

С. В. Топоров, Р. Є. Хома



ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТІ 102 «ХІМІЯ»



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

С. В. Топоров, Р. Є. Хома

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ**

Методичні вказівки
до самостійної роботи для студентів
факультету хімії та фармації спеціальності 102 «Хімія»

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 543.4./5
Т584

Рецензенти:

О. В. Перлова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Гузенко кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано вченою радою
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 12 квітня 2022 року.

Топоров С. В.

Т584

Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів : метод. вказівки до самостійної роботи для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалавр.) рівня освіти, спеціальності 102 «Хімія» / С. В. Топоров, Р. Є. Хома. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 62 с.

Методичні вказівки складено відповідно до програми спецкурсу “Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів”. Вони містять структуру, зміст навчальної дисципліни, методичні рекомендації для вивчення теоретичних положень, тестові завдання для самостійної роботи, а також приклади вирішення розрахункових задач.

Методичні вказівки призначені студентам факультету хімії та фармації спеціальності 102 «Хімія», можуть бути також рекомендовані для студентів при підготовці до занять з курсу “Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу”, які навчаються за спеціальністю 226 «Фармація, промислова фармація».

УДК 543.4/5

© Топоров С. В., Хома Р.Є., 2022
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	5
I. ЗМІСТ, ЗАВДАННЯ ТА КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ	7
1.1. Програма курсу «Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів»	7
1.2. Завдання курсу	9
1.3. Критерії оцінювання знань	9
II. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ, ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ, ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ	12
2.1. Спектроскопічні методи дослідження (спектрофотометрія, люмінесценція, атомна абсорбція).	12
2.2. Електрохімічні методи дослідження (електрогравіметрія, кулонометрія, вольтамперометрія, потенціометрія, кондуктометрія та високочастотне титрування)	32
III. ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ	54
IV. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕСПЕЧЕННЯ, РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ІНФОРМАЦІЙНІ РЕСУРСИ.	58

ВСТУП

«Аналітична хімія – не просто наукова дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства, вона створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення – в цьому її головне призначення. Без ефективного хімічного аналізу неможливе функціонування провідних галузей економіки, систем охорони природи і здоров'я населення, ..., неможливий розвиток багатьох суміжних галузей знань» (академік РАН Золотов Ю. А.).

В аналітичній практиці найважливіше місце посідають фізико-хімічні методи, однією із складових частин яких є дослідження хімічних взаємодій між сполуками, що входять до складу речовин і матеріалів.

Спецкурс “Фізико-хімічні методи дослідження речовин і матеріалів” розроблений на основі базового курсу “Фізико-хімічні методи аналізу” і адаптований до апробованих методик фізико-хімічних досліджень для вирішення конкретних аналітичних задач. В курсі зроблений акцент на дослідження властивостей індивідуальних сполук різної природи і складу, що володіють різними фізичними і хімічними властивостями і тому можуть бути виявлені і визначені в матеріалах різного походження, різного призначення, у сумішах тощо.

Фізико-хімічний аналіз служить засобом контролю якості продукції більшості областей народного господарства, досліджень в хімічній, а також в суміжних науках.

Об'єктивно в перших рядах серед речовин і матеріалів як об'єктів дослідження займають речовини високої чистоти, суміші речовин, індивідуальні продукти хімічної, фармацевтичної, металургійної, нафтопереробної промисловості. Встановлення хімічного складу об'єктів довкілля, складу ґрунтів, сільгосппродукції, аналізи в медицині неможливі без методів фізико-хімічного дослідження, його розвиненої інфраструктури, приладового парку,

запасів необхідних реактивів, без наукових досягнень в аналітичній хімії в цілому.

Даний курс розрахований на студентів 3 або 4 курсів, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія», але може бути корисним для студентів спеціальності 226 «Фармація. Промислова фармація» оскільки багато методів фізико-хімічних досліджень торкаються вирішення проблем фармацевтичної галузі знань та методів визначення лікарських препаратів.

Важливу роль має самостійна робота студентів з літературними джерелами, перелік яких наведено в кінці, а також вся інформація дублюється на навчальній платформі факультету хімії та фармації MOODLE (<http://fcfmoodle.onu.edu.ua/>), яку студенти легко знайдуть на веб-сторінці факультету. В даних методичних вказівках надаються методичні поради студентам з ціллю звернути увагу на деякі важливі моменти з теоретичних основ та практичних питань при вивченні різних фізико-хімічних методів дослідження.

Самостійна робота є важливою та невід'ємною складовою для вдосконалення знань та вмінь з будь-якої навчальної дисципліни. В даному курсі на самостійну роботу відведено 74 години, надані сформульовані теми та питання для самопідготовки, а також тестові завдання та розрахункові задачі, які включено до усіх контрольних заходів, що будуть впроваджуватися протягом семестру.

Метою курсу є оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками визначення кількісного вмісту компонентів в речовинах і матеріалах різної природи, удосконалення аналітичного мислення, вміння обирати аналітичні методи дослідження речовини в залежності від її хімічного складу та поставлених задач. Студенти повинні оволодіти знаннями і вміннями, необхідними для виконання складних експертиз, розрахунків, вибору методів аналізу в залежності від якісного і кількісного складу зразків, що аналізують, від об'єкту аналізу тощо.

I. ЗМІСТ, ЗАВДАННЯ ТА КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

1.1. Програма курсу «Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів»

Змістовий модуль 1. Оптичні методи аналізу

Тема 1. Вступ. Мета і завдання спецкурсу, класифікація фізико-хімічних методів аналізу, їх роль і значення у вирішенні питань екології та охорони навколишнього середовища. Коротка характеристика методів аналізу. Об'єкти аналізу, їх класифікація.

Тема 2. Оптичні методи аналізу. Основні параметри електромагнітного випромінювання. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія. Основні закони світлопоглинання. Молярний коефіцієнт поглинання та його значення. Основи якісного та кількісного спектрофотометричного аналізу. Апаратура і методи молекулярної абсорбційної спектрофотометрії, метрологія та застосування методів.

Тема 3. Диференціальна спектрофотометрія. Кінетичні методи аналізу. Екстракційно-фотометричний аналіз. Похідна та твердофазна спектрофотометрія. Методи атомної спектроскопії: емісійний та атомно-абсорбційний аналіз.

Тема 4. Явище люмінесценції та його використання в аналізі. Сутність метода та основні принципи. Класифікація видів люмінесценції: механізми світіння дискретних центрів та рекомбінаційного світіння. Основні характеристики та закономірності флуоресценції: квантовий та енергетичний виходи, правило Стокса, закон Стокса-Ломмеля, правило дзеркальної симетрії, апаратура і умови виконання робіт. Використання люмінесценції в різних галузях науки і техніки.

Змістовий модуль 2. Електрохімічні методи аналізу з накладеною електрикою зовні

Тема 5. Електрогравіметричний метод аналізу. Теоретичні основи методу. Закони Фарадея. Природа напруги розкладу і перенапруги, хімічної і концентраційної поляризації. Особливості та переваги аналізу при контрольованому потенціалі електрода. Кулонометричний метод аналізу. Класифікація, вимоги, можливості, переваги. Пряма кулонометрія при контрольованому потенціалі (ППК), кулонометри. Непряма кулонометрія при контрольованій силі току (КГК, кулонометричне титрування).

Тема 6. Полярографічний метод аналізу. Сутність методу. Переваги та вади використання ртутного крапельного електрода. Полярографія та вольтамперометрія. Нові методи вольтамперометрії. Постійноточкова полярографія: дифузійний струм, максимуми, якісний аналіз, електрокапілярна крива, основи кількісного полярографічного аналізу. Амперометричне титрування. Види кривих, титрування з біметалічними електродами

Змістовий модуль 3. Електрохімічні методи аналізу без накладення електрики зовні

Тема 7. Кондуктометрія: пряма кондуктометрія та кондуктометричне титрування. Хронокондуктометрія. Високочастотне титрування. Титрування сумішей речовин. Апаратура: мости, види електролітичних комірок.

Тема 8. Потенціометрія (іонометрія). Сутність методу. Рівняння Нернста, його використання в залежності від типу електрода. Класифікація іоноселективних електродів, електродна функція, селективність.

Тема 9. Застосування іонометрії для визначення активності іонів металів і аніонів. Засоби кількісного аналізу за допомогою прямої потенціометрії. Потенціометричне титрування: переваги в порівнянні з титруванням із кольоровими індикаторами.

1.2. Завдання курсу

Студентам необхідно надати інформацію про: класифікацію, місце і роль фізико-хімічних методів аналізу, сутність методів та способів фізико-хімічного аналізу, методи визначання слідів сполук; методи відокремлення та концентрування малих кількостей і слідів різноманітних речовин.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен:

Знати класифікацію, місце і роль фізико-хімічних методів аналізу, глибоко знати сутність методів та способів фізико-хімічного аналізу, які широко застосовують для цілей кількісного аналізу; окремо знати місце і роль методів і способів визначання слідів сполук; особливу увагу слід приділити методам відокремлення та концентрування малих кількостей і слідів різноманітних речовин, зокрема, хроматографічними методами.

Вміти обирати методи та способи для виконання: відокремлення та концентрування різних кількостей сполук, що аналізують, обирати методи визначення та виконання аналізу простих або складних сумішей; оволодіти методами визначення малих кількостей і слідів речовин.

Здобути навички самостійної роботи з літературою хіміко-аналітичної спрямованості.

Отримати досвід для аналізу, оцінювання і дослідження на належному рівні складу речовин та матеріалів.

1.3. Критерії оцінювання знань

Оцінка за національною шкалою	100 бальна шкала	Критерії оцінювання навчальних досягнень	
		Теоретична підготовка	Практична підготовка
		Здобувач освіти	
Відмінно	90-100	У повному обсязі володіє навчальним матеріалом, вільно, самостійно та аргументовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей;	Може аргументовано обрати раціональний спосіб виконання завдання й оцінити результати власної практичної діяльності;

		робить самостійні висновки, виявляє причинно-наслідкові зв'язки; рецензує відповіді інших студентів, самостійно знаходить додаткову інформацію та використовує її для реалізації поставлених перед ним завдань, вільно використовує нові інформаційні технології для поповнення власних знань	виконує завдання. не передбачені навчальною програмою; вільно використовує набуті теоретичні знання при аналізі практичного матеріалу; проявляє творчий підхід до виконання індивідуальних та колективних завдань при самостійній роботі
Добре	75-89	Достатньо повно володіє навчальним матеріалом, обґрунтовано його викладає під час усних виступів та письмових відповідей, використовуючи при цьому нормативну та обов'язкову літературу; застосовує знання для розв'язання стандартних ситуацій; самостійно аналізує, узагальнює і систематизує навчальну інформацію, але допускає несуттєві неточності	За зразком самостійно виконує практичні завдання, передбачені програмою; має стійкі навички виконання завдання
Задовільно	60-74	Володіє навчальним матеріалом на репродуктивному рівні або відтворює певну частину навчального матеріалу з елементами логічних зв'язків, знає основні поняття навчального матеріалу; має ускладнення під час виділення суттєвих ознак вивченого; під час виявлення причинно-	Може використовувати знання в стандартних ситуаціях, має елементарні, нестійкі навички виконання завдання

		наслідкових зв'язків і формулювання висновків	
Незадовільно з можливістю повторного складання	35-59	Володіє навчальним матеріалом поверхово й фрагментарно; безсистемне виокремлює випадкові ознаки вивченого; не вміє робити найпростіші операції аналізу і синтезу; робити узагальнення, висновки; під час відповіді допускаються суттєві помилки	Планує та виконує частину завдання за допомогою викладача, відсутні сформовані уміння та навички
Незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	0-34	Не володіє навчальним матеріалом	Виконує лише елементи завдання, потребує постійної допомоги викладача

II. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ, ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ, ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

2.1. Спектроскопічні методи дослідження (спектрофотометрія, люмінесценція, атомна абсорбція)

Методичні рекомендації

У фізико-хімічних методах дослідження (ФХМД) речовин і матеріалів визначають зміни фізичних властивостей системи (наприклад, електричної провідності або кількості електрики, поглинання світла або коефіцієнта заломлення світла, сили дифузійного струму і інших), що відбуваються в результаті хімічних або електрохімічних реакцій. Інтенсивність фізичного сигналу залежить від концентрації обумовленого компонента.

Фізико-хімічні методи дослідження характеризуються високою чутливістю, вибірковістю й експресністю, дають можливість автоматизувати хіміко-аналітичні визначення і є незамінними при аналізі малих і ультрамалих кількостей неорганічних і органічних речовин. Для дослідження необхідно незначну кількість аналізованої речовини і при цьому вміст компонента, що визначають, може бути надзвичайно малим.

Існує цілий ряд методів, в яких раціонально поєднуються переваги декількох методів – вони називаються гібридними: наприклад, хромато-масспектрометрія, екстракційно-фотометричний метод, проточно-інжекційний аналіз тощо. Завдяки поєднанню способів відділення, концентрування і визначення, вдається створювати швидкі, селективні і високочутливі методи дослідження.

Щоб отримати надійні результати при аналізі за допомогою фізико-хімічних методів і найбільш повно використовувати їх можливості, необхідно розуміти не тільки сутність хімічних процесів, а й закономірності виникнення і вимірювання відповідних аналітичних сигналів. Дуже важливо вміти оцінити достовірність

даних аналізу на основі результатів їх обробки методами математичної статистики.

Найчастіше в ФХМД визначають оптичні та електричні властивості. На визначенні оптичних властивостей засновані фотометричні методи. За способом використання ефекту взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням (ЕМВ) розрізняють: спектрофотометричний аналіз (поглинання променевої енергії при довжині хвилі ЕМВ від 180 до 1200 нм), нефелометричний і турбидиметричний аналіз (розсіювання світла суспензіями), поляриметричний аналіз (обертання площини поляризації розчинами оптично активних речовин), рефрактометричний аналіз (вимірювання коефіцієнтів заломлення світла на межі двох рідких фаз), люмінесцентний аналіз (вимірювання власного випромінювання речовин).

Спектрофотометричний метод дослідження або метод абсорбційної молекулярної спектроскопії (СФМД) оснований на взаємодії речовини з променистою енергією та відноситься до групи методів, в котрих використовується випромінювання оптичного спектрального діапазону: ближня УФ-, видима та ближня ІЧ-області.

На відміну від інших оптичних методів (емісійний спектральний аналіз, люмінесценція, полум'яна фотометрія), в яких вимірюється випромінювання, випущене попередньо збудженою системою, СФМА оснований на вибіркового поглинанні однорідною системою, що не розсіює електромагнітне випромінювання різних ділянок оптичного спектру.

Якщо маємо справу з однорідною системою, то кількість поглинутої енергії буде пропорційна концентрації поглинаючої речовини в розчині. Якщо система неоднорідна, то окрім поглинання буде відбуватися також розсіювання променистої енергії.

Кожна однорідна система володіє здатністю вибірково поглинати випромінювання конкретної довжини хвилі. Прилади, призначені для вимірювання поглинання світла, мають, окрім джерела та приймача випромінювання, ще одну дуже важливу складову – монохроматор. У фотоелектроколориметрах

монохроматором служать кольорові світлофільтри зі ступенем монохроматизації 20-40 нм, в спектрофотометрах – диспергуючі призми або дифракційні решітки (1,0-0,1 нм).

В основі методів визначення лежать фотометричні реакції, за допомогою яких обумовлений компонент переводять у відповідні аналітичні форми (частіше в комплекси з неорганічними, а краще з органічними лігандами), розчини яких поглинають променисту енергію. Однак є хімічні сполуки, розчини яких мають власне забарвлення і можуть бути виміряні без попередньої хімічної підготовки – *визначення по власному поглинанню* (перманганат калію, дихромат натрію, солі міді, кобальту, нікелю, органічні реагенти та деякі органічні речовини).

Таким чином, будь-яке спектрофотометричне визначення складається з двох етапів: 1 – проведення фотометричної реакції або приготування розчину самопоглинаючої речовини, 2 – вимірювання світлопоглинання або запис спектрів поглинання на реєструючих приладах.

Кожен з цих етапів має однаково важливе значення, так як від правильності виконання усіх операцій і врахування усіх факторів, які впливають на точність спектрофотометричних визначень, залежить кінцевий результат. Тому перед використанням тої чи іншої фотометричної реакції проводиться ретельний пошук оптимальних умов її проведення та спектрофотометрирування (вибір довжини хвилі, товщини шару, що поглинає світло, приладу для вимірювання тощо). Тому при виконанні вимірювань слід пунктуально дотримуватись усіх вказівок і самих дрібних подробиць методики аналізу, які вказані в прописах.

Люмінесцентний метод дослідження заснований на візуальному спостереженні чи вимірюванні інтенсивності світла (люмінесценції), яке випромінюється атомами, іонами чи молекулами при їх збудженні різними видами енергії, частіше всього квантами ультрафіолетового та видимого випромінювання. Головною перевагою люмінесцентного методу являється його мала межа

визначення (10^{-10} г/мл і менше), близька до межі визначення радіохімічних методів. Це дає можливість використовувати його для визначення слідових кількостей домішок різних матеріалів. З люмінесцентним методом можуть конкурувати лише більш селективні методи такі, як мас-спектроскопія чи емісійна спектроскопія. У порівнянні зі спектрофотометрією люмінесцентний метод окрім більш низької межі визначення має і ту перевагу, що в якості основи для ідентифікації хімічних речовин використовуються не тільки спектри поглинання, але також спектри випромінювання і збудження.

Для того, щоб викликати люмінесценцію речовини, до неї необхідно із зовні підвести певну кількість енергії. Наприклад, при поглинанні квантів ультрафіолетового випромінювання частинки речовини (атоми, іони чи молекули) переходять у збуджений стан, який характеризується більш високим запасом енергії. Збуджені частинки зазвичай досить швидко втрачають свою надлишкову енергію і переходять в основний незбуджений стан. Такий перехід може відбуватись з випромінюванням (люмінесценція) чи без випромінювання, шляхом передачі енергії оточуючим частинкам у вигляді тепла.

Таким чином, люмінесцентна частинка являється самостійним джерелом світла, яке використовує поглинену енергію, але перетворюючи її у *власне випромінювання*. Ця важлива особливість люмінесценції відрізняє її від невласного випромінювання тіла – розсіювання або відбиття світла.

Люмінесценція характеризується *тривалістю збудженого стану*, яка у різних речовин має певну середню величину. Поглинена енергія деякий час залишається в збудженій частинці. Цей час – *середня тривалість збудженого стану* (τ) визначається властивостями збудженої частинки і дією на неї зовнішнього навколишнього середовища.

На відміну від температурного випромінювання люмінесценція – нерівноважний процес. Молекула, яка втратила електронну енергію збудження, при кімнатній температурі не може відновити її при співударах з незбудженими молекулами. Таким чином, збуджений

електронний стан молекули при кімнатній температурі не знаходиться в рівновазі з тепловим полем і з енергією руху частинок речовини.

При збудженні енергія поглиненого кванта частково витрачається на зміну конфігурації електронної хмари молекули, на коливання її ядер і зміну її обертання. Тому квант люмінесценції в цілому менше поглиненого кванта і являє собою складну комбінацію кванта електронного переходу і квантів зміни коливального і обертального стану частинки. Отже, *люмінесценція* – це випромінювання атомів, молекул, іонів та інших більш складних центрів, яке виникає в результаті електронного переходу в цих частинках, за умови, що електрони не повертаються із збудженого стану в нормальне.

Великий внесок в рішення ряду принципових питань теорії і практики люмінесценції зробив радянський фізик С. І. Вавілов, який дав найбільш повне визначення поняття люмінесценції: “Будемо називати люмінесценцією надлишок над температурним випромінюванням тіла в тому випадку, якщо це надлишкове випромінювання володіє кінцевою тривалістю приблизно від 10^{-10} сек і більше”

Як відомо, лампа прожарювання світить та гріє одночасно: енергія теплового руху атомів і молекул перетворюється в енергію випроміненого світла. При люмінесценції нічого подібного не відбувається. Навпаки, лише те випромінювання, яке не пов’язане з тепловим випромінюванням, має право називатись люмінесценцією. Як говориться, світить, але не гріє!

Перша частина наведеного визначення дозволяє відрізнити люмінесцентне випромінювання від температурного, що необхідно при вивченні випромінювання нагрітого тіла. Глибокий зміст цієї частини визначення полягає ще в тому, що елементарні акти температурного і люмінесцентного випромінювання тотожні за своєю природою. Друга частина визначення С. І. Вавилова, а саме – критерій тривалості, дозволяє відрізнити люмінесценцію від усіх інших видів випромінювання. Люмінесцентне випромінювання

завжди селективне і, на відміну від розсіяного і відбитого світла, не когерентне.

Властивості люмінесценції залежать передусім від властивостей випромінюючого центру, а потім від способу його збудження. Разом із тим різні джерела збудження можуть бути хорошими для одних речовин – поганими для інших. Так, наприклад, для збудження більшості рідких розчинів використовують світлові кванти, але неможна використовувати катодні промені. Навпаки, у випадку збудження газів використовують лише катодні промені.

По джерелу збудження прийнято розрізняти декілька видів люмінесценції: фотолюмінесценція, катодолюмінісценція, радіолюмінесценція, рентгенолюмінесценція, кандолюмінесценція, атомна флюоресценція, іонолюмінесценція, сонолюмінесценція.

В подальшому будемо розглядати лише фотолюмінесценцію (фотозбудження), так як цей вид збудження найбільш зручний і доступний у практиці хімічних лабораторій.

За механізмом випромінювання С. І. Вавілов і В. Л. Левшин запропонували розрізняти два типи люмінесценції – випромінювання дискретних центрів і рекомбінаційне випромінювання.

При першому типі випромінювання поглинаючими і випромінюючими центрами являються одні і ті ж частинки (атоми, іони, молекули). Цей вид випромінювання, часто званий молекулярною люмінесценцією, характерний для більшості складних молекул і, зокрема, органічних. Прикладом молекулярного випромінювання може слугувати випромінювання ксантенових, ціанінових, акридинових та інших барвників, ряду комплексних сполук іонів металів з органічними реагентами, а також випромінювання речовин з кристалічними решітками молекулярного типу, як нафталін, антрацен та їх похідні. Для такого виду сполук виконується правило дзеркальної симетрії Левшина.

До основних характеристик флуоресценції відносяться спектри поглинання, випромінювання, збудження та вихід свічення. Окрім спектрів поглинання і флуоресценції суттєве значення має спектр збудження. Він характеризує активне поглинання флуоресціюючих

молекул і являє собою графічну залежність інтенсивності флуоресценції від частоти (довжини хвилі) збуджуючого світла.

Величина виходу флуоресценції характеризує ефективність трансформації збуджуючого світла у світло флуоресценції. Енергетичним виходом (ϕ_E) називають відношення випроміненої речовиною енергії E_f до поглиненої енергії збудження E_a , за рахунок якої виникає флуоресценція: $\phi_E = \frac{E_f}{E_a}$.

Квантовий вихід флуоресценції ϕ – це відношення числа квантів флуоресценції N_f , випромінених речовиною, до числа поглинутих квантів збуджуючого світла N_a , за рахунок якої виникає випромінювання: $\phi = \frac{N_f}{N_a}$.

Вихід флуоресценції залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, концентрації флуоресціюючої речовини, сторонніх домішок, температури. Зменшення величини виходу флуоресценції під впливом цих факторів отримало назву гасіння флуоресценції.

Спектри поглинання, збудження і випромінювання тісно пов'язані між собою і підпорядковуються ряду важливих правил і законів: Правило Стокса, Закон Стокса-Ломмеля, Правило дзеркальної симетрії В. Л. Левшина.

Атомно-абсорбційний метод дослідження (ААМД) представляє швидкий, доступний, недорогий та ефективний метод, якій характеризується достатньою специфічністю та чутливістю.

ААМД – високочутливий метод кількісного визначення понад 60 металів та деяких неметалів. Резонансні лінії неметалів зазвичай лежать в області спектру нижче 200 нм, що обмежує застосування звичайних спектрофотометрів з полум'яними атомізаторами для їх визначення. У той самий час існують методи непрямого визначення неметалів за величиною поглинання молекулярних смуг.

Для багатьох елементів межі виявлення у полум'яному варіанті методу лежать в інтервалі 1-30 мкг/мл. Відповідні значення під час використання електротермічних атомізаторів становлять від 0,00005 до 0,01 мкг/мл тому, що об'єм проби в електротермічному варіанті

становить лише 10-200 мкл. Абсолютні значення меж виявлення у своїй становлять 10^{-1} – 10^{-14} г.

Важливою перевагою методу є висока вибірковість, оскільки кількість ліній у спектрі невелика і практично відсутнє накладання аналітичних ліній. Метод експресний, добре відтворюваний – похибка результатів не перевищує 1-4 %.

ААМД відноситься до методів атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) та базується на вимірюванні поглинання резонансного випромінювання вільними атомами, що знаходяться у газовій фазі. У процесі абсорбції атом переходить з основного енергетичного рівня на більш високий внаслідок опромінювання атома світлом з певною частотою (фотонного збудження), що задовольняє умові: $E^* - E_0 = h\nu$. При цьому інтенсивність збудливого світла цієї частоти зменшується.

В атомно-абсорбційній спектроскопії діє закон Бугера-Ламберта-Бера: $A = \lg(I_0/I) = k \cdot l \cdot C$, де A – величина, що характеризує поглинання світла (оптична густина, абсорбція); I_0 – інтенсивність падаючого світла; I – інтенсивність світла, що проходить; k – коефіцієнт поглинання; l – товщина світлопоглинаючого шару; C – концентрація обумовленого елемента.

Згідно з наведеним законом мірою концентрації елемента є оптична густина. З формули видно, що залежність між світлопоглинанням та концентрацією лінійна.

З другого боку, коефіцієнт поглинання k пропорційний ймовірності конкретного переходу. Зазвичай найвищі значення k відповідають переходу електрона з основного на найближчий до нього рівень (так звана резонансна лінія). Наприклад, для натрію це перехід $3s \rightarrow 3p$ (589 нм); наступний перехід – $3s \rightarrow 3p$ (330 нм) – має вже у 100 разів меншу ймовірність, тому межа виявлення натрію атомно-абсорбційним методом по лінії 330 нм у 100 разів вища (гірша), ніж по лінії 589 нм. Якщо концентрацію виразити в г-атомах/л, то майже для всіх елементів атомно-абсорбційної спектроскопії $k = 10^7$ - 10^9 . Порівняння з фотометричним методом, де

максимальне значення молярного коефіцієнта поглинання 10^5 , показує, що чутливість атомно-абсорбційного методу значно вище.

Для вимірювання величини атомного поглинання A необхідно дотримання двох умов, сформульованих Уолшем:

1) $\lambda_{\text{max.исп.}} = \lambda_{\text{max.погл.}}$, тобто, довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних пар, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності світла.

2) напівширина лінії поглинання атомного пару має бути $\sim$ у 2 рази більше півширини лінії випромінювання джерела, тобто для цих величин має виконуватись співвідношення:

$$\alpha = \Delta\nu_{1/2 \text{ исп.}} / \Delta\nu_{1/2 \text{ погл.}} \leq 1$$

Якщо перша умова не виконується, атомна абсорбція взагалі не відбувається. Якщо не виконується друга умова Уолша, то атомами поглинається лише мала частина випромінювання джерела (через те, що контур емісійної лінії ширший за контур лінії поглинання). Це призводить до різкого погіршення чутливості атомно-абсорбційного визначення. Півширина атомної лінії поглинання становить менше 0,01 нм. Отже, півширина відповідної смуги випромінювання має бути менше 0,005 нм.

Джерелом первинного випромінювання є лампа з порожнім катодом (ЛПК), яка випромінює інтенсивні вузькі лінії елемента, що входить до складу катода.

Джерелом вільних атомів зазвичай є атомізатори двох типів – полум'я та електротермічний атомізатор (піч). Роль атомізатора у тому, щоб перевести пробу у вільні атоми, переважно в основному стані. Найпростішим способом переведення розчиненої проби в атомарний стан є використання полум'я. Альтернативою розпилення водного аерозолі в полум'яній ААС є введення летких речовин, наприклад, гідридів. Генерацію гідридів найбільш широко використовують у таких елементів як As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se і Sn.

Полум'я ацетилен-повітря зазвичай використовують для визначення елементів, оксиди яких у полум'ї нестабільні, таких як Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr та інші. Для важко атомізованих або важко летючих елементів – Be, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, рідкісноземельні

елементи – необхідне застосування суміші ацетилен-закис азоту, що дає температуру до 3100 К. Альтернативою полум'я служить електротермічний атомізатор (ЕТА). Він являє собою графітову трубку, що нагрівається електричним струмом. Часто такі пристрої називають графітовими кюветами (Львів, 1958, Массман, 1970). Шляхом програмованого підвищення температури до 105-110 °С розчин проби спочатку висушують у захисній атмосфері інертного газу (наприклад, аргону). Потім пробу озолують, піднімаючи температуру до 500-700 °С. У процесі озоління видаляються леткі компоненти матриці – сполуки ртуті, органічні речовини, деякі галогеніди. При цьому також протікає ряд реакцій розкладання – дегідратація кристалогідратів і гідроксидів, розкладання нітратів. Крім того, багато компонентів проби під дією графіту відновлюються: сульфати до сульфідів, деякі іони металів – до вільних металів. При цьому можуть утворитися і небажані побічні продукти: термічно стійкі карбіди або важколеткі оксиди, наприклад, бору або фосфору. Потім температуру підвищують до 2000-3000 К. При цьому відбуваються процеси дисоціації, відновлення та іонізації, аналогічні описаним раніше для полум'яних атомізаторів.

До недоліків методу ААМД можна віднести труднощі здійснення багатоелементного аналізу, оскільки кожному елементу потрібне своє джерело випромінювання. Діапазон обумовлених концентрацій ширше, ніж у інших методах атомної спектроскопії. Метод переважно придатний для аналізу розчинів. Труднощі можуть виникнути і при визначенні даним методом з електротермічною атомізацією дуже малих кількостей елементів у матрицях багатокомпонентного складу. У подібних випадках для отримання правильних результатів необхідне поєднання ААМА з хімічними методами пробопідготовки, наприклад, відділення компонента, що визначається від матриці за допомогою іонообмінної хроматографії.

Приклади тестових завдань для самостійної роботи

1. Фотоелектроколориметричний метод аналізу дозволяє визначити концентрацію:

- А.*Забарвленого розчину Б. Каламутного розчину
- В. Оптично-активної речовини Г. Безбарвного розчину
- Д. Будь-якого розчину

2. Закон Бугера-Ламберта-Бера лежить в основі молекулярного абсорбційного аналізу. Згідно з цим законом оптична густина розчину:

- А.*Прямо пропорційна товщині шару і концентрації речовини
- Б. Прямо пропорційна товщині шару і показнику поглинання
- В. Обернено пропорційна товщині шару і концентрації речовини
- Г. Прямо пропорційна концентрації, обернено пропорційна товщині шару
- Д. Прямо пропорційна концентрації і обернено пропорційна показнику поглинання

3. До аналізу поступив розчин калію дихромату. Який із фізико-хімічних методів аналізу використав хімік для визначення його концентрації:

- А.*Спектрофотометричний Б. Флуориметричний
- В. Поляриметричний Г. Кулонометричний
- Д. Кондуктометричне титрування

4. При дії диметилглюксиму на розчин, що містить катіони VI аналітичної групи (кисотно-основна класифікація) спостерігали малинове забарвлення осаду. Який катіон обумовив цей аналітичний ефект? В якому фізико-хімічному методі можливо використання цієї аналітичної форми для визначення обраного катіону

- А.*Катіон нікелю (II) Б. Катіон меркурію (II) В. Катіон купруму (II)
- Г. Катіон кадмію (II) Д. Катіон кобальту (II)

5. Кількісне визначення фотометричним методом солей купруму проводять за градувальним графіком, який будують у координатах:

А.*Оптична густина – концентрація

Б. Оптична густина – температура

В. Оптична густина – товщина шару рідини

Г. Інтенсивність світлопоглинання – довжина хвилі

Д. Оптична густина – довжина хвилі

6. Зазначте реагент для виявлення і фотометричного визначення катіонів Fe(II) та Fe(III):

А.*Сульфосаліцилова кислота **Б.** Оксалатна кислота

В. Амінобензойна кислота **Г.** Фенілоцтова кислота

Д. Хлороцтова кислота

7. До досліджуваного розчину додали розчин амонію тіоціанату. Розчин забарвився в червоний колір. На присутність якого катіону вказує цей аналітичний ефект? В якому фізико-хімічному методі можливо використання цієї аналітичної форми для визначення обраного катіону

А.*Феруму(III) **Б.** Меркурію(II) **В.** Аргентуму

Г. Меркурію(I) **Д.** Плюмбуму(II)

8. На аналіз надійшов розчин калію дихромату. Для його кількісного визначення був використаний один із фізико-хімічних методів аналізу:

А.*Спектрофотометричний **Б.** Флуориметричний

В. Поляриметричний **Г.** Кулонометричний

Д. Турбідиметричний

9. Одним із поширених інструментальних методів аналізу є фотометрія, яка базується на вимірюванні:

А.*Оптичної густини **Б.** Показника заломлення.

В. Кута обертання **Г.** Довжини хвилі

Д. Інтенсивності флуоресценції

10. Чутливість фотометричної реакції визначається величиною молярного коефіцієнта світлопоглинання, який залежить:

А. *Від природи речовини **Б.** Від концентрації розчину

- В.** Від густини розчину **Г.** Від об'єму поглинаючого шару
Д. Від інтенсивності падаючого світла

11. При фотоколориметричному визначенні масової частки калію дихромату будують градувальний графік у координатах:

- А.** *Оптична густина - концентрація
Б. Показник заломлення - концентрація
В. Інтенсивність флуоресценції – концентрація
Г. Кут обертання площини поляризації – концентрація
Д. Інтенсивність падаючого світла – концентрація

12. Для вибору аналітичної тривалості хвилі на базі експериментальних даних будують графік залежності:

- А.** *Оптичної густини (А) від довжини хвилі (лямбда)
Б. Оптичної густини (А) від концентрації розчину (С)
В. Оптичної густини (А) від температури (t0)
Г. Довжини хвилі (лямбда) від температури (t0)
Д. Довжини хвилі (лямбда) від концентрації (С)

13. Яке фізичне явище перебуває в основі методу фотометрії полум'я?

- А.** *Випромінювання (емісія) світла
Б. Поглинання світла **В.** Порушення атомів
Г. Випромінювання атомів **Д.** Коливання груп атомів

14. Вкажіть, який із нижчеперелічених виразів характеризує зв'язок між коефіцієнтом пропускання (Т, %) та оптичною густиною (А):

- А.** $A = 2 - \ln T$ **Б.** * $A = 2 - \lg T$ **В.** $A = - \lg T$
Г. $\lg T = A + 2$ **Д.** $\ln T = A + 2$

15. Який пристрій у фотоелектроколориметрі служить для монохроматизації світлового потоку?

- А.** Синхронізатор **Б.** *Світлофільтри **В.** Дифракційна решітка
Г. Діафрагма **Д.** Фотодетектор

16. Вкажіть фізичне явище, на якому ґрунтується робота фотоелектроколориметра:

- А.** Заломлення променя світла **Б.** Повне внутрішнє відображення

В. Рефракція світла Г. Дисперсія світла Д. Поглинання світла

17. Яка величина є аналітичним сигналом у методі фотометрії полум'я?

А. Температура полум'я Б. *Інтенсивність випромінювання

В. Енергія поглинена атомами Г. Довжина хвилі світла

Д. Енергія випромінювання світла

18. Який фактор не впливає на величину максимального зазначення молярного коефіцієнта поглинання?

А. Температура Б. Довжина хвилі світла В. Концентрація розчину

Г. *Природа речовини Д. Інтенсивність випромінювання

19. Який прилад характеризується високим ступенем монохроматизації світла?

А. Полум'яний фотометр Б. Фотоелектроколориметр

В. *Спектрофотометр Г. Рефрактометр Д. Поляриметр

20. У яких одиницях виражається молярний коефіцієнт поглинання, якщо концентрація виражена мкг/см³?

А. *см²/мкг Б. см⁻¹/мкг В. мкг/см² Г. см³/мкг Д. мкг / см⁻¹

21. Оптична система полум'яного фотометра служить для:

А. Визначення кольору полум'я палаючої речовини

Б. Уловлювання випромінюваного в полум'ї світла

В. Відбору з полум'я певної монохроматичної частини

Г. Напрямку виділеного світла на фотометричний прилад

Д. Інтенсивності випромінювання

22. Обчисліть оптичну густину $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ розчину в кюветі з товщиною поглинаючого шару 30 мм; $\epsilon = 250$.

А. 3,0 Б. 1.5 В. *0,03 Г. 0,3 Д. 0,05

23. Вкажіть, у яких випадках зберігається лінійна залежність оптичної густини від концентрації:

А. Склад аналізованого розчину з розведенням змінюється

Б. При розведенні розчину відбувається гідроліз речовини

В. При розведенні розчину відбувається дисоціація речовини, що

визначається, наприклад, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+} + \text{SCN}^-$

Г. Із зміною рН розчину відбувається зсув рівноваги, наприклад:
 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Д. *Склад аналізованого розчину з розведенням не змінюється

24. До фотоелектричних приладів у полум'яній фотометрії відносяться:

А. Фотопомножувачі Б. Фотопластинки В. Фотоосередки

Г. Фотоелементи Д. Джерело випромінювання

25.1. Яка залежність описує спектральну характеристику розчину?

А. $A = f(l)$ Б. $A = f(\lambda)$ В. $*A = (\epsilon)$ Г. $A = f(c)$ Д. $A = f(\beta)$

26. Вкажіть групу методів, до якої належить метод фотометрії полум'я:

А. Атомно-емісійна спектроскопія

Б. Молекулярно-емісійна спектроскопія

В. Атомно-абсорбційна спектроскопія

Г. Атомно-флуоресцентна спектроскопія

Д. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія

27. Вкажіть діапазон довжин хвиль (нм), у якому застосуємо метод фотоелектроколориметрії:

А. 200-400 Б. 400-2500 В. 400-750 Г. 200-750 Д. 250-600

28. До кількісних методів, пов'язаних з поглинанням світла, належать:

А. Фотометрія Б. Нефелометрія В. Колориметрія

Г. Кулонометрія Д. Турбідиметрія

29. Які властивості атомів лежать в основі атомних спектральних методів?

А. Випромінювати світло Б. Заломлювати світло

В. Поглинати світло Г. Заломлювати та поглинати світло

Д. Випромінювати та поглинати світло

30. Встановіть відповідність між класифікацією та приладом

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1. За способом монохроматизації | А. Спектрофотометр |
| | Б. Двопроменеві |
| 2. За способом вимірювання | В. Реєструючі |
| | Г. Фотоелектрокалориметр |
| 3. За способом реєстрації | Д. Однопроменеві |
| | Е. Вимірювальні |

Відповідь	1	2	3
	А,Г	Б,Д	В,Е

31. Встановіть відповідність між видом аналізу та методом, який використовується:

- | | |
|---|-----------------------|
| Вид аналізу | Метод аналізу |
| 1. Напівкількісний спектральний аналіз | А. Метод фотометрії |
| 2. Кількісний спектральний аналіз | Б. Метод порівняння |
| 3. Молекулярний спектральний аналіз | В. Метод 3-х еталонів |
| 4. Кількісні методи аналізу, пов'язані з поглинанням світла | Г. Метод колориметрії |

Відповідь:	1	2	3	4
	Г	В	Б	А

32. Встановити відповідність між даними, наведеними в стовпцях:

- | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|---|---|---|
| Лампа з ниткою розжарювання | А. Вибір активного випромінювання | | | |
| Монохроматор | Б. Спосіб випромінювання | | | |
| Фотоелемент | В. Джерело світла | | | |
| Система лінз | Г. Створення паралельного променю | | | |
| Відповідь: | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | В | А | Б | Г |

33. Встановіть відповідність між стадіями реєстрації аналітичного сигналу та їх назвами:

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1. Перша стадія | а) Концентрування |
| 2. Друга стадія | б) Розшифрування даних |

3. Третя стадія в) Підготовка електродів

4. Четверта стадія г) Реєстрація струму

Відповідь: 1 2 3 4
 а в г б

34. Закінчіть формулювання: спектральна характеристика розчину необхідна для ...

А. ...розрахунку молярного коефіцієнта світлопоглинання

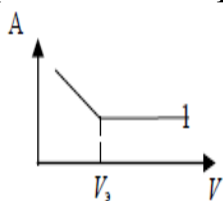
Б. ...знаходження концентрації розчину

В. ...вибору світлофільтра

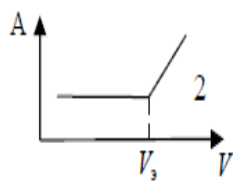
Г. ... вибору кювети

Д. ...вибору детектора

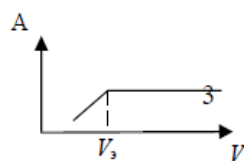
35. Як виглядає крива спектрофотометричного титрування, якщо світлопоглинання здійснюється продуктом реакції (досліджувана речовина та реагент не поглинають світло)?



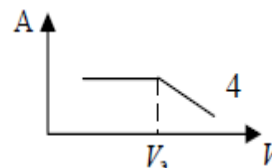
А



Б



В



Г

36. Встановіть відповідність між групою фотометричних реактивів та реактивом:

1. Фотометричний реактив із кисневим А. 2,2-Дипіриділ донорним атомом

2. Фотометричний реактив із азотним Б. Дитизон донорним атомом

3. Фотометричний реактив з азотним та В. Алізарин сірчанним донорним атомом

4. Фотометричний реактив з кисневим та Г. Диметилгліоксим азотним донорним атомом

Відповідь 1 2 3 4
 В А Б Г

37. Встановіть відповідність між групою фотометричних реактивів та

реактивом:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Фотометричний реактив із кисневим донорним атомом | А. 1,10-Фенантролін |
| 2. Фотометричний реактив із азотним донорним атомом | Б. Піриділазорезорцин |
| 3. Фотометричний реактив з сірчанним донорним атомом | В. Тірон |
| 4. Фотометричний реактив з кисневим та азотним донорним атомом | Г. Хіноксалін-2,3-дітіол |

Відповідь	1	2	3	4
	Б	А	Г	В

Приклади багатоваріантних завдань для самостійної роботи

Багатоваріантні завдання для студентів до курсу, що вивчається, розроблені відповідно до робочої навчальної програми дисципліни, які відповідають наступним критеріям:

- Узгодження завдань з матеріалом, що вивчається;
- Відповідність складності завдань із інтелектуальними здібностями студентів;
- Доступність завдань (розуміння студентами для вирішення) досягнуто у процесі вивчення відповідних тем курсу;
- Зацікавленість у досліджуваному матеріалі.

1. Визначити невідому (х) використовуючи рівняння Бугера-Ламберта-Бера і дані наведені в таблиці.

№№ п/п	А	$C \cdot 10^4$, моль/л	l , см	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	№№ п/п	А	$C \cdot 10^4$, моль/л	l , см	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	х	0,01М	1	3,15	11	х	0,06М	3	3,45
2	0,34	х	2	2,89	12	0,48	х	2	0,96
3	0,3	0,05М	х	3	13	х	0,15М	0,5	5,1
4	0,5	0,32М	0,5	х	14	0,19	0,08М	х	2,39
5	0,12	0,03М	х	1,91	15	0,27	0,63М	1	х
6	0,45	х	1	2,34	16	0,3	х	1	4,35
7	х	0,7М	1	0,8	17	х	0,05	2	2,1
8	0,33	х	2	3,67	18	0,65	0,23	х	1,41
9	0,51	0,36М	х	1,42	19	0,43	0,8	0,5	х
10	0,32	0,25М	1	х	20	х	0,09	1	5,15

2. У **6** колб ємністю V_K мл було внесено v мл робочого розчину **X** з концентрацією C моль/л. При фотометруванні з товщиною шару l були отримані дані, представлені в таблиці. Визначити масу речовини **X** у задачі з V_X .

В а р.	X	V_K	C, M	$L, см$	Дані для побудови градуйованого графіку							A_x
												V_x
1.	Fe^{2+}	25	0,01	1	A	0,08	0,14	0,21	0,27	0,35	0,42	0,32
					$V, мл$	1	2	3	4	5	6	4,5
2.	Fe^{3+}	50	0,1	2	A	0,05	0,09	0,13	0,23	0,29	0,36	0,19
					$V, мл$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,35
3.	Co^{2+}	50	0,5	2	A	0,11	0,17	0,25	0,31	0,45	0,48	0,39
					$V, мл$	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	1,8
4.	Cu^{2+}	25	1	1	A	0,09	0,12	0,18	0,22	0,28	0,36	0,32
					$V, мл$	0,1	0,5	1	1,5	2	3	2,2
5.	Al^{3+}	25	0,05	1	A	0,12	0,17	0,23	0,33	0,39	0,45	0,15
					$V, мл$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	0,8
6.	Cr^{3+}	50	0,06	1	A	0,14	0,27	0,34	0,43	0,51	0,58	0,45
					$V, мл$	1	1,5	2	2,5	3	3,5	2,8
7.	Zn^{2+}	100	0,8	2	A	0,11	0,16	0,21	0,28	0,37	0,44	0,25
					$V, мл$	2	4	6	8	10	12	7
8.	Ni^{2+}	25	1	2	A	0,1	0,15	0,22	0,29	0,38	0,46	0,24
					$V, мл$	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	1
9.	Mn^{2+}	50	0,1	1	A	0,09	0,16	0,21	0,25	0,31	0,39	0,18
					$V, мл$	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	0,5

3. Розрахувати молярну концентрацію Тирозину в розчині, якщо відомо, що оптична густина такого розчину, яка виміряна при $\lambda_{\text{макс}} = 275$ нм у кюветі товщиною $l = 10$ мм становить A , а молярний коефіцієнт поглинання (л / моль · см⁻¹) = ϵ .

Варіант	A	ϵ	Варіант	A	ϵ
1.	0,134	13400	2.	0,131	10350
3.	0,125	12500	4.	0,102	11590
5.	0,113	10700	6.	0,108	11800
7.	0,109	14800	8.	0,127	12650

9.	0,970	9870	10.	0,880	9980
11.	0,125	13900	12.	0,129	13690
13.	0,117	12700	14.	0,128	12770
15.	0,134	14560	16.	0,980	9880
17.	0,142	15140	18.	0,139	13770
19.	0,128	14580	20.	0,139	14980

Приклади рішення задач

Приклад 1. У скільки разів зменшиться інтенсивність світла при проходженні його через $5 \cdot 10^{-4}$ М розчин речовини у кюветі товщиною 10 мм, якщо молярний коефіцієнт поглинання речовини дорівнює $2 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$?

Рішення. Відповідно до закону БЛБ $A = \lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l = 2 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 1$, отже $I_0/I = 10$, тобто. співвідношення $I_0/I = 10/1$, а інтенсивність світла зменшиться удесятеро.

Приклад 2. При фотометруванні стандартного розчину речовини ($M = 289$ г/моль) з концентрацією $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л отримана величина оптичної густини 0,392 при товщині шару розчину 2 см. Розрахувати величини молярного та масового коефіцієнтів поглинання речовини та визначити концентрацію цієї речовини в аналізованому розчині, оптична густина якого дорівнює 0,568.

Рішення. Виходячи з основного закону світлопоглинання $\varepsilon = A_{\text{ст}}/(C_{\text{ст}} \cdot l) = 0,392/(2 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 980$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$. Тоді $a = \varepsilon / M = 980/289 = 3,39$ г $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$. Розрахувати концентрацію речовини в аналізованому розчині можна безпосередньо за законом БЛБ $C_x = A_x/(\varepsilon \cdot l) = 0,568/(980 \cdot 2) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, або методом стандартного розчину (стандарту) $C_x = C_{\text{ст}} \cdot A_x/A_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,568/0,392 = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Приклад 3. ГДК для Cd в природній воді складає 0,01 мг/л. Для визначення кадмію в стічних водах 20 мл води розбавили до 100 мл. З 25 мл отриманого розчину провели екстракцію 5 мл розчину дитизону у чотирьоххлористому вуглеці. ($\varepsilon_{520} = 8,8 \cdot 10^4$ л/(см·моль)). Оптична густина отриманого екстракту в кюветі 2 см дорівнює 0,10. Чи можна спускати стічну воду в природне водоймище?

Рішення. З формули закону Бера розраховуємо концентрацію кадмію в екстракті: $C(\text{Cd}) = A/\epsilon x l = 0,1/8,8 \cdot 10^4 \cdot 2 = 5,68 \cdot 10^{-7}$ (моль/л) або $C(\text{Cd}) = 5,68 \cdot 10^{-7} \cdot 112,41$ (молярна маса кадмію) = $6,39 \cdot 10^{-5}$ (г/л) або $6,39 \cdot 10^{-5}$ (мг/мл). Тобто в 5 мл екстракту вміст кадмію буде $6,39 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 3,20 \cdot 10^{-4}$ (мг). Така ж кількість в 25 мл водного розчину, якої було взято для екстракції. В 100 розчину після розведення, а також у 20 мл розчину стічної води, якої взято для аналізу вміст кадмію наступний: $3,20 \cdot 10^{-4} \cdot 100/25 = 1,28 \cdot 10^{-3}$ (мг). Якщо перерахувати на 1 л стічної води отримаємо 0,064 мг/л, що значно вище ніж ГДК (гранично допустима концентрація) кадмію в воді. **Тому не можна випускати таку не очищену стічну воду в природне водоймище!**

2.2. Електрохімічні методи дослідження (електрогравіметрія, кулонометрія, вольтамперометрія, потенціометрія, кондуктометрія та високочастотне титрування)

Методичні рекомендації

Електрохімічні методи дослідження (ЕХМД) засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі. Електродний процес – гетерогенна реакція, що полягає в переносі зарядженої частинки (іона, електрона) через границю розподілу двох дотичних фаз, які проводять електричний струм. У результаті на поверхні електрода виникає різниця потенціалів.

В електрохімічному аналізі аналітичним сигналом є електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначуваного компонента.

В аналітичній практиці ЕХМД найчастіше за способом виконання поділяють на:

- прямі (іонометрія, полярографія, вольтамперометрія, пряма кулонометрія та кондуктометрія);
- непрямі (методи титрування з електрохімічною індикацією моменту стехіометричності, наприклад, потенціометричне,

кулонометричне, амперметричне, високочастотне та кондуктометричне титрування тощо).

У порівнянні із класичними методами використання ФХМД дозволяє вирішити цілий комплекс нових завдань, викликаних потребами сучасної науки, техніки та виробництва: зниження межі виявлення, підвищення правильності аналітичних визначень, збільшення швидкості проведення аналізу (експресність), підвищення вибіркової (селективної) аналізу, створення локальних дистанційних методів.

За допомогою ЕХМД виконується більшість масових хімічних досліджень у хімічній та металургійній промисловості, електроніці, у сільському господарстві, біології, медицині, у службі контролю забруднення навколишнього середовища, при розвідці корисних копалин.

У електрогравіметричному методі дослідження (ЕГМД) аналізовану речовину кількісно виділяють з розчину за допомогою електролізу (хімічного розкладання речовини під дією електричного струму) і по масі металу або його оксиду, яка виділяється на індиферентному електроді, розраховують вміст визначуваного елементу в пробі. Таким чином, його можна розглядати як один з видів гравіметрії, в якому роль осаджувача виконують електрони! Зверніть увагу, що електролітично одержані осадки металів або їх оксидів, є осаджуваною і ваговою (гравіметричною) формами. Найважливішими вимогами до осаджуваної форми є практична нерозчинність і чистота. У електрогравіметрії ці вимоги виконуються ідеально тому, що більшість металів і їх оксиди нерозчинні в воді, а при їх електролітичному осадженні практично не відбувається співосадження, що можна регулювати вибором умов електролізу. Осади при цьому легко промиваються і зважуються.

Метод характеризується високою точністю: погрішність визначення становить 0,1-0,2 %. Перевагами є також можливість проведення аналізу без попереднього поділу і порівняно проста апаратура. Обмеження: 1) можливість застосування до відносно

невеликого числа елементів, 2) придатні для аналізу порівняно великих вмістів, 3) тривалість виконання аналізу.

Перспективними напрямками розвитку ЕГМД є:

- 1) пошук умов для визначення елементів у складних сумішах без поділу;
- 2) вдосконалення методів внутрішнього електролізу;
- 3) розширення можливостей практичного застосування до різних об'єктів.

Кулонометричний метод дослідження заснований на тому, що випробуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи при цьому кількість електрики (Q), яка витрачається за законами Фарадея на електрохімічне окислення або відновлення речовини, що визначається. Об'єднаний закон Фарадея математично записується у вигляді рівняння: $m = Q \cdot M / (n \cdot F)$.

Це рівняння окрім аналітичних цілей (обчислення маси речовини), може бути використане для визначення Q , M або n .

Найважливішою характеристикою процесу електролізу є вихід за струмом або ефективність струму генерації (**ЕСГ**) – відношення кількості електрики, реально витраченої на одержання даної речовини в процесі електролізу до теоретичної кількості електрики, яку розраховано на основі закону Фарадея: $\text{ЕСГ} = Q_{\text{практ.}} / Q_{\text{теор.}}$.

Розрізняють прямий кулонометричний метод аналізу і непрямий, який більш відомий як кулонометричне титрування. Для проведення будь-якого з методів обов'язково виконання наступних вимог:

1. Електроперетворення аналізованої речовини має протікати практично з 100 %-вою ЕСГ;
2. Наявність надійного способу для визначення моменту завершення процесу;
3. Точне визначення Q (кількість електрики), що пройшла через електролізер до моменту завершення контрольованої реакції.

Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю (10^{-6} моль/л) і точністю (0,1 ... 0,05 %), перевершуючи в цьому відношенні багато інших методів. Він не вимагає попереднього

приготування, стандартизації та зберігання стандартних розчинів. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизовано.

Кулонометрія не вимагає градування вимірювальних приладів, а також побудови градуйованих графіків і в цьому сенсі її можна вважати абсолютним методом.

Для визначення кількості електрики використовують **кулонометри** різного типу. Це прилади робота яких заснована на вимірі кількості продуктів електрохімічної реакції або на безпосередньому інтегруванні величини струму. Кулонометри включаються в ланцюг послідовно з експериментальною електрохімічною коміркою, що містить визначені компоненти. У будь-якій частині електричного циклу струм однаковий, отже, через всі частини в одиницю часу протікає одна і та ж кількість електрики.

Розділ електроаналітичної хімії, в якому вивчаються вольтамперні або поляризаційні криві, називають вольтамперометрією. Вольтамперометрію, пов'язану з використанням ртутного електрода, що капає, стали називати полярографією.

Аналітичне застосування полярографії пов'язано з прямою залежністю між дифузійним струмом і концентрацією деполаризатора в об'ємі розчину (Поцікавтеся, хто з вчених є винохідцем цього методу та отримав Нобелівську премію). Для полярографії важливо, щоб деполаризатор переносився до поверхні ртутної краплі виключно за рахунок дифузії, тому що тільки вона є єдиним процесом, що піддається прямій математичній інтерпретації.

Зв'язок дифузійного струму з концентрацією описується рівнянням Ільковича: $I_{\text{тр}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$.

Якісною характеристикою в полярографії є величина потенціалу напівхвилі ($E_{1/2}$) – це те значення потенціалу, при якому відбувається зростання сили струму до половини граничного значення. Його розрахунок можливий за допомогою рівняння Гейровського-Ільковича: $E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{I}{I_{\text{зр}} - I}$. Потенціал напівхвилі не

залежить від концентрації деполаризатора, а залежить від його

природи, від концентрації і природи фонового електроліту, природи розчинника, рН середовища, побічних реакцій з утворенням комплексів, осадів та ін.

Для кількісного аналізу використовують всі відомі способи, головним з яких є метод градуйованого графіку, а також методи стандартних розчинів і метод добавок.

Амперометричний метод аналізу (АМТ, амперометрія) – це титриметричний метод, в якому використовується зміна величини граничного дифузійного струму в процесі титрування в результаті протікання хімічної реакції, при якій концентрація деполяризатора зменшується або збільшується.

Використання реакцій осадження, комплексоутворення і окислення-відновлення дозволяє підбирати умови АМТ для більшості елементів ПС. Значно розширилися його можливості у зв'язку з застосуванням органічних реагентів за рахунок збільшення селективності і чутливості визначень. Багато органічних реагентів здатні до електрохімічних перетворень на електродах, що ще більше підвищує їх цінність, тому що дозволяє проводити амперометричне титрування за струмом титранту.

Для амперометричного титрування характерна експресність, його можна проводити в розведених до 10^{-5} моль/л і менше розчинах, аналізувати мутні і забарвлені розчини.

Потенціометричні методи дослідження, засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі. Електродний процес – гетерогенна реакція, яка полягає в перенесенні зарядженої частинки (іонів, електронів) через кордон розділу двох дотичних електропровідних фаз. В результаті на поверхні електрода виникає різниця потенціалів.

Зверніть увагу на те, що в електрохімії відлік потенціалів прийнято вести або щодо водневого електрода, потенціал якого приймається за нуль, або відносно насиченого каломельного електрода, прийнятого за стандартний. Якщо досліджуваний потенціал більше водневого, він вважається позитивним, якщо менше – негативним.

Як всякий рівноважний процес, електродна реакція з плином часу приходить до рівноваги. З цієї причини електричний струм через границю розділу фаз не протікає і на електроді встановлюється рівноважний потенціал ($E_{\text{рівн.}}$).

Відповідно до рівняння Нернста $E_{\text{рівн.}}$ може змінюватися при зміні активності іонів в досліджуваному розчині:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{м}} \quad \text{або} \quad E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{м}}.$$

Ці рівняння справедливі для електродів I роду, тобто електродів, виготовлених у вигляді спіралі з дроту, або у вигляді пластинки з металів, потенціали яких залежать від активності своїх іонів в розчині (або оборотні щодо своїх іонів в розчині). Наприклад, срібний електрод в розчині, що містить іони Ag^+ , ртутний в розчині з Hg^{2+} , мідний та інші. До електродів I роду також відносять електроди з благородних металів (платини, осмію, іридію, золота та ін.), які оборотні щодо будь-якої ОВ пари іонів:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ох}}}{a_{\text{ред}}}.$$

Потенціали електродів II роду оборотні щодо аніонів, що утворюють з катіонами металу електрода малорозчинний осад, наприклад, електрод зі срібла, опущений в насичений розчин AgCl у присутності Cl^- іонів (хлоридсрібний електрод). Для таких електродів рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \text{ПП}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

До електродів III роду відносяться такі, в яких метал покритий шаром своєї важкорозчинної сполуки з аніоном, який з іншим катіоном утворює також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, наприклад: $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$. Потенціал такого електрода залежить від активності катіонів міді(II) в досліджуваному розчині.

Іоноселективні електроди – це електроди особливого роду, що дозволяють вимірювати активність будь-яких іонів при участі значних концентрацій інших.

Всі електроди діляться також на дві групи: стандартні (електроди порівняння) та індикаторні (вимірювальні електроди).

Рівноважний потенціал індикаторних електродів залежить від складу аналізованого розчину. Рівноважний потенціал стандартних електродів не змінюється, навіть якщо через осередок тече струм: їх потенціал не залежить від складу досліджуваного розчину.

Розрізняють методи прямої потенціометрії і потенціометричне титрування.

Методи прямої потенціометрії засновані на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасників електродної реакції за експериментально вимірюною ЕРС складеного ланцюга. Найбільшого поширення набув метод визначення активності іонів водню або рН розчинів.

При потенціометричному титруванні вивчають залежність між потенціалом електродної комірки (ЕРС) і об'ємом реагенту. Розрізняють такі види потенціометричного титрування як кислотно-основне, комплексонометричне, осаджувальне і окислювально-відновне. Потенціометричні методи успішно застосовуються для вимірювань у мутних і забарвлених розчинах, а також у змішаних і наведених середовищах.

Кондуктометричний метод дослідження заснований на вивченні залежності між електричною провідністю (електропровідність) розчину і концентрацією іонів в цьому розчині. Електропровідність розчину електроліту є результатом дисоціації розчиненої речовини і міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги.

Електропровідність розчину визначається, в основному, числом, швидкістю (рухливістю) мігруючих іонів, кількістю перенесених ними зарядів і залежить від температури та природи розчинника.

Розрізняють питому χ і еквівалентну λ електропровідність розчину. Питома електропровідність ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ чи $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – це електропровідність розчину, що знаходиться між електродами площею кожен 1 см^2 , відстань між якими дорівнює 1 см :

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (z_+ \cdot u_+ + z_- \cdot u_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту; c – концентрація електроліту, моль/см³; F – число Фарадея; u_+, u_-, z_+, z_- – швидкість руху (м/с) і заряд іонів при напруженості електричного поля 1 В/см.

Молярна електропровідність (См·см²·моль⁻¹) – це електропровідність розчину, що містить 1 моль електроліту, виміряна при відстані між електродами 1 см. Питома та молярна електропровідність зв'язані між собою рівнянням: $\lambda = (1000/c) \cdot \chi$.

У міру збільшення концентрації розчиненого електроліту збільшується кількість іонів-переносників заряду, тобто росте питома електропровідність. Однак після досягнення певного максимального значення питома електропровідність починає зменшуватися, оскільки для сильних електролітів підсилюються релаксаційний і електрофоретичний ефекти, а для слабких електролітів зменшується ступінь їхньої дисоціації.

З ростом концентрації еквівалентна електропровідність розчину зменшується і для сильного 1:1 валентного електроліту вона може бути розрахована за рівнянням: $\lambda = \lambda_{\infty} - (A - B \cdot \lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{c}$, де A та B – величини, що залежать від температури, в'язкості розчину і діелектричної проникності розчинника; λ_{∞} – електропровідність нескінченно розведеного розчину, яка визначається рухливістю іонів під час відсутності гальмуючих ефектів.

Метод може бути реалізований у варіанті прямої кондуктометрії, кондуктометричного та хронокондуктометричного, а також високочастотного титрування.

Пряму кондуктометрію використовують для визначення концентрації розчинів порівняно рідко, оскільки реєстрований аналітичний сигнал не вибірковий: електропровідність розчину – величина адитивна, що визначається наявністю всіх іонів в розчині.

Більшого поширення в аналітичній практиці отримав метод кондуктометричного титрування, заснований на використанні хімічної реакції, в результаті якої відбувається помітна зміна електропровідності розчину. При кондуктометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції всіх типів.

Хронокондуктометричне титрування встановлює залежність електропровідності від часу титрування. Цей метод відрізняється від кондуктометричного титрування тим, що замість визначення об'єму титранту, що вступив у реакцію з обумовленою речовиною, вимірюють час титрування в секундах. При цьому попередньо за стандартними зразками визначають “титр секунди”, тобто об'єм титранту, долитого при постійній швидкості витікання до титруемого розчину.

У методі **високочастотного титрування (ВЧТ)** спостерігають за зміною електропровідності, діелектричної або магнітної проникності розчину, які можуть змінюватися під дією змінного струму високої частоти. Складність залежності цих величин від складу розчину затрудняє проведення прямого аналізу і, тому, його частіше застосовують у вигляді високочастотного титрування.

Особливістю методу ВЧТ є те, що електроди, які мають певну форму, не контактують із аналізованим розчином.

Приклади тестових завдань для самостійної роботи з електрогравіметрії та кулонометрії

1. Вкажіть метод, що базується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електроліз певної кількості речовини:

А.*Кулонометрія Б. Амперометрія В. Потенціометрія
Г. Полярографія Д. Кондуктометрія

2. Кулонометрія базується на вимірюванні кількості електрики, що витрачають на електродну реакцію. Вкажіть, який закон лежить в основі кулонометричного визначення речовин:

А.*Фарадея Б. Кулона С. Ньютона Г. Стокса
Д. Бугера-Ламберта-Бера

3. Значення перенапруги залежить від:

А. Густини струму Б. Густини розчину, в який занурений електрод
В. Матеріал електрода Г. Стан поверхні електрода

Д. Концентрація деполяризатора

4. На основі залежності між масою m речовини, що прореагувала при електролізі в електрохімічному осередку, і кількістю електрики, що пройшла через електрохімічний осередок при електролізі тільки цієї речовини, ґрунтується:

- А. Полярографічний аналіз Б. *Кулонометричний аналіз
В. Потенціометричний аналіз Г. Кондуктометричний аналіз
Д. Спектрофотометричне титрування

5. Напруга, при якій починається електроліз, залежить від:

- А. *Природи відновлених іонів Б. Характеру анодного процесу
В. Характеру катодного процесу Г. Природи іонів, що окислилися
Д. Густини струму

6. Якій закон лежить в основі електрогравіметрії та кулонометрії:

- А. Джоуля-Ленця Б. Бугера-Ламберта-Бера
В. Фарадея Г. Архімеда Д. Бойля-Маріотта

7. Електрохімічний еквівалент – це:

- А. Кількість речовини, яку виділяє 1 кулон електрики
Б. Кількість речовини, яка виділяється під час проходження струму в 1 А
В. *Маса речовини, яку виділяє 1 кулон електрики
Г. Маса речовини, яка виділяється за 1 хвилину
Д. Кількість речовини, яка виділяється за 1 хвилину

8. Які з вказаних електрохімічних методів титрування дозволяє виключити стандартизацію титранту:

- А. Потенціометричний Б. *Кулонометричний
В. Амперометричний Г. Кондуктометричний
Д. Електрогравіметрія

9. Вычислить химический и электрохимический эквиваленты Ag в растворе AgNO_3 .

10. Переваги метода внутрішнього електролізу полягають в...

- А. *...повному виділенні металу на електроді
Б. *...можливості проведення точних електрохімічних відокремлень
В. *...простоті апаратури Г. *...високої якості одержаних осадів
Д. ...можливості проведення швидких визначень

11. Під час електролізу розчину мідного купоросу:

- А. *На катоді відновлюється мідь Б. На аноді окислюється мідь
В. На аноді відновлюється кисень Г.*На аноді окислюється вода
Д. На аноді відновлюється вода

12. Розрахувати характеристику капіляра, якщо 100 крапель ртуті важать 990 мг, час утворення 10 крапель становить 45 с.

13. Які з вказаних металів будуть виділятися на катоді з платини, якщо в методі внутрішнього електролізу в якості аноду використовують свинцеву платівку:

- А. Fe Б. *Cu В. Cr Г. *Ag Д. Ca

14. Розрахувати масу $K_4[Fe(CN)_6]$ в аналізованому розчині, якщо за його повного окислення в мідному кулонометрі виділилося 0,0562 г міді. *(0,6463 г).

15. Електроаналітичні визначення у випадку постійної сили струму можливі:

- А. якщо потенціал катода встановлюється на рівні, визначеному стандартним потенціалом та перенапругою нової електродної реакції
Б. якщо різниця стандартних потенціалів 0,3 В
В. у випадку використання триелектродної комірки
Г. у випадку використання відповідної густини струму
Д. у випадку використання діелектродної комірки

16. Розрахувати масу фенолу, якщо на титрування його розчину електрогенованим бромом (продукт реакції – трибромфенол) знадобилося 612 с при силі струму 10 мА. *(0,001 г)

17. Чому дорівнює електрохімічний еквівалент речовини під час електролізу розчину сульфату міді(II):

А. $M(\text{Cu})/F$ Б. $M(\text{CuSO}_4)/F$ В. $M(1/2\text{Cu})/F$ Г. $M(1/2\text{CuSO}_4)/F$
Д. $M(1/2\text{CuSO}_4)$

18. На кулонометричне титрування 10,0 мл розчину тіосульфату натрію йодом, що генерується в кулонометричному осередку з йодиду калію, знадобилося 22 хв при силі струму 300 мА. Розрахувати кількість витраченої електрики та концентрацію розчину тіосульфату натрію. Написати рівняння електрохімічних реакцій та запропонувати спосіб фіксування кінцевої точки титрування. *(396 кул.; 0,4 моль/л).

19. Які з вказаних металів будуть виділятися на катоді з платини, якщо в методі внутрішнього електролізу в якості аноду використовують свинцеву платівку:

А. Fe Б. *Cu В. Cr Г. *Ag Д. Ba

20. Які з вказаних металів будуть виділятися на катоді з платини, якщо в методі внутрішнього електролізу в якості аноду використовують цинкову платівку:

А. Fe Б. Cu В. Cr Г. Au Д. Ca

21. Кулонометричний аналіз заснований на використанні залежності між масою речовини та кількістю електрики, що пройшов через електрохімічний осередок при електролізі тільки цієї речовини. Відповідно до об'єднаного закону Фарадея маса речовини пов'язана з кількістю електрики співвідношенням:

А. $m = QM/(nF)$ Б. $m = Qn/(MF)$ В. $m = QF/(Nm)$ Г. $m = Q/(NmF)$
Д. $m = MIt/(nF)$

Приклади багатоваріантних задач для самостійної роботи

1. При електролізі розчину даної солі металу струмом I (А), маса катода зросла на m (г). Враховуючи, що вихід металу за струмом η (%), розрахуйте, яку кількість електрики і протягом якого часу пропущено. Складіть схему електролізу

Варіант	Формула солі	I, A	m, г	B _i (Me), %
1	2	3	4	5
1.	AuCl ₃	0,3	0,92	85
2.	FeCl ₂	0,9	0,77	61
3.	SnBr ₂	2,0	0,84	62
4.	CuSO ₄	0,79	0,62	82
5.	AgNO ₃	1,94	0,31	91
6.	CdBr ₂	1,19	0,88	38
7.	MnCl ₂	1,12	0,94	39
8.	CoCl ₂	1,5	1,12	45
9.	CrCl ₃	2,11	1,18	18
10.	In(NO ₃) ₃	3,17	0,64	86
11.	SbF ₃	0,99	0,11	71
12.	CdCl ₂	1,77	0,84	65
13.	NiSO ₄	1,1	0,12	62
14.	Co(NO ₃) ₂	0,9	0,2	65
15.	ReCl ₃	1,94	0,91	39
16.	CdI ₂	3,11	1,42	76
1	2	3	4	5
17.	CoSO ₄	4,4	1,39	89
18.	CrBr ₃ ,	3,5	1,44	19
19.	InCl ₃	4,4	1,61	28
20.	MnSO ₄	2,1	0,92	35

2. Встановіть, у якій послідовності можливе відновлення на катоді при електролізі даних іонів, використовуючи значення стандартних електродних потенціалів і перенапруг. Поясніть, коли можливе спільне відновлення металу та водню на катоді. Чим відрізняється послідовність електрохімічних реакцій на аноді від аналогічної послідовності на катоді?

Варіант	Іони
2	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , H ⁺
3	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , H ⁺
4	H ⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Au ³⁺ , Sb ³⁺
5	Re ³⁺ , Pd ²⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Cu ⁺
6	H ⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺ , In ³⁺ , Fe ³⁺
7	H ⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺

8	$\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+, \text{Au}^{3+}, \text{Re}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$
9	$\text{Sn}^{4+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{H}^+, \text{Cr}^{2+}$
10	$\text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{H}^+$
11	$\text{Re}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{H}^+$
12	$\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Re}^{3+}, \text{H}^+$
13	$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$
14	$\text{Pb}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{H}^+$
15	$\text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{H}^+$
16	$\text{Au}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Re}^{3+}, \text{Pd}^{2+}, \text{H}^+$
17	$\text{Nd}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{H}^+$
18	$\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+$
19	$\text{Cr}^{3+}, \text{Mo}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$
20	$\text{Au}^{3+}, \text{Re}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{H}^+, \text{Cd}^{2+}$

3. Наважку сплаву масою $m(\text{г})$ розчинили і через отриманий розчин протягом τ хвилин припускали струм силою $I(\text{А})$, в результаті чого на катоді повністю виділилася мідь. Визначити масову частку (%) міді у сплаві, якщо вихід струму становив B_i %.

Варіант	$m, \text{г}$	$\tau, \text{хв.}$	$I, \text{А}$	$B_i, \%$
1.	0,3578	10	0,10	90
2.	0,2100	12	0,15	95
3.	0,1933	14	0,20	92
4.	0,2645	16	0,25	88
5.	0,3665	18	0,30	85
6.	0,4511	20	0,12	80
7.	0,4211	8	0,17	82
8.	0,3303	11	0,19	98
9.	0,2387	13	0,21	89
10.	0,4121	15	0,23	97
11.	0,2855	17	0,27	81
12.	0,3077	19	0,29	87
13.	0,2799	9	0,11	95
14.	0,3149	8	0,13	92
15.	0,4413	11	0,18	88
16.	0,2898	13	0,22	85
17.	0,3756	15	0,14	88
18.	0,4302	12	0,16	85

19.	0,2495	14	0,24	80
20.	0,2998	16	0,26	82

Приклади тестових завдань з полярографії та амперметричного титрування для самостійної роботи

- В яких координатах будуються криві титрування в амперметричному методі:
 - Потенціал напівхвилі – об'єм титранту
 - Електрорушійна сила – об'єм титранту
 - Сила струму – об'єм титранту
- Як визначають точку стехіометричності в фізико-хімічних методах титрування:
 - Аналітично
 - Графічно
 - За зміною кольору індикатору
- Полярограма є графічним зображенням залежності сили струму від:
 - Різниці потенціалів
 - Потенціалу, накладеного на полярографічну комірку
 - Концентрації
 - Об'єму титранту
- Наявність залишкового струму обумовлена:
 - Відновленням домішок
 - Електростатичними силами
 - Наявністю заряду на ртутній краплині
 - Дифузією іонів
- Характеристика капіляру в рівнянні Ільковича визначена в:
 - мг с^{-1} ;
 - $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$;
 - $\text{мг}^{2/3} \text{с}^{-3/6}$;
 - $\text{мг}^{2/3} \text{с}^{1/6}$
- Що є якісною характеристикою іона в вольтамперметрії:
 - Сила дифузійного струму
 - Потенціал напівхвилі
 - Висота полярографічної хвилі
 - Значення максимального дифузійного струму
- Якою характеристикою для досліджуваної речовини є в полярографії потенціал напівхвилі?
 - Не характеризує речовину, тому що залежить виключно від умов полярографування
 - Якісною
 - Кількісною

8. Яка величина характеризує можливість визначення двох катіонів в полярографії:

- А. Фактор збагачення Б. Ступень вилучення В. Роздільна здатність
Г. Співвідношення концентрацій іонів в водному розчині

9. Дифузійний струм є:

- А. Різницею між граничним та залишковим струмом
Б. Струмом, спричиненим електростатичною взаємодією
В. Різницею між залишковим струмом та струмом зарядження
Г. Різницею між граничним та струмом зарядження

10. Висота хвилі в полярографії залежить від:

- А. Складу електроліту Б. Концентрації відновлюваного іона
В. Характеристики капіляра Г. Концентрації фонового електроліту

11. Метод, який базується на дослідженні явищ, що перебігають на ртутному електроді при постійному струмі, має назву:

- А. Інверсійна вольтамперометрія Б. Класична полярографія
В. Полярографія змінного струму Г. Диференційна полярографія

12. Висока відтворюваність полярографічних кривих спричинена:

- А. Розрядом іонів на поверхні ртутної краплини
Б. Значною перенапругою іонів гідрогену на ртутній краплині
В. Постійним відновленням поверхні краплинного електрода
Г. Електролізом виключно в області негативних потенціалів

13. Зв'язок між дифузійним струмом та концентрацією розчину має вигляд:

- А. $I = kC$ Б. $I = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$
В. $I = 605 n D^{1/2} m^{1/3} t^{1/6} C$ Г. $I = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{4/6} C$

14. Рівняння Ільковича має вигляд:

- А. $i = 605 n D^2 m^{2/3} t^{1/6} C$ Б. $i = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$
В. $i = 605 n D^{1/2} m^{1/3} t^{1/6} C$ Г. $i = Kc$

15. У випадках наявності на полярограмі максимумів другого роду рух поверхні ртуті пов'язаний з:

А. Витіканням краплини ртуті з капіляра

Б. Неоднаковою густиною розподілу негативних зарядів на поверхні краплини

В. Неоднаковою густиною розподілу позитивних зарядів на поверхні краплини

16. Величина дифузійного струму залежить від:

А. Концентрації деполяризатора в об'ємі розчину

Б. Потенціалу електрода **В.** Різниці потенціалів

Г. Концентрації деполяризатора біля поверхні електрода

17. Маса ртуті, що витікає з капіляра за одну секунду, залежить від:

А. Радіуса капіляра **Б.** Довжина капіляра

В. Концентрації розчину **Г.** Висоти стовпа ртуті

18. Поверхнево-активні речовини використовують для пригнічення:

А. Максимумів першого роду **Б.** Максимумів другого роду

В. Максимумів четвертого роду **Г.** Відповіді А і Б правильні

19. Максимуми другого роду можна усунути:

А. Зниженням концентрації фонового електроліту

Б. Підвищенням концентрації фонового електроліту

В. Введенням у розчин ПАР

Г. Регулюванням висоти стовпа ртуті

20. Концентрація речовини в рівнянні Ільковича визначена в:

А. г/л **Б.** моль/л **В.** мг/л **Г.** ммоль/л

21. У якісному, диференційному, кількісному полярографічному аналізі використовують зв'язок між величиною дифузійного електричного струму, що встановлюється в полярографічній комірці після досягнення певного значення прикладеного на мікроелектрод електричного потенціалу і концентрацією визначуваної речовини, що відновлюється або окислюється в аналізованому розчині.

22. У якісному, кількісному, диференційному полярографічному аналізі використовують зв'язок між величиною прикладеного на

мікроелектроді зовнішнього електричного потенціалу, при якому спостерігається відновлення або окислення аналізованої речовини, та її природою.

23. Поляррографічний метод аналізу заснований на електролізі малих кількостей розчиненої речовини в поляррографічній комірці, де катодом служить крапельний срібний, ртутний, каломельний електрод.

24. Поляррографічний метод аналізу дозволяє визначити кількість, концентрацію, природу відомої речовини в розчині, а й встановити, які невідомі речовини містяться в розчині.

25. Поляррографічний метод аналізу є одним з електрохімічних методів; він заснований на процесах, що протікають на по-поверхні робочого електрода.

26. Амперометричне титрування являє собою об'ємний метод аналізу, в якому для індикації кінцевої точки використовується явище дифузійного струму, що спостерігається на мідному, каломельному, ртутному, срібному краплинному або на платиновому електроді, який обертається.

27. При амперометричному титруванні можна додаванням титранту збільшити/знизити концентрацію іонів, що дають електродну реакцію, при цьому знижується/збільшується і величина дифузійного струму.

28. Поляррографія – це:

А. Електрохімічний метод аналізу, заснований на поляризаційних явищах, що виникають при певних умовах в електролізері

Б. Метод, заснований на використанні кривих струм – напруга, отриманих за допомогою мікроелектрода в умовах, коли протікання електродних процесів поблизу нього визначається дифузією

В. Метод, при якому пробу, що аналізують, опромінюється променями, які відбирають електрони з найближчих до ядра орбіталей

Г. Метод визначення компонента шляхом відділення інших складових під дією електричного струму

29. Який прийом дозволяє усунути міграційний струм при амперометричних вимірах?

А. Вибір електродів **Б.** Застосування розбавлених розчинів.

В. Перемішування розчину. **Г.** Введення фонового електроліту

30. Що знаходиться в основі ідентифікації речовин методом вольтамперометрії?

А. Вимір висоти полярографічної хвилі

Б. Вимір сили дифузійного струму

В. Визначення потенціалу півхвилі

Г. Визначення потенціалу, що відповідає граничному струму

31. Яка величина є якісною характеристикою на вольтамперограммі?

А. Потенціал півхвилі **Б.** Висота хвилі

В. Сила дифузійного струму **Г.** Концентрація деполяризатора

32. Вкажіть об'єкти аналізу в методі вольтамперометрії.

А. Електроліти **Б.** Неелектроліти

В. Електроактивні речовини **Г.** Індиферентні речовини

33. Закінчіть визначення: поляризацією електроду називається...

А. ...зміна рівноважного електродного потенціалу при проходженні через електрод змінного електричного струму

Б. ...зміна рівноважного електродного потенціалу при проходженні через електрод постійного електричного струму

В. ...зміна поляризаційного опору електроду

Г. ...зміна рівноважного електродного потенціалу при титруванні

34. Вкажіть координати вольтамперограмми:

А. Сила струму – потенціал **Б.** Потенціал – сила струму

В. Сила струму – потенціал півхвилі

Г. Сила струму – концентрація деполяризатора

35. Максимуми першого роду спостерігаються:

- А. У верхній частині кривої залежності
- Б. В області з найменшою напругою
- В. У відсутності стороннього електроліту (фону)
- Г. При невеликій концентрації фону

36. Який ефект досягається застосуванням фонового електроліту при амперометричних визначеннях?

- А. Зниження міграційного струму
- Б. Зниження дифузійного струму
- В. Підвищення опору розчину
- Г. Підвищення міграційного струму

37. Потенціал півхвилі ($E_{1/2}$) – це:

- А. Момент початку процесу електролізу
- Б. Значення потенціалу, при якому струм зростає до половини граничного значення
- В. Момент досягнення рівноваги в системі
- Г. Константа, за допомогою якої можна встановити якісний склад аналізованого розчину

38. Перевагами полярографічного методу є:

- А. Точність Б. Чутливість В. Можливість аналізу малих об'ємів
- Г. Значна швидкість визначення

39. Метод полярографічного аналізу можна використати для:

- А. Дослідження механізму електродних процесів
- Б. Встановлення швидкості реакції
- В. Встановлення складу і міцності комплексних з'єднань в розчинах
- Г. Встановлення хімічних констант

40. Які електроди використовуються для полярографування в інтервалі від +0,4 В до +0,9 В:

- А. Ртутний Б. Каломельний В. Срібний Г. Платиновий

Приклади рішення задач з полярографії та амперметричного титрування

Приклад 1

Визначити концентрацію заліза(II) в досліджуваному розчині (г/мл), якщо при амперометричному титруванні 10,0 мл цього розчину розчином KMnO_4 з титром по залізу($2+$), якій дорівнює 0,0271 г/мл, отримали наступні результати:

$V(\text{KMnO}_4)$, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
I_d , мкА	22,5	16,0	10,0	3,75	0,5	0,5	0,5

Розв'язання:

За даними амперометричного титрування будується графік в координатах: дифузійний струм окислення Fe^{2+} (I_d) від об'єму KMnO_4 (V/KMnO_4), з якого визначається $V_{\text{т.е.}}$ (KMnO_4) в точці еквівалентності, якій дорівнює $V_{\text{т.е.}} = 0,8$ мл. Розраховується маса Fe^{2+} в розчині по формулі $m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{т.е.}} = 0,0271 \cdot 0,8 = 0,0217$ г. Потім розраховується концентрація заліза(II) в досліджуваному розчині: $T = \frac{m}{V} = \frac{0,0217}{10} = 0,00217$ $\frac{\text{г}}{\text{мл}}$.

Приклад 2

Для визначення вмісту марганцю сталі методом добавок наважку 1,5 г розчинили і довели об'єм до 200 мл. Для зняття полярограми взяли 15,5 мл цього розчину ($h_x = 20,5$ мм). Після добавки 2,5 мл стандартного розчину 0,025 MnSO_4 ($h_{x+\text{доб.}} = 23,8$ мм). Встановити масову частку марганцю в сталі.

Розв'язання:

Розрахуємо концентрацію добавки в моль/л:

$$C_{\text{доб.}} = \frac{V_{\text{ст.}} \cdot C_{\text{ст.}}}{V_x + V_{\text{ст.}}} = \frac{2,5 \cdot 0,025}{15,5 + 2,5} = 3,472 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

Розрахуємо концентрацію добавки в г/л:

$$C_{1\text{доб.}} = C_{\text{доб.}} \cdot M_{\text{Mn}} = 3,472 \cdot 10^{-3} \cdot 55 = 0,1910 \text{ (г/л)}$$

Розрахуємо масу добавки в 2,5 мл (г):

$$m_{\text{доб.}} = C_{1\text{доб.}} \cdot \frac{1000}{2,5} = 4,74 \cdot 10^{-4} \text{ (г);}$$

Нарешті розрахуємо масу марганцю з врахуванням розведення після розчинення наважки зразку в колбі ємністю 200 мл (г):

$$m_x = m_{\text{доб.}} \cdot \frac{h_x}{(h_{x+\text{доб.}} - h)} \cdot \frac{V_k}{V_{\text{ал.}}} = 4,74 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{20,5 \cdot 200}{(23,8 - 20,5) \cdot 15,5} = 0,0383(\text{г})$$

Останній крок для розрахування масової частки марганцю в аналізованому зразку:

$$\omega_{Mn} = \frac{m_x}{m_{\text{нав.}}} \cdot 100 = \frac{0,0383}{1,5} \cdot 100 = 2,55(\%).$$

Приклад 3

Визначити значення граничного дифузійного струму цинку, якщо $C(\text{Zn}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 7,2 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹, $m = 3$ мг/с, $t = 4$ с.

Розв'язання:

Для розрахунку необхідно використати рівняння Ільковича, в якому концентрація цинку повинна бути представлена в ммоль/л. Тому перерахуємо $C(\text{Zn}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л = 3 ммоль/л. Тоді підставляємо усі наявні дані в рівняння Ільковича $I_{\text{диф.}} = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C(\text{Zn}^{2+})$ та отримуємо наступне: $I_{\text{диф.}} = 605 \cdot 2 \cdot (7,2 \cdot 10^{-6})^{1/2} \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 3 = 25,53$ мкА.

Приклад 4

Визначити характеристику капіляру при потенціалі -0,6 В відносно донної ртуті, якщо 100 крапель ртуті важать 990 мг, а час утворення 10 крапель 10 секунд.

Розв'язання:

Характеристика капіляру – це константа К, яка дорівнює добутку маси ртуті (m, мг) яка витікає з капіляру за одну секунду в ступені 2/3 та часу (t, с) утворення одної краплі ртуті в ступені 1/6.

Тобто: $K = m^{2/3} \cdot t^{1/6}$.

За даними задачі розрахуємо $m = (990:100) \cdot (10:45) = 2,2$ (мг·с⁻¹), а також час утворення одної краплі $t = 45:10 = 4,5$ (с). Підставляємо розраховані значення в рівняння для розрахунку характеристики капіляру $K = 2,2^{2/3} \cdot 4,5^{1/6} = 2,18$.

III. Питання для підсумкового контролю (іспит)

1. Походження ЕМВ (атомні та молекулярні спектри випромінювання та поглинання).
2. Поняття: довжина хвилі, частота, хвильове число. Їх зв'язок між собою.
3. Оптична густина розчину та пропускання.
4. Спектр поглинання забарвленої сполуки (напівширина смуги поглинання, λ_{max} , A_{max}).
5. Кількісні закони абсорбційних методів аналізу:
 - а) закон Бугера-Ламберта-Бера (молярний та питомий коефіцієнти світлопоглинання);
 - б) закон адитивності оптичних густин.
6. Інструментальні та хімічні причини відхилень від закону БЛБ.
7. Вимоги до реакцій, реагентів та продуктів реакції, що застосовуються у фотометрії.
8. Зв'язок між забарвленням сполуки та її будовою.
 - а) хромофорні властивості металів (поняття про теорію поля лігандів та комплекси з переносом заряду).
 - б) хромофорні властивості лігандів (поняття про хромофорні та ауксохромні групи, батохромний та гіпсохромний зсуви максимуму в спектрі поглинання забарвлених сполук). Гіперхромний ефект.
9. Основні типи комплексних сполук, що застосовуються для фотометричного визначення металів.
 - а) комплекси з лігандами неорганічної природи;
 - а) комплекси з органічними реагентами:
 - контрастність фотометричної реакції за участю органічного реагенту;
 - вибір оптимальної для фотометричного визначення довжини хвилі.
10. Методи вимірювання інтенсивності забарвлення: візуальні та інструментальні.

11. Способи визначення концентрацій у спектрофотометричному методі аналізу:
 - розрахунок по молярному коефіцієнту поглинання,
 - метод градувального графіка,
 - метод добавок.
12. Прямий та непрямий фотометричний аналіз.
13. Суть кінетичних методів.
14. Індикаторна реакція.
15. Диференційні методи визначення каталізатора: метод тангенсів, метод фіксованого часу, метод фіксованих концентрацій.
16. Визначення компонентів реакції.
17. Походження спектрів випромінювання атомів.
18. Основні типи атомізаторів, що використовуються у атомно-емісійній спектроскопії.
19. Полум'я як джерело збудження спектрів.
20. Перетворення, що відбуваються з розчином зразка в полум'ї.
21. Що є аналітичним сигналом в методі фотометрії полум'я? Як він пов'язаний з концентрацією визначуваної сполуки?
22. Кількісний та якісний аналіз методом фотометрії полум'я.
23. Блок-схема полум'яного фотометра.
24. Переваги та обмеження методу фотометрії полум'я.
25. Суть методу атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС).
26. Що є аналітичним сигналом в атомно-абсорбційній спектроскопії? Як він пов'язаний з концентрацією визначуваної сполуки?
27. Основні вузли блок-схеми атомно-абсорбційного спектрофотометра.
28. Атомізатори полум'яні та електротермічні. Їх переваги та недоліки, порівняння.
29. Джерела опромінення. Їх характеристика
30. Елементи, що визначаються за методом ААС.
31. Класифікація люмінесцентних методів залежно від джерела збудження.
32. Загальна характеристика флуоресцентного методів аналізу.
33. Сутність електрогравіметричного методу аналізу.

34. Переваги, вади та перспективи розвитку.
35. Хімічні процеси під час електролізу на катоді та на анодах.
36. Потенціал розкладення та перенапруга.
37. Внутрішній електроліз.
38. Практичне застосування електролізу.
39. Закони Фарадея, пояснити величини, які входять до формули об'єднаного закону.
40. Ефективність току генерації. Вимоги до методів кулонометрії.
41. Класифікація методів кулонометрії: пряма та непряма кулонометрія.
42. Вольтамперна крива, полулогарифмічна залежність сили дифузійного току від часу електролізу.
43. Газові та кулонометричні кулонометри.
44. Електрогравіметричні кулонометри.
45. Титраційні та колориметричні кулонометри.
46. Кулонометричне титрування при постійній силі струму. Приклади.
47. Сутність та можливості методів вольтамперометрії.
48. Кваліфікація, переваги та недоліки методів вольтамперометрії.
49. Використання в аналітичній практиці методів вольтамперометрії.
50. Сутність та можливості методів полярографії
51. Кваліфікація, переваги та недоліки методів полярографії
52. Використання в аналітичній практиці методів полярографії
53. Електроди в полярографії
54. Сутність дослідження суміші речовин за полярографічним методом
55. Сутність визначення хлороводневої кислоти за методом кулонометричного титрування
56. Що таке потенціал на півхвилі, від яких факторів він є залежним
57. Сутність методу амперометричного титрування
58. Типи кривих амперометричного титрування
59. Сутність методу амперометричного титрування з двома індиферентними електродами
60. Який метод не потребує накладення зовнішньої напруги ?

61. Яка фаза є провідником I роду?
62. Подвійний електричний шар виникає на межі контакту.
63. До якого типу електродів відноситься Хлорсрібний електрод?
64. Які електроди є стандартними?
65. Які електроди використовують для вимірювання рН?
66. Який потенціал виникає в скляному електроді?
67. Який процес забезпечують електродноактивні речовини, які входять до складу мембрани?
68. При якому значенні константи рівноваги окислювально-відновна реакція йде повністю?
69. Що треба брати до уваги, проводячи обчислення за рівнянням Нернста?
70. Чим зумовлено виникнення дифузійного потенціалу?
71. У яких координатах будують криву потенціометричного титрування.
72. Яка фаза є провідником II роду?
73. До якого типу електродів відноситься скляний електрод?
74. Які електроди використовують для потенціометричного титрування в окислювально-відновних реакціях?
75. Від яких факторів залежить величина реального електродного потенціалу?
76. До якого типу електродів відноситься платиновий електрод?
77. До якого типу електродів відноситься каломельний електрод?
78. Який електрод є стандартним?
79. Яка залежність лежить в основі прямої потенціометрії?
80. У чому сутність кондуктометричного методу аналізу?
81. Як змінюється електропровідність у дуже розведених розчинах?
82. Чому дорівнює гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту?
83. Як змінюється ступінь дисоціації електроліту при підвищенні концентрації?
84. Що таке молярна електропровідність розчину електроліту за якою формулою вона визначається?

IV. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕСПЕЧЕННЯ, РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ІНФОРМАЦІЙНІ РЕСУРСИ

Методичне забезпечення

1. Топоров С. В., Хома Р. Є. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина I. Електрохімічні методи аналізу: методичний посібник до курсу лекцій для самостійної роботи студентів хімічного факультету – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова», 2016. – 76 с.
2. Чеботарьов О. М., Топоров С. В. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник до курсу лекцій для самостійної роботи студентів хімічного факультету. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова», 2017. – 84 с.
3. Топоров С. В., Хома Р. Є. Фізико-хімічні методи аналізу: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів IV курсу (денного відділення) та V курсу (заочного відділення) хімічного факультету. – Одеса, 2009. – 31 с.
4. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Рахлицька О. М. Теоретичні основи аналітичної хімії. Розрахунки хімічних рівноваг. *Навчально-методичний посібник*. Видання 2-ге, доповнене. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова», 2019. – 111 с.
5. Кислова О. В., Макєєва І. С. Основи електрохімії : навчальний посібник. – Київ: КНУТД, 2017. – 128 с.
6. Мельничук Д. О., Мельничук С. Д., Войціцький В. М., Грищенко В. А., Калачнюк Л. Г., Хижняк С. В., Цвіліховський В. І. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики : навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів. К.: ЦП «Компринт», 2016. 289 с.
7. Інструкції до приладів, які використовуються для виконання лабораторних робіт.

Рекомендована література

Основна

1. Чмиленко Ф. О., Коробова І. В., Сидорова Л. П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу. – Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2004. – 360 с.
2. Габ А. І., Шахнін Д. Б., Малишев В. В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. – К. : Університет “Україна”, 2018. – 396 с.
3. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
4. Тимошук О. С., Тимошук С. В., Врублевська Т. Я., Пацай І. О. Основи електроаналітичної хімії : навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2018. – 438 с.
5. Юрченко О. І., Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Мельник В. В., Холін Ю. В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 344 с.
6. Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Електрохімічні методи аналізу: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 273 с.
7. Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. – 64 с.
8. Пальчевська Т. А., Строкань А. П., Тарасенко Г. В., Майборода О. І., Куришко Г. Г. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посіб.: – Київ, КНУТД, 2013. – 237 с.
9. Студеняк Я. І., Воронич О. Г., Сухарева О. Ю., Фершал М. В., Базель Я. Р. Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу. – Ужгород, 2014. – 129 с.
10. Шейко С. Г., Міхєєва М. П. Електрохімія: навчальний посібник. – Донецьк: Вид-во «Ноулідж», 2013. – 226 с.
11. Смик Н. І. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – Київ, ВПЦ «Київський університет», 2006. – 82 с.

12. Болотов В. В., Свечнікова О. М., Колісник С. В., Жукова Т. В., Сич Ю. В., Динник К. В., Зареченський М. А., Микитенко О. Є., Гризодуб О. І., Терно І. С. Аналітична хімія: Навчальний посібник для фармацевтичних ВУЗів та факультетів 3-4 рівня акредитації – Харків: Оригінал, 2004. – 480 с.

13. Омелянчик Л. О., Синяєва Н. П., Рачинська О. Л. Електрохімія: навчально-методичний посібник. – Запоріжжя:ЗНУ, 2011. –83 с.

Додаткова

1. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Самостійна робота. / Укл.: С. Д. Белкіна. – Рубіжне: РФ СНУ, 2002. – 23 с.

2. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. – Київ: Київський університет, 2001. – 282 с.

3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

4. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984.

5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. Основні підручники, практикуми та довідники з хімії. URL: <http://chemistry-chemists.com/forum>

2. Національна бібліотека ім. В. І. Вернадського. URL: <http://nbuv.gov.ua>

3. Електронно-бібліотечна система “Лань” <https://e.lanbook.com>

4. Учбові та методичні матеріали факультету хімії та фармації. URL: <http://lib.onu.edu.ua/himicheskij-fakultet/>

5. Основні підручники, практикуми та довідники з хімії. URL: <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html>

Навчальне видання

Топоров Сергій Васильович,

Хома Руслан Євгенійович

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ**

Методичні вказівки
до самостійної роботи для студентів
факультету хімії та фармації спеціальності 102 «Хімія»

В авторській редакції

Підп. до друку 20.11.2022. Формат 60х84/16.
Ум.-друк. арк. 3,53. Тираж 10 пр.
Зам. № 2529.

Видавець і виготовлювач

**Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова**

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua