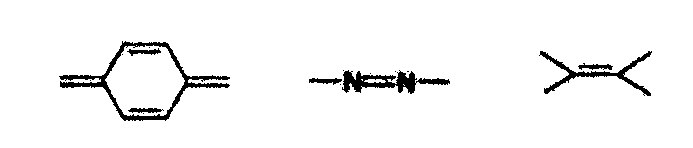
lgβx=19

Маємо різницю в константах стійкості, різницю логарифмів яких називають хелатним ефектом. ХЕ = lgβx – lgβ=19-8=11. Хелатний ефект – це різниця між стійкістю хелату та простого комплексуз однаковими донорними атомами й однаковою їх кількістю: Ni(NH3)22+, NiEn2+ мають 2 донорні атоми N.

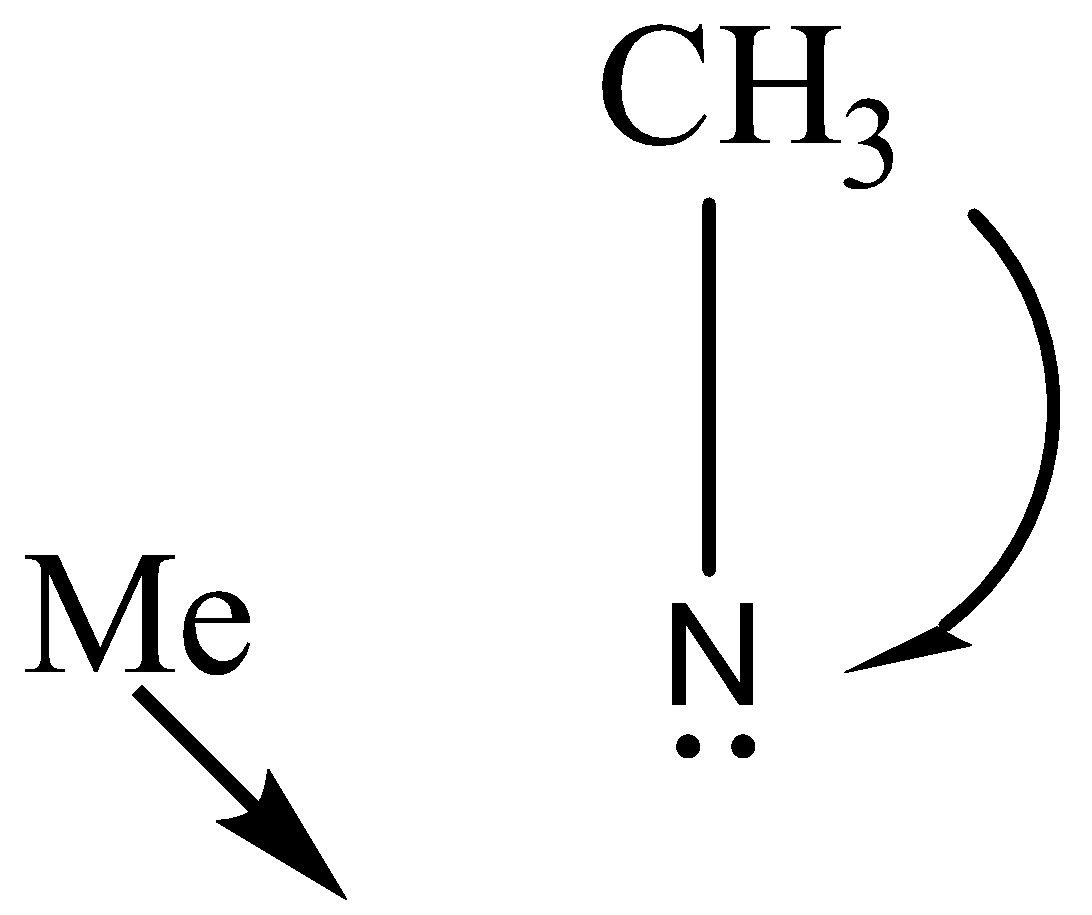
На стійкість хелатів впливає кількість утворених циклів та їх розміри. Чим більша кількість циклів, тим вища стійкість хелату. Найбільш стійкими є п'яти та шестичленні цикли (зниження ентропії), трьохчленні та семичленні і більше цикли мають дуже напружені зв'язки, чотирьохчленні теж досить стійкі. Кількість циклів можна змінювати введенням замісників: якщо ввести групу

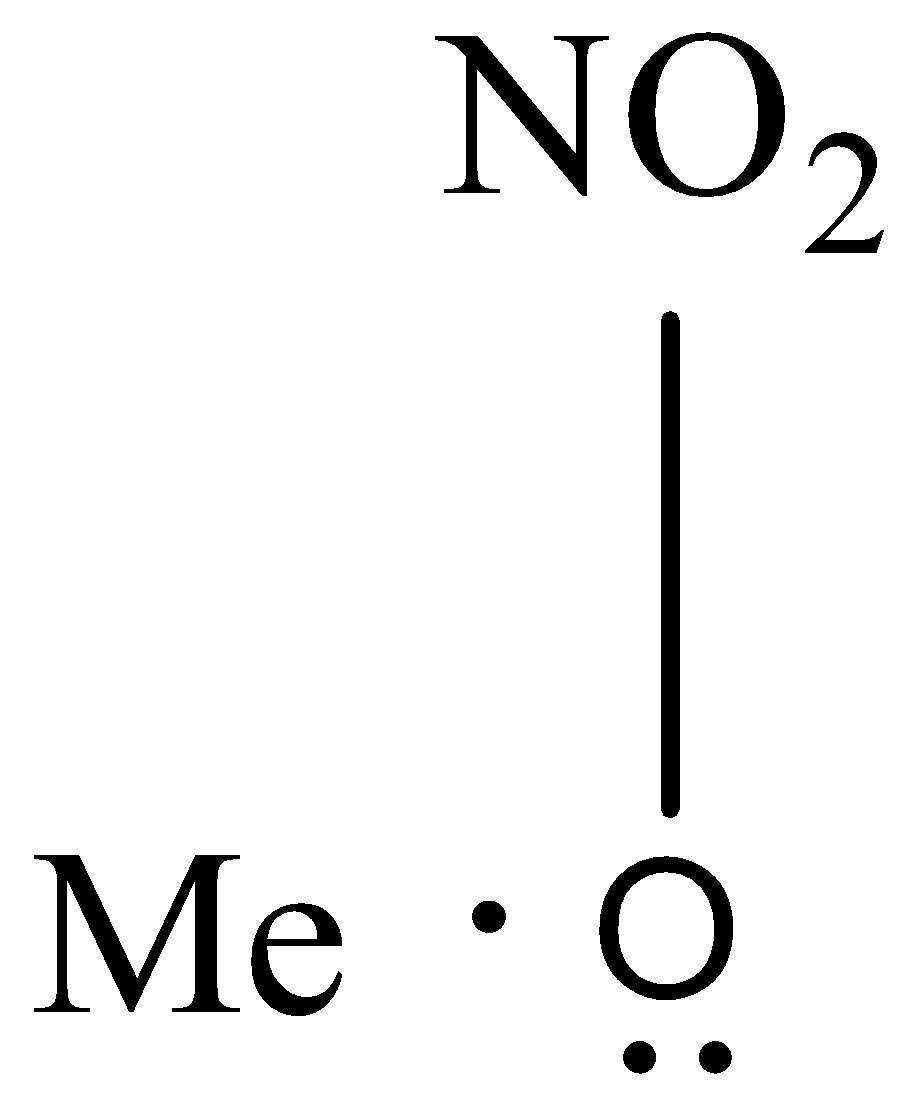
в комплекс міді число циклів збільшиться, стійкість підвищиться. Міняючи замісники, можна змінити розчинність – гідрофільні замісники підвищують розчинність, це –OH, SO3-, –PO3-, –COO-, –SH, –NH2 групи. Якщо утворюється нейтральний хелат, він завжди менш розчинний, ніж реагент. Гідрофобні замісники – бензол, фенол знижують розчинність хелатів, цей ефект використовують в гравіметрії. Чим більша молярна маса гравіметричної форми, тим вища точність визначення, а зниження її розчинності зменшує Cu.

Для одержання забарвлення комплексів вводять хромофорні замісники:

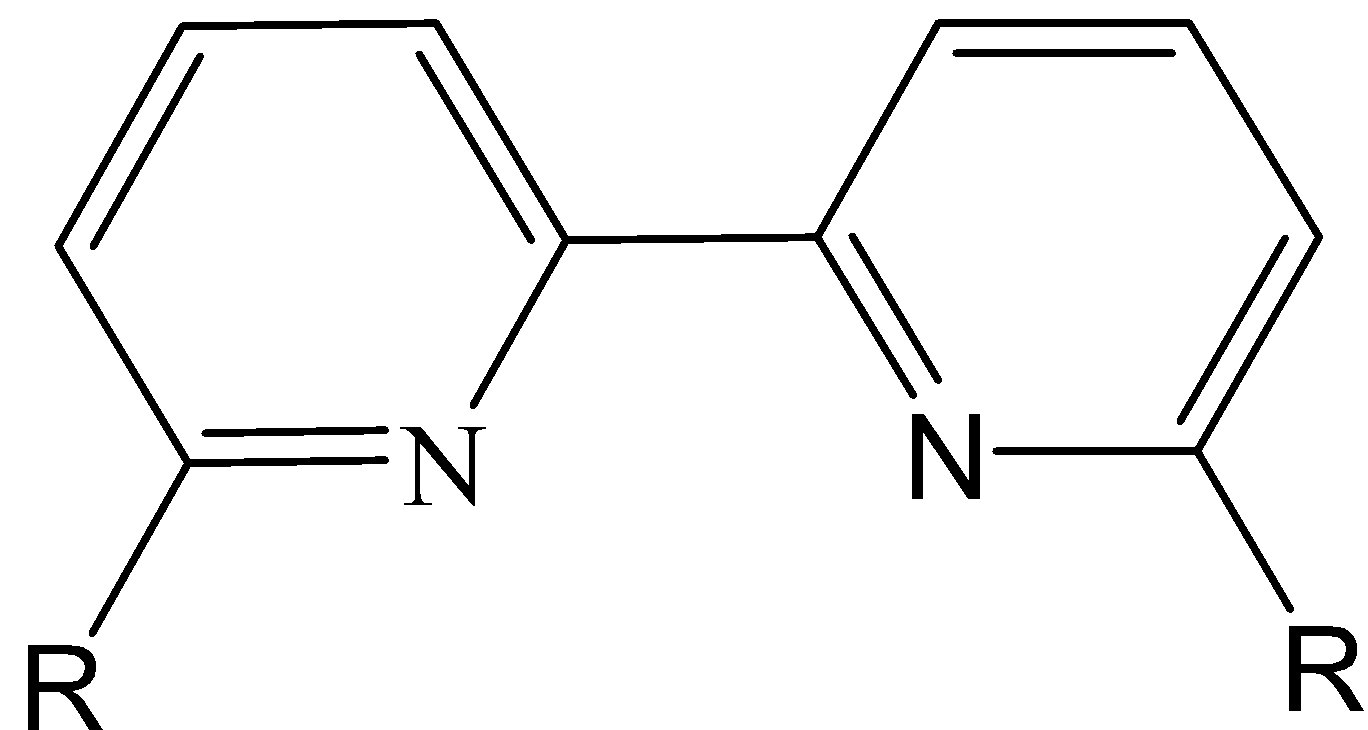


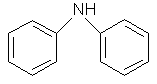
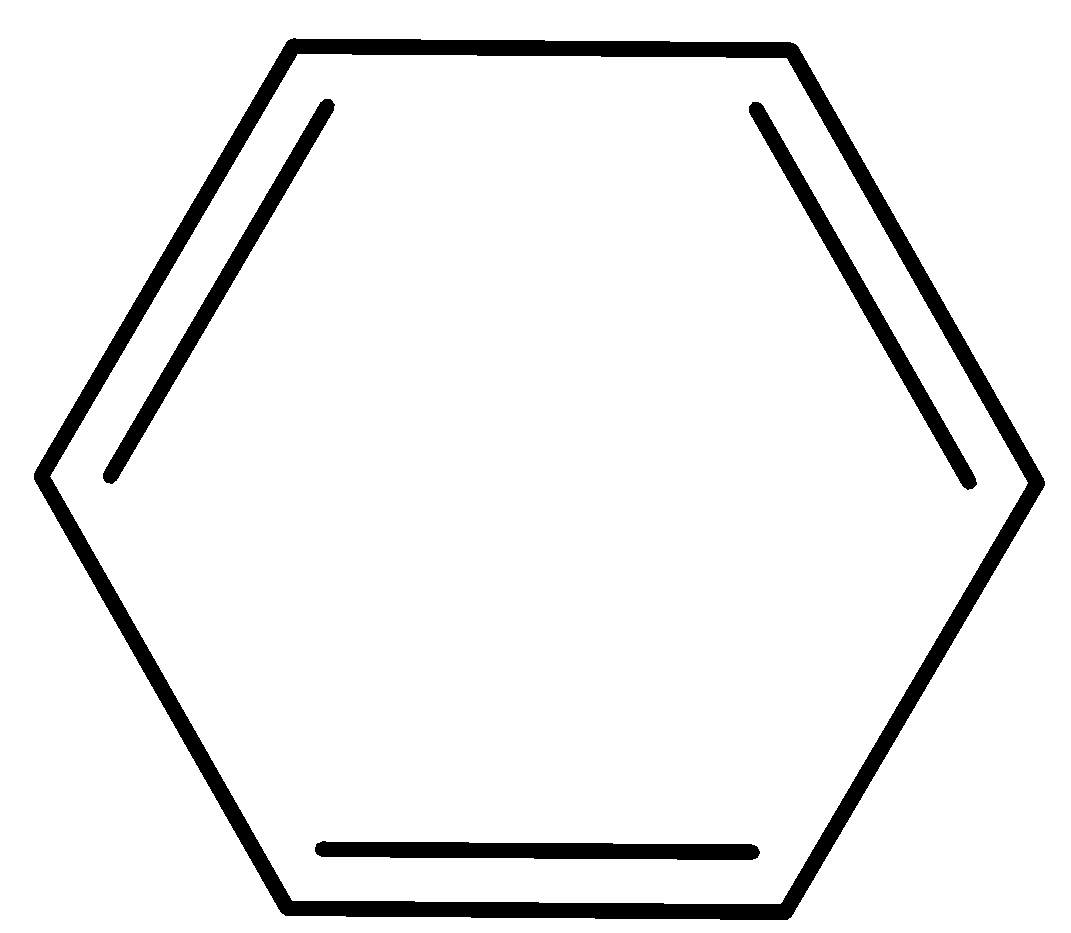
Керування стійкістю комплексів: введення нуклеофільних замісників зміцнює зв'язок Me-L, а електрофільних – послаблює:

- донор е (нуклеофіл), зв'язок посилюється;

- акцептор електронів (електронофіл), зв'язок розрихлюється.

Стеричні ефекти можна використати для синтезу селективних лігандів:

- купроїн, реагент на Cu2+, заважають визначенню Fe2+.

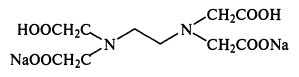
- фероїн. Введенням замісника одержали селективний реагент для визначення Fe2+, визначення якого не заважають Cu2+.

**9.3. Комплексонометрія**

Реакції комплексоутворення, як і інші типи реакцій, використовують у титриметрії. Серед реакцій утворення комплексних сполук іонів металів з неорганічними лігандами використовують галогени Гідраргіруму (II), Алюмінію, Цирконію, фториди, ціаніди деяких металів. На утворенні цих комплексів ґрунтуються меркуриметрія, ціанідометрія та ін. Але комплекси з малодентатними неорганічними та органічними лігандами утворюються ступінчасто, константи стійкості MeL, MeL2…MeLn відрізняються незначно, тому стрибок титрування невеликий або зовсім відсутній, що утруднює або зовсім не дозволяє фіксувати точку еквівалентності.

Ряд полідентантних лігандів реагують з іонами металів у простому стехіометричному співвідношенні (часто 1:1), утворюючи стійкі комплекси.

Титрування з використанням полідентантних лігандів називають комплексометрією. Початок використання органічних реагентів у титриметрії поклав Г.Шварценбах у 1945р. Такі титранти назвали комплексонами. Шварценбах відніс до цієї групи поліамінооцтові кислоти. Зараз відомо дуже багато комплексонів. Найбільш поширеним у титриметрії є етилендиамінооцтова кислота (комплексон ІІ, ЕДТА), утворює з іонами Men+ стійкі хелати:



Аніони цієї кислоти позначають Y2-. У титриметрії використовують добре розчинну сіль натрію Na2H2I · 2H2O (комплексон ІІІ). ЕДТА малорозчинна у воді, але добре розчиняється в кислотах за рахунок утворення протонованих форм H1Y', H2Y2, HY2-. Константи кислотної дисоціації ЕДТА дорівнюють: рКА1=0,9; рКА2=1,6; рКА3=2,0; рКА4=2,67; рКА5=6,16; рКА6=10,26. Дві останні константи характеризують протонування атомів Нітрогену. Аніон ЕДТА утворює з іонами металів стійкі хелати завдяки тому, що Y4- має шість функціональних груп з донорними атомами Оксигену та Нітрогену, співвідношення Men+:Y4- = 1:1, рідко 1:2 (Th, Zn, Mo). Оскільки концентрація вільного Y4- залежить від pH розчину, реакції утворення комплексів з різними іонами металів теж залежать від pH: Men++ H2Y ↔ MeY(n-4)+ 2H+.

Хелат має три п’ятичленні цикли, які обумовлюють високу стійкість. d- та p-елементи утворюють більш стійкі комплекси, ніж s-елементи, тому вони утворюються в кислих середовищах, а останні – в лужних. Залежність комплексоутворення іонів металу з Y4- від pH дозволяє широко використовувати комплексон III в титриметрії навіть для сумісного визначення двох іонів. Розглянемо, як можна використати цю залежність для розрахунків необхідної кислотності для титрування того чи іншого іона.

Me2++ H2Y2- ↔ MeY2-+ 2H+ Kн = .

У точці еквівалентності [Me2+]=C(H4Y), a [MeY2-]=C(Me2+). Концентрацію Y4- знаходять з урахуванням конкуруючих рівноваг його протонування:

[Y4-]= = C(H4Y)·*a*

Мольна частка Y4- є ζ ==*a.*Запишемо βн у такому вигляді:

βн´=

Оскільки в точці еквівалентності C(H4Y)=[Me2+], то βн=, відношення [Me2+]/C(Me2+) характеризує точність титрування, тому що [Me2+] є недотитрованою часткою Me2+:[Me2+]/C(Me2+)=Т;

βн´ = .

За формулою βн´= С(Me2+)·T2·*a* розраховують pH розчину, при якому необхідно титрувати Men+. Величини *а* наведені в табл. 9.1.

Приклади: С(Al3+)=0,001 моль/л. βн(AlY-)=7,4·10-17, pH- ?

Точність титрування – 0,1%, тобто Т= 10-3. Розрахуємо *а*:

*а*=.

За даними табл. 9.1 *а* = 7.4·10-8 знаходиться між pH 4 і 5, тобто близько pH=4,5. Таким же чином знаходимо, що для титрування іонів Fe3+ необхідний pH=1,5, а для Ca2+ = 11,0. Стрибок на кривих титрування залежить як від βMeY, так і від pH. Для повноти перебігу реакції βMeY повинна бути більше 108.

Таблиця 9.1

Величини *а*Y4- для ЕДТА залежно від рН

| рН | *а*14+ | рН | *а*14+ |
| --- | --- | --- | --- |
| 1,0 | 2,1·10-18 | 7,0 | 4,8·10-4 |
| 2,0 | 3,7·10-14 | 8,0 | 5,4·10-3 |
| 3,0 | 2,5·10-11 | 9,0 | 5,2·10-2 |
| 4,0 | 3,6·10-9 | 10,0 | 3,5·10-1 |
| 5,0 | 3,5·10-7 | 11,0 | 8,5·10-1 |
| 6,0 | 2,2·10-6 | 12,0 | 9,8·10-1 |

**9.3.1. Індикатори в комплексонометрії**

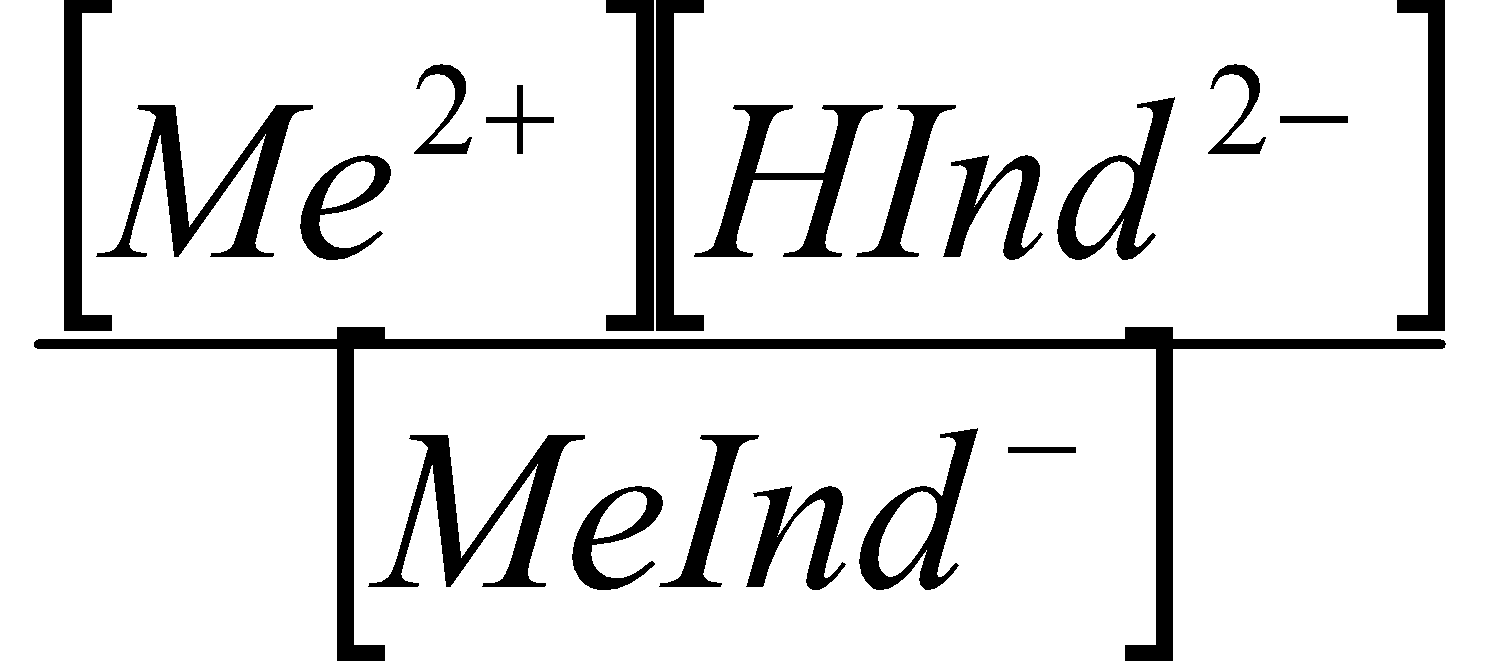
Для фіксації точки еквівалентності в комплексонометрії використовують металоіндикатори, які утворюють з титрованим іоном металу забарвлену комплексну сполуку, стійкість якої нижча за стійкість MeYn-:

MeInd- + H2Y2- ↔ MeY2- + H+ + HInd2-;

Червоний синій

HInd-↔ H+ + HInd2-; MeInd-+ H+↔ MeY2+ + HInd2-

Червоний синій

βн=; pβн= рMe + lg([MeInd-]/[HInd2-]);

pMe = pβн(MeInd-) - lg([MeInd-]/[HInd2-]).

Один колір на фоні іншого людське око добре фіксує коли концентрація однієї забарвленої сполуки перевищує іншу в дев’ять-десять разів. Тому інтервал переходу забарвлення маємо pMe = pβн(MeInd-)±1.

Як металоіндикатори в комплексонометрії використовують азосполуки (-N=N-) – еріохромчорний Т, арсеназот та ін., трифенілметанові барвники – ксиленовийоранжевий, метиловий синій та ін.

**9.3.2. Способи титрування в комплексонометрії**

Як і в інших титруваннях в комплексонометрії застосовують:

1. Пряме титрування: Men++ H2Y ↔ MeY(n-4)+ 2H+.

Прямим титруванням визначають іони Cu2+, Mg2+, Fe2+ та ін. (близько 30 елементів). Якщо Δlgβ=lgβ(Me) – lgβ(Me2) ≥ 4, можна титрувати Me та Me2 послідовно.

2. Зворотне титрування застосовують у тих випадках, коли неможливо підібрати індикатор або іон металу дуже повільно реагує з Y4+:

Al3+ + H2Y2- ↔ AlY- + 2H+; H2Y2- + Mg2+→ MgY2- + 2H+

надлишок

При цьому необхідна умова βАВ > β MgY2-

3. Замісне титрування:

Mg2+ + Me2+↔MeY2+ + Mg2+; Mg2+ + H2Y2-↔ MgY2- + 2H+

Умова така, як і у зворотному титруванні.

**9.4. Запитання та завдання**

1. Поясніть поняття: центральний атом, ліганд, координаційне число, дентатність.

2. Покажіть на прикладі ступінчасте комплексоутворення.

3. Фізичний зміст β та βн.

4. Роль конкуруючих реакцій у рівновагах комплексоутворення.

5. Порівняйте неорганічні та органічні ліганди.

7. Розрахуйте рівноважну концентрацію Zn(NH3)22+ і Zn(NH3)32+ у розчині, приготованому змішуванням 10 мл 0,002М розчину Zn(NO3)2 і 40 мл 0,2М розчину NH3.

8. Дайте визначення таким поняттям: лабільний комплекс, інертний комплекс, загальна константа нестійкості(або стійкості), ступінчаста константа.

9. Стандартний розчин CaCl2 був приготований розчиненням 0,2000 г СаСО3 у хлоридній кислоті. Потім розчин прокип’ятили для видалення СО2 і розвели до 250,0 мл у мірній колбі. Аліквоту розчину СаСl2 25,00 мл титрували при рН=10. На титрування затратили 22,62 мл розчину ЕДТА. Розрахуйте концентрацію ЕДТА.

10. Розвели 1,000мл розчину Ni2+ водою та аміачним буферним розчином, додали 15,00 мл 0,01М розчину ЕДТА, надлишок якого відтитрували 0,0250М стандартним розчином MgCl2. На титрування витраченно 4,37 мл останнього. Розрахуйте вихідну концентрацію солі Ni2+.

11. До розчину, який містить Са2+, додали надлишок аміачного буферного розчину (рН=10) і рівно 25 мл 0,0586М розчину MgY2-, декілька крапель еріохромчорного Т. Розчин титрували 0,07М розчином ЕДТА до переходу червоного забарвлення в синє, на що затрачено 5,91 мл титранту. Розрахуйте масу Галію (в мг) у вихідному розчині.

12. Напишіть структурну формулу комплексонату кальцію.

13. Чому дорівнює інтервал переходу забарвлення металоіндикатора?

**Глосарій**

**Аморфні осади** – осади, які виникають за рахунок злипання колоїдних частинок в крупні агрегати, а останні осаджуються з розчинів у вигляді пластівців.

**Амфоліти** – речовини, які в розчині проявляють амфотерність.

**Аналізована речовина** – об’єкт аналізу.

**Аналітична проба** – частка речовини, яку аналізують.

**Аналітична форма визначення компонента** – сполука, в яку переводять визначуваний компонент.

**Аналітична хімія** – наука про принципи та методи визначення хімічного складу речовини.

**Аналітичний реагент** – реагент, за допомогою якого розпізнають присутність компонентів.

**Аналітичний сигнал** – сигнал, як носій інформації про склад речовини.

**Аналітичні реакції** – реакції, які застосовуються в аналітичній хімії.

**Апротонні розчинники** – розчинники, що не мають виражених кислотно-основних властивостей.

**Буферна ємкість** – кількість доданої сильної кислоти чи лугу, яка змінює рН на одиницю.

**Буферні розчини** – розчини, що призначаються для утворення та збереження постійності буферних характеристик при розбавленні або концентруванні, при додаванні або вилученні невеликої кількості буферних часток.

**Буферність** – властивість розчинів протолітів та їх сумішей підтримувати постійну величину рН при додаванні до них кислот чи основ.

**Вибірковість** – можливість визначення одного елемента в присутності інших.

**Випадкова похибка** – складова загальної похибки вимірювання, яка змінюється випадковим чином (як за знаком, так і за величиною) під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

**Випадкові помилки** – помилки, обумовлені флуктуаціями при вимірюванні аналітичних сигналів, уникнути їх неможливо, їх необхідно оцінювати.

**Відтворюваність** – близькість одержаних результатів між собою, вона визначається різницею між одержаним результатом і середньою величиною.

**Водневий показник (рН)** – величина, що показує міру [активності](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C_(%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F)) [іонів](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%86%D0%BE%D0%BD) [водню](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D1%8C) (Н+) в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину.

**Вторинні стандарти** – розчини, які отримують після його стандартизації за допомогою первинних стандартів.

**Гетерогенна система** - неоднорідна система, що складається з однорідних частин (фаз), розділених поверхнею розділу.

**Гідроксил (ОН-)** – від’ємно заряджений іон для Н2О.

**Гідроксоній (Н3О+)** – позитивно заряджений іон для Н2О.

**Гомогеніза́ція** – надання однорідної структури або однорідних властивостей мінеральній масі, [сумішам](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D0%BC%D1%96%D1%88), [сполукам](http://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A1%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B0&action=edit&redlink=1), [розчинам](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B7%D1%87%D0%B8%D0%BD) або [емульсіям](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%81%D1%96%D1%8F) шляхом механічного [перемішування](http://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%BC%D1%96%D1%88%D1%83%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8F&action=edit&redlink=1), [усереднення](http://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A3%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F&action=edit&redlink=1), хімічного чи температурного впливу на них.

**Гравіметрична форма** – речовина, масу якої вимірюють.

**Гравіметричний аналіз** – це хімічний метод, який ґрунтується на вимірюванні маси речовини аналітичної форми або залишку після видалення летких компонентів.

**Декодування** – це одержання статистичної інформації у вигляді рівняння y = f(c), де y – кількісна характеристика аналітичного сигналу; c – концентрація аналізованого компонента.

**Десо́рбція** – процес видалення адсорбованої ([адсорбату](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B4%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B0%D1%82)) або абсорбованої ([абсорбату](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B1%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B0%D1%82)) [речовини](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D1%87%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B0) з поверхні [адсорбенту](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B4%D1%81%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%BD%D1%82) або із об'єму абсорбенту.

**Диференціюючі розчинники** – розчинники, в розчинах яких проявляється значна різниця в силі кислот або основ, змінюють не тільки силу протолітів, а співвідношення між константами.

**Довірчий інтервал** – [інтервал](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%86%D0%BD%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B2%D0%B0%D0%BB), у межах якого з заданою довірчою ймовірністю можна чекати значення оцінюваної (шуканої) [випадкової величини](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D0%BF%D0%B0%D0%B4%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D0%B0_%D0%B2%D0%B5%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D0%BD%D0%B0). Застосовується для більш повної оцінки точності в порівнянні з точковою оцінкою.

**Експресність** – швидкість виконання аналізу. Цій вимозі більше відповідають фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.

**Елементний аналіз** – встановлення наявності і змісту окремих елементів в цій речовині, тобто знаходження його елементного складу.

**Зворотне титрування** – до аналізованого розчину додається надлишок титранту – 1, який потім відтитровується титрантом – 2.

**Ізотопний аналіз** — визначення частки конкретних [ізотопів](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%86%D0%B7%D0%BE%D1%82%D0%BE%D0%BF) [хімічного елементу](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B5%D0%BB%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D1%82) в зразку.

**Індикаторна помилка** –помилка виникає за рахунок того, що рТ(Ind) не збігається з рНт.е

**Інертний комплекс** – комплекс, в якому заміщення лігандів відбувається повільно.

**Інструментальна похибка** – складова похибки вимірювання, обумовлена властивостями засобу вимірювання. Ця похибка в свою чергу може містити кілька компонентів, зокрема, похибку засобу вимірювання та похибку обумовлену взаємодією засобу вимірювання з об'єктом вимірювання.

**Іонна теорія індикаторів Оствальда** – пояснює розходженням кольору їх недисоційованих молекул і утворених іонів, а залежність забарвлення від pH середовища пов'язує зі зміщенням рівноваги в реакції дисоціації зі зміною кислотності середовища, в результаті чого розчин набуває забарвлення молекулярної або іонної форми індикатора.

**Йодоме́трія** – метод [титриметричного](http://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D1%96%D1%8F&action=edit&redlink=1) [кількісного аналізу](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%96%D0%BB%D1%8C%D0%BA%D1%96%D1%81%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7), що ґрунтується на реакціях [окиснення](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F)-[відновлення](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%96%D0%B4%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F), де основним [реагентом](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%B0%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D1%82) є йод, оскільки галогени, а особливо йод може проявляти як відновні, так і окислювальні властивості.

**Кислотна помилка** – розчин кислоти недотитрований.

**Кислотно-основні індикатори** – це речовини, які змінюють забарвлення в певному інтервалі рН.

**Кількісний аналіз** – розділ [аналітичної хімії](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0_%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F), в якому визначають кількісний склад [речовини](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D1%87%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B0) – за елементарним складом, [іонний](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%86%D0%BE%D0%BD) склад, структурний аналіз в органічній хімії, та ін. Аналіз, в якому кількість або концентрація речовини визначена (оцінена) та виражена як числове значення у відповідних одиницях.

**Кінетична стійкість** – це здатність протистояти силі тяжіння.

**Коагуляція** – злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі.

**Коефіцієнт перерахунку від гравіметричної форми до визначуваної речовини** – це вміст або відповідність маси визначуваного компонента 1г гравіметричної форми.

**Колоїдний розчин** – високодисперсні системи, в яких, на відміну від [справжніх розчинів](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B7%D1%87%D0%B8%D0%BD_%D1%96%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%BD%D0%B8%D0%B9), зберігають поверхні розділу між дисперсійним середовищем та диспергованою речовиною.

**Комплексні сполуки** – це сполуки, при об'єднанні компонентів яких утворюються позитивно чи негативно зарядженні іони, здатні існувати як у розчинах, так і в кристалах.

**Комплексони** – органічні хелатоутворюючі сполуки, що містять в молекулі здатні до координації атоми N, S і (або) Р, а також карбоксильні, фосфонові, фосфонисті та ін. групи.

**Комплексонометрія** - титриметричний метод, заснований на реакціях утворення комплексних сполук іонів металів з етилендиамінтетраоцтовою кислотою та іншими амінополікарбоновими кислотами (комплексонами).

**Комплексоутворювач** – центральний атом, яким можуть бути як [метали](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8), так і [неметали](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8).

**Конста́нта кисло́тності**  - величина, яка показує міру [кислотності](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C) [сполуки](http://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%A1%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B0&action=edit&redlink=1).

**Константа нестійкості** – зворотна до константи стійкості.

**Константа стійкості** – відношення комплексу до іонів, які розпалися.

**Конституційна вода** – входить до структури речовини (Ca(OH)2, KHSO4).

**Концентраційний добуток розчинності** – добуток активних концентрацій іонів у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, у насиченому розчині

**Координаційне число (к.ч.), дентантність** – кількість приєднаних лігандів.

**Крапельна помилка** – перетитровано або недотитровано на 1краплю. Об'єм однієї краплі 0,01 – 0,02 мл.

**Кристалічний осад** – це осад з порівняно сильними зв’язками між його частинками. Утворення кристалічних осадів характеризується тим, що при додаванні окремих порцій осаджувача нові центри кристалізації утворюються не відразу. Основною умовою отримання кристалічних осадів є повільне додавання реактиву, при якому кристалічні центри виростають у порівняно великі кристали.

**Лабільний комплекс** – комплекс, в якому заміщення лігандів відбувається з більшою швидкістю

**Лабораторна проба** – [проба](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%B0) речовини, матеріалу, що одержана внаслідок обробки об'єднаної проби, скорочення маси та подрібнення матеріалу до заданої крупності відповідно до вимог діючих [стандартів](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B0%D1%80%D1%82).

**Ліат** – від’ємно заряджений іон.

**Ліганд** – [атом](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BE%D0%BC), [іон](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%99%D0%BE%D0%BD) або [молекула](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB%D0%B0), безпосередньо зв'язані з одним або декількома центральними (комплексоутворювальними) атомами металу в [комплексній сполуці](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8).

**Ліоній** – позитивно заряджений іон.

**Масова концентрація** – фізична величина, що дорівнює відношенню маси m компонента до об’єму суміші.

**Маточний розчин** – пересичений [розчин](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B7%D1%87%D0%B8%D0%BD) мінеральних солей, у якому здійснюється [флотація](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0%D1%86%D1%96%D1%8F) водорозчинних [мінералів](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D1%96%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB).

**Межа виявлення** – мінімальна кількість або мінімальна концентрація, яку можна виявити за допомогою даної методики або аналітичної реакції із заданою ймовірністю а (0,95 або 0,99), стосується якісного аналізу.

**Металоіндикатори (комплексонометричні індикатори)** – речовини, що застосовуються для візуального визначення кінцевої точки титрування у комплексонометричному титруванні.

**Метод аналізу** – це процес переробки аналітичної інформації, яка існує в аналітичному об’єкті й обов’язково пов’язана з аналітичним сигналом.

**Методика аналізу** – це тактика одержання конкретної інформації про вміст якого елемента в речовині; гравіметричне визначення барію в розчині, титриметричне визначення кальцію в крейді, вапняку.

**Методична помилка** – помилка, яка складається із помилок окремих аналітичних операцій і важко піддається врахуванню.

**Метод квартування** – метод, при якому насипають речовину у вигляді конуса і далі відбирають та відкидають верхню частину конуса, а те, що залишилось, ділять на чотири частини, відбирають дві четвертини і повторюють всі операції три – чотири рази.

**Метод конверта** – метод, при якому подрібнену пробу насипають у вигляді прямокутника, розділяють діагоналями, відбирають середину, з нею повторюють те саме, із третього конверта відбирають четвертину.

**Міцела** – це скупчення правильно розміщених молекул, що утримуються переважно дисперсійними силами.

**Молекулярний аналіз** (речовий аналіз, його іноді неправильно називають фазовим аналізом) – встановлення наявності і змісту молекул різних речовин (сполук) в матеріалі.

**Мокрий спосіб розкладання** – це розчинення проби у воді, кислотах та їх сумішах, лугах, органічних розчинниках.

**Молярна** **концентрація** – фізична величина, що дорівнює відношенню кількості речовини компонента.

**Незв’язана вода** – це вода, яка сорбована речовиною (гігроскопічна волога).

**Нівелюючі розчинники** – розчинники, які вирівнюють силу протолітів.

**Нормальна концентрація** – кількість еквівалентів даної речовини в 1 літрі розчину суміші до її об’єму.

**Нормальний розподіл (розподіл** [**Ґауса**](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B0%D1%83%D1%81_%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BB_%D0%A4%D1%80%D1%96%D0%B4%D1%80%D1%96%D1%85)**)**  – розподіл [ймовірностей](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%99%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%80%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C) [випадкової величини](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D0%BF%D0%B0%D0%B4%D0%BA%D0%BE%D0%B2%D0%B0_%D0%B2%D0%B5%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D0%BD%D0%B0), що характеризується [густиною ймовірності](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%B0_%D0%B9%D0%BC%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%96).

**Одноступеневі реакції** – кислотно-основні реакції в основному перебігають із великою швидкістю, миттєво.

**Окисно-відновні реакції** – реакції, у результаті перебігу яких змінюється ступінь окиснення елементів, або реакції переносу електрона.

**Оклюзія** – абсорбція всім об’ємом.

**ОН – помилка** – розчин перетитрований, в якому є залишок ОН-.

**Оптична ізомерія** – явище, що полягає в існуванні хімічних сполук (ізомерів), однакових за складом і молекулярною масою, але протилежні за знаком і однакові за величиною обертаннями площини поляризації світла при ідентичності всіх інших фізичних і хімічних властивостей (за винятком реакцій з іншими оптично активними речовинами і фізичних властивостей в хіральному середовищі).

**Осаджувана форма** – речовина, яку осаджують.

**Первинні стандартні розчини** – розчини, які готовлять розчиненням наважки хімічно чистої речовини, склад якої точно відповідає його стехіометрії.

**Перманганатоме́трія** – [титриметричні](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7) методи [кількісного аналізу](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%96%D0%BB%D1%8C%D0%BA%D1%96%D1%81%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7), засновані на застосуванні розчинів [перманганату калію](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%B0%D0%BD%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%8E) як [окислювача](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D1%8E%D0%B2%D0%B0%D1%87).

**Показник титрування** – середня точка інтервалу.

**Правильність результатів** – це близькість одержаних результатів аналізу до істинного значення.

**Принцип аналізу** – це явище, на якому ґрунтуються методи аналізу.

**Проба для аналізу** – це частка речовини, яка аналізується. Вона повинна бути показовою, тобто її склад повинен максимально відповідати складу всієї речовини.

**Промахи** – це результати, які випадають із серії вимірювань.

**Протогенні розчинники** - це хімічні сполуки кислого характеру, молекулам яких притаманна здатність віддавати свої протони.

**Протолітичне титрування** – титрування, в якому використовують протолітичні (кислотно-основні) реакції.

**Протофільні розчинники** – це хімічні сполуки основного характеру з вираженою протонною спорідненістю.

**Процес пептизації** – розпад агрегатів на первинні частинки, або перехід [гелю](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D0%BB%D1%8C) в [золь](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%BE%D0%BB%D1%8C).

**Пряме титрування** – до аналізованого розчину безпосередньо додається титрант і фіксується його об’єм.

**Рандомізація** – розташування об’єктів у випадковому порядку.

**Реактивна помилка** – помилка, яка обумовлена чистотою використаних реактивів.

**Реакція комплексоутворення** – реакція взаємодії між іоном металу і лігандом.

**Реальний потенціал системи** – потенціал, встановлений на електроді в даному конкретному розчині при рівності 1 моль/л вихідних концентрацій окисленої та відновленої форм потенціал-визначальних іонів і зафіксованої концентрації всіх інших компонентів даного розчину.

**Релятизація** – аналітичне визначення відносно іншого об’єкта, дозволяє виключити систематичну помилку.

**Робочі розчини** – це розчини з визначеною концентрацією.

**Робочі розчини в red-ox титриметрії** – це розчин окисників та відновників: K2Cr2O7, I2, Na2S2O3 та ін.

**Розчинність** – здатність речовини розчинятися в тому чи іншому середовищі.

**Сольовий ефект** – явище, при якому зі збільшенням іонної сили розчину розчинність підвищується, оскільки зменшуються коефіцієнти активності.

**Стандартні речовини** – речовини постійного складу, які не реагують із компонентами повітря й легко очищуються перекристалізацією. Такі речовини називають первинними стандартами: K2Cr2O7, Na2CO3 · 2H2O, Na2B4O7 · 10H2O та ін.

**Стеричний ефект** – вплив на хімічну або фізичну властивість (структуру, константу швидкості або рівноваги), зумовлений введенням замісників в різні просторові вимоги. Стеричний ефект у реакції приписується різниці стеричної енергії між, з одного боку, реагентами та, з іншого боку, [перехідним станом](http://goldbook.c60.kiev.ua/goldbook?term=T06468) (або продуктами).

**Стрибок титрування** – різка зміна рН біля точки еквівалентності.

**Ступінчаста константа** – константа для кожної стадії розпаду.

**Ступінь відтитрованості** – відношення об’єму титранту, який добавлений до даного моменту титрування, до вихідного об’єму речовини, яку визначають.

**Ступінь дисоціації** – відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загального числа розчинених молекул.

**Сухий спосіб розкладання** – сплавлення, спікання, термічна деструкція.

**Термодинамічна стійкість** – стійкість рівноваги термодинамічної системи відносно малих варіацій її термодинамічних параметрів (об'єму, тиску, температури і ін.).

**Термодинамічний добуток розчинності** – величина, що дорівнює добутку активностей його іонів в насиченому водному розчині даного електроліту, взятих у ступенях, які дорівнюють його стехіометричним коефіцієнтам.

**Титр** – маса речовини, що знаходиться в 1 мл розчину або реагує з 1 мл іншої речовини.

**Титрант** – об’єм розчину реактиву з відомою концентрацією.

**Титриметрія** – це хімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні точного об’єму розчину реактиву відомої концентрації, взаємодіючого з аналізованою речовиною.

**Титр складний** – показує кількість (г) NaOH, яка реагує з 1мл HCl.

**Точка еквівалентності** – теоретична точка, яка відповідає 100%-ому відтитруванню компонента, який визначається.

**Точність** – це поєднання правильності та відтворюваності, мінімальне відхилення між одержаним результатом і вмістом компонента в аналізованому зразку.

**Фазовий аналіз** – встановлення наявності і змісту окремих фаз досліджуваного матеріалу.

**Фенолфталеїн** – трифенілметановий барвник, слабка кислота.

**Фіксанал** – ампула, у якій міститься 0,1 ммоль – еквівалента речовини.

**Флуктуація** – випадкове відхилення значення [фізичної величини](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D1%96%D0%B7%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0_%D0%B2%D0%B5%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D0%BD%D0%B0) від середнього в певній області простору чи в певний момент часу.

**Функціональний аналіз** – встановлення наявності і змісту функціональних груп в молекулах органічних сполук, наприклад аміно-(—NH2), нітро-(—NO2), нітрозо-(NO), гідрокси-(—ОН), карбоксильних (—СООН) і інших груп.

**Функціонально-аналітична група** – група є солеутворюючою і донорною.

**Функція кислотності Гаммета** - чисельне вираження спроможності середовища бути донором протонів по відношенню до довільної основи, безрозмірна величина.

**Хелати** – складні комплексні сполуки в яких є як електровалентні, так і донорно-акцепторні зв’язки.

**Хелатний ефект** – це різниця між стійкістю хелату та простого комплексуз однаковими донорними атомами й однаковою їх кількістю.

**Хелатні сполуки** – клішнеподібні комплексні сполуки, утворюються при взаємодії іонів металів з полідентатними (тобто мають кілька донорних центрів) лігандами.

**Хімічно зв’язана вода** – це кристалогідратна вода (CaC2O4· 2H2O, CuSO4·5H2O).

**Хімічний (термодинамічний) потенціал** – фізична величина, що є термодинамічною функцією стану і визначає зміну термодинамічних потенціалів при зміні кількості частинок у системі.

**Хроматометрія** – метод кількісного аналізу, при якому основним [реагентом](http://ridnamova.org/slovnyk_inshomovnyk_sliv/page/reagent.14425/) є титрований розчин біхромату калію.

**Хромоформна теорія** – зміна забарвлення пов'язана зі зміною їх структур при дії H3O+ чи ОН-.

**Хромофорні замісники** – це нітро-, нітрозо-, карбонільні, азо-, вінелено-ненасичені групи, які надають забарвлення органічним сполукам.

**Число ступенів свободи** – визначає мінімальну кількість незалежних змінних (узагальнених координат), необхідних для повного опису руху механічної системи. Також число ступенів свободи повного числа незалежних рівнянь, повністю описують динаміку системи.

**Чутливість** – це та мінімальна концентрація чи кількість компонента, яку можна ідентифікувати або визначити за допомогою даного методу чи аналітичної реакції.

**Швидкість хімічної реакції** – фізична величина, що дорівнює відношенню зміни молярної концентрації вихідної речовини в розчині до інтервалу часу.

**Якісний аналіз** – сукупність хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів виявлення і ідентифікації елементів, радикалів, іонів і з'єднань, що входять до складу аналізованої речовини або суміші речовин.

**Список рекомендованої літератури**

*Основна:*

1. Гриценко І. С., Колісник С. В., Клименко Л. Ю. та ін. Аналітична хімія у питаннях та відповідях : методичні рекомендації для позааудиторної роботи здобувачів вищої освіти. Харків : НФаУ, 2019. 118 с.
2. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.
3. Більченко М. М. Задачі та вправи : навчальний посібник. Суми : Університетська книга, 2019. 205 с.
4. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Хома Р. Є. Аналітична хімія. Якісний аналіз : практикум до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. 118 с.
5. Теребіленко К. В., Струтинська Н. Ю., Слободяник М. С. Збірник задач та вправ з хімії : навчальний посібник. Київ : Kомпринт, 2021. 61 с.
6. Корольчук С.І., Савчук Т.І., Кормош Ж.О. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу: методичні рекомендації для студентів спеціальності 014 Середня освіта (Хімія). Львів : ПП “Іванюк В.П.”, 2019. 45 с.
7. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : ЖДУ імені Івана Франка, ПП «Євро-Волинь», 2022. 240 с.
8. Пономарьова В.В. Основи хімії : навчальний посібник. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2022. 160 с.

*Додаткова:*

1. Кельїна С. Ю., Невинський О. Г., Лічко О. І., Ремешевська І. В. Загальна хімія. Хімія та екологія води : навчальний посібник. Миколаїв : НУК, 2019. 215 с.
2. Спаська О. А. Аналітична хімія : лабораторний практикум. Київ : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2021. 66 с.
3. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук’янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз) : навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.
4. Слободнюк Р. Є. Курс аналітичної хімії : навчальний посібник. Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. 256 с.
5. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : Курс лекцій для студентів природничих факультетів. Житомир : Житомирський державний університет, 2018. 160 с.
6. Юрченко Л.І. Екологія : підручник. Київ : Центр навчальної літератури, 2019. 304 с.

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

(українською мовою)

Луганська Ольга Василівна

Синяєва Ніна Петрівна

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник для студентів спеціальності «Хімія»

Рецензент  *Н.І. Пономаренко*

Відповідальний за випуск *Л.О. Омельянчик*

Коректор *Н. П. Лашко*

Підп. до друку 11.04.2012. Формат 60×90/16. Папір офсетний.

Друк ризографічний. Гарнітура Таймс. Умовн. друк. арк. 4,8.

Замовлення № 147. Тираж 20 прим.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Запорізький національний університет

69600, м. Запоріжжя, МСП-41

вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи   
до Державного реєстру видавців, виготівників   
і розповсюджувачів видавничої продукції

ДК № 2952 від 30.08.2007