

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Методичні вказівки до виконання самостійної роботи
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
освітньої програми «Харчові технології»
галузі знань 18 Виробництво та технології
спеціальності 181 Харчові технології
денної та заочної форм навчання

УДК 54(07)

А 46

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій
Луцького НТУ

Директор бібліотеки _____ С.С. Бакуменко

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів та
технологій Луцького НТУ,

протокол № ____ від «__» _____ 2022 року.

Голова вченої ради факультету ММТ _____ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри матеріалознавства Луцького НТУ,
протокол № ____ від «__» _____ 2022 року.

Завідувач кафедри матеріалознавства _____ М.Д. Мельничук

Укладач: _____ І. А. Мороз, кандидат хімічних наук, доцент кафедри
матеріалознавства Луцького НТУ.

Рецензент: _____ О.І. Гулай, доктор педагогічних наук, професор кафедри
матеріалознавства Луцького НТУ

Відповідальний за випуск: _____ М.Д. Мельничук, кандидат технічних
наук, доцент, завідувач кафедри матеріалознавства Луцького НТУ.

А-46

Аналітична хімія [Текст]: методичні вказівки до виконання
самостійної роботи для здобувачів першого (бакалаврського)
рівня вищої освіти освітньої програми «Харчові технології» галузі
знань 18 Виробництво та технології спеціальності 181 Харчові
технології денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз.
– Луцьк: Луцький НТУ, 2022. – 44 с.

Видання містить тематичне планування навчальної дисципліни, її короткий
зміст та рекомендовану літературу. Наведено основні теоретичні положення та
прикладні розв'язування задач. Призначене для студентів спеціальності 181 Харчові
технології денної та заочної форм навчання.

© Мороз І.А., 2022

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Програма навчальної дисципліни	5
2. Таблиця варіантів контрольних завдань	7
3. Рекомендована література	8
4. Завдання розрахункової роботи	
Тема 1. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ (масова частка, молярність).	9
Тема 2. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ (нормальність, титр).	11
Тема 3. РІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРОТОЛІТІВ.	14
Тема 4. РІВНЯННЯ МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРОТОЛІТІВ.	15
Тема 5. РОЗРАХУНОК КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТІ ТА ОСНОВНОСТІ.	16
Тема 6. РОЗРАХУНОК ЙОННОЇ СИЛИ РОЗЧИНУ ТА КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ ЙОНІВ.	17
Тема 7. РОЗРАХУНОК PH РОЗЧИНІВ ВІДОМОГО СКЛАДУ	19
Тема 8. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ	24
Тема 9. РОЗРАХУНКИ В ГРАВІМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ	26
Тема 10. ПОБУДОВА КРИВИХ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ.	30
Тема 11. РОЗРАХУНКИ В РЕФРАКТОМЕТРІЇ	33
Тема 12. РОЗРАХУНКИ В ФОТОМЕТРІЇ	38
Додатки	40

ВСТУП

Аналітична хімія – фундаментальна хімічна наука про методи визначення хімічного складу сполук та їх сумішей. Вона займає провідне місце в системі теоретичної та практичної підготовки фахівця у галузі харчових технологій. Відповідно до її застосування аналітичну хімію поділяють на якісний, кількісний хімічні аналізи та інструментальні методи аналізу. Вивчаючи курс якісного аналізу, студенти повинні оволодіти методами виявлення йонів, елементів та хімічних сполук, які входять до складу досліджуваних речовин та їхніх сумішей. Під час вивчення кількісного аналізу студенти повинні освоїти методи, за допомогою яких можна кількісно визначати хімічні сполуки та їхні суміші.

Методичні вказівки до виконання самостійної роботи з хімії складені для студентів II курсу спеціальності 181 Харчові технології, денної та заочної форми навчання. Темати завдань підібрані відповідно тематичного планування самостійної роботи, наведеного у робочій навчальній програмі з хімії.

Протягом семестру студенти виконують самостійну роботу у позааудиторний час. Студент виконує роботу протягом семестру і захищає у тиждень здачі КПЗ (комплексних індивідуальних завдань). Варіант роботи відповідає порядковому номеру студента у журналі академгрупи.

Роботу виконують в окремому зошиті, кожне нове завдання починаючи з нової сторінки. Нумери та умови завдань переписують у порядку, вказаному в роботі.

Самостійна робота складає окремий заліковий модуль обов'язковий до виконання кожним студентом. Кожне завдання оцінюють від 8 до 10 балів, максимальна оцінка – 100 балів з ваговим коефіцієнтом 10% до загального балу.

Під час укладання цих методичних вказівок автором було використано фахову літературу, а також джерела, перелік яких наведено у розділі «Рекомендована література».

1. ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ.

Змістовний модуль 1. Якісний хімічний аналіз.

Тема 1. Предмет аналітичної хімії. Місце аналітичної хімії серед природничих наук.

Основні етапи розвитку аналітичної хімії. Сучасний стан та тенденції розвитку аналітичної хімії. Хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи аналізу. Макро-, мікро- та ультрамікроаналізи. Аналітичний сигнал. Чутливість як характеристика аналітичного сигналу та межа виявлення. Дробний та систематичний методи аналізу.

Тема 2. Класифікація катіонів, якісні реакції катіонів I-III аналітичних груп.

Класифікація катіонів на аналітичні групи. Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи. Аналіз суміші NH_4^+ , K^+ , Na^+ -іонів. Якісні реакції на катіони II аналітичної групи. Систематичний аналіз суміші Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} -іонів. Якісні реакції на катіони III аналітичної групи. Систематичний хід аналізу суміші Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -іонів. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I III аналітичних груп.

Тема 3. Якісні реакції катіонів IV-VI аналітичних груп.

Якісні реакції катіонів IV аналітичної групи. Систематичний аналіз суміші катіонів IV аналітичної групи. Якісні реакції на катіони V аналітичної групи. Систематичний аналіз суміші Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} -іонів. Якісні реакції на катіони VI аналітичної групи. Систематичний аналіз суміші Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} -іонів. Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV-VI аналітичних груп.

Тема 4. Закономірності протікання хімічних реакцій в гомогенних системах. Реакції кислотно-основної взаємодії.

Розчин як середовище для проведення хімічних реакцій. Теорія Дебая-Гюкеля. Коефіцієнти активності. Концентраційні константи. Загальна і рівноважна концентрації. Умовні константи. Швидкість хімічних реакцій у розчинах. Теорія кислот і основ (Ареніуса-Оствальда, Бренстеда-Лоурі, Льюїса, Усановича). Константи кислотності та основності. Константа автопротолізу води. Водневий показник. Буферні розчини та їх застосування в хімічному аналізі. Буферна ємність. Рівноваги в розчинах солей, що піддаються гідролізу.

Тема 5. Окисно-відновні реакції. Осадження та розчинення малорозчинних сполук.

Загальна характеристика окисно-відновних реакцій. Окисно-відновні потенціали. Рівняння Нернста. Константи рівноваги окисно-відновних реакцій. Вплив різних чинників на швидкість окисно-відновних реакцій. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів. Розрахунок розчинності електроліту і величини його добутку розчинності. Вплив концентрації однойменного іона на розчинність електроліту. Вплив сторонніх електролітів і рН на розчинність осадів. Дробове осадження.

Тема 6. Якісні реакції аніонів I-III аналітичних груп.

Класифікація аніонів на аналітичні групи. Якісні реакції аніонів I аналітичної групи. Якісні реакції аніонів II аналітичної групи. Якісні реакції аніонів III аналітичної групи. Систематичний аналіз суміші аніонів I – III аналітичних груп.

Тема 7. Підготовка проби до аналізу та систематичний аналіз речовини.

Типи проб. Відбір проб повітря, води, ґрунту, сніжних покривів та продуктів харчування. Загальні принципи підготовки проби до аналізу. Методи розділення і концентрування. Схема систематичного аналізу речовини.

Змістовний модуль 2. Кількісний аналіз.

Тема 1. Предмет і завдання кількісного хімічного аналізу. Гравіметричний метод аналізу.

Осади і їхні властивості. Схема утворення осаду. Умови утворення осадів (аморфних і кристалічних). Залежність структури осаду від індивідуальних властивостей і умов осадження. Забруднення осадів. Загальна характеристика гравіметричного методу аналізу. Вимоги до форми осадження і гравіметричної форми. Способи осадження. Розрахунки в гравіметрії, фактор перерахунку.

Тема 2. Хімічні титриметричні методи аналізу.

Основні способи титрування. Стандартизація розчинів титрантів. Розрахунки в хімічному аналізі. Обробка результатів кількісного хімічного аналізу. Загальна характеристика методу кислотно-основного титрування, стандартні розчини. Кислотно-основні індикатори. Методи вибору індикаторів. Криві титрування.

Тема 3. Методи окисно-відновного титрування.

Загальна характеристика методу окисно-відновного титрування, стандартні розчини. Перманганатометрія. Йодометрія. Особливості приготування стандартних розчинів. Редокс- індикатори та їх вибір. Приклади визначень. Загальна характеристика броматометрії, хроматометрії та цериметрії. Способи фіксування точки еквівалентності. Криві титрування.

Тема 4. Комплексонометричні та осаджувальні методи титриметричного аналізу.

Застосування комплексних сполук в аналітичній хімії. Стійкість комплексних сполук, рівноваги в розчинах. Комплексо- та комплексонометричні методи титрування. Способи фіксування точки еквівалентності. Приготування стандартного робочого розчину трилону Б. Криві титрування.

Тема 5. Електрохімічні методи аналізу.

Класифікація електрохімічних методів. Потенціометричні методи аналізу. Складний електрод та потенціометричне визначення рН. Іонометрія та іонселективні електроди. Потенціометричне титрування. Електрогравіметрія. Кондуктометрія. Вольтамперометрія. Кулонометрія. Теоретичні основи методів.

Тема 6. Оптичні методи аналізу.

Класифікація методів. Поглинання, випромінювання та розсіювання світла. Закон Бугера - Ламберта – Бера. Фотометрія. Вибір фотометричної реакції та умов вимірювання оптичної густини. Фотометричні методи кількісного аналізу. Емісійні методи аналізу. Нефелометрія та турбідиметрія.

Тема 7. Методи розділення та концентрування. Хроматографія.

Теоретичні основи хроматографічного аналізу. Класифікація методів. Кількісні та якісні визначення за хроматограмами. Тонкошарова хроматографія. Іонообмінна хроматографія. Рідинно-рідинна розподільна хроматографія. Можливості хроматографії.

2. ТАБЛИЦЯ ВАРІАНТІВ КОНТРОЛЬНИХ ЗАВДАНЬ

№ варіанта	Номери задач, які відносяться до даного завдання
1	2
01	1; 21; 41; 61; 81; 101; 121; 141; 161; 181; 191; 211.
02	2; 22; 42; 62; 82; 102; 122; 142; 162; 182; 192; 212.
03	3; 23; 43; 63; 83; 103; 123; 143; 163; 183; 193; 213.
04	4; 24; 44; 64; 84; 104; 124; 144; 164; 184; 194; 214.
05	5; 25; 45; 65; 85; 105; 125; 145; 165; 185; 195; 215.
06	6; 26; 46; 66; 86; 106; 126; 146; 166; 186; 196; 216.
07	7; 27; 47; 67; 87; 107; 127; 147; 167; 187; 197; 217.
08	8; 28; 48; 68; 88; 108; 128; 148; 168; 188; 198; 218.
09	9; 29; 49; 69; 89; 109; 129; 149; 169; 189; 199; 219.
10	10; 30; 50; 70; 90; 110; 130; 150; 170; 190; 200; 220.
11	11; 31; 51; 71; 91; 111; 131; 151; 171; 181; 201; 211.
12	12; 32; 52; 72; 92; 112; 132; 152; 172; 182; 202; 212.
13	13; 33; 53; 73; 93; 113; 133; 153; 173; 183; 203; 213.
14	14; 34; 54; 74; 94; 114; 134; 154; 174; 184; 204; 214.
15	15; 35; 55; 75; 95; 115; 135; 155; 175; 185; 205; 215.
16	16; 36; 56; 76; 96; 116; 136; 156; 176; 186; 206; 216.
17	17; 37; 57; 77; 97; 117; 137; 157; 177; 187; 207; 217.
18	18; 38; 58; 78; 98; 118; 138; 158; 178; 188; 208; 218.
19	19; 39; 59; 79; 99; 119; 139; 159; 179; 189; 209; 219.
20	20; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180; 190; 210; 220.
21	1; 22; 43; 64; 85; 106; 127; 148; 169; 181; 191; 211.
22	2; 23; 44; 65; 86; 107; 128; 149; 170; 181; 192; 212.
23	3; 24; 45; 66; 87; 108; 129; 150; 171; 182; 193; 213.
24	4; 25; 46; 67; 88; 109; 130; 151; 172; 183; 194; 214.
25	5; 26; 47; 68; 89; 110; 131; 152; 173; 184; 195; 215.
26	6; 27; 48; 69; 90; 111; 132; 153; 174; 185; 196; 216.
27	7; 28; 49; 70; 91; 112; 133; 154; 175; 186; 197; 217.
28	8; 29; 50; 71; 92; 113; 134; 155; 176; 187; 198; 218.
29	9; 30; 51; 72; 93; 114; 135; 156; 177; 188; 199; 219.
30	10; 31; 52; 73; 94; 115; 136; 157; 178; 189; 200; 220.

3. РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. – К.: Вища школа, 2002. – 141 с.
2. Габ А. І., Шахнін Д. Б., Малишев В.В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. – К.: Університет Україна, 2018. – 396 с.
3. Габ А. І., Шахнін Д. Б., Малишев В.В. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Навчальний посібник. – К.: Університет Україна, 2018. – 212 с.
4. Аналітична хімія. Практикум: навч. посіб. для студ. вищих фармац. навч. заклад. і фармац. ф-тів вищих мед. навч. закладів / Т. Д.Рева, В. Л. Сліпчук, Г. М.Зайцева [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. –352 с
5. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996 – 304 с..
6. Слободнюк Р., Горайчук А. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції. – К. : Кондор, 2018. – 336 с.

Допоміжна

1. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. – USA: McGraw-Hill Higher Education. – 2000 – 543 р.
2. Розв'язування задач з аналітичної хімії. Частина 1. Рівновага в гомогенній системі / Укл. І.О. Пацай. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І.Франка, 2006. –34 с
3. Більченко М.М. Аналітична хімія. Задачі та вправи: навчальний посібник / Більченко М.М., Пшеничний Р.М. – Суми: Університетська книга, 2015. – 205 с
4. Алемасова А.С., Зайцев В.М., Єнальєва Л.Я, Щепіна Н.Д., Гождзінський С.М. Аналітична хімія. / За ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: Ноулідж, – 2010 – 417 с.
5. Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Логінова Л.П., Решетняк О.О., Юрченко О.І. Теоретичні основи та способи розв'язування задач з аналітичної хімії. Навчальний посібник / За ред. О.А. Бугаєвського. Харків, ХНУ, – 2003. – 320 с.

5. ЗАВДАННЯ РОЗРАХУНКОВОЇ РОБОТИ

Тема 1. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ (масова частка, молярність).

Найпоширеніший спосіб вираження концентрації речовини у розчині, який використовують в аналітичній хімії, – молярність (або молярна концентрація). Молярність (С) – це кількість моль речовини, яка міститься в 1 л розчину. Позначається молярність великою літерою «С», в нижньому індексі якої (інколи – у круглих дужках) вказують формулу речовини. Наприклад, в такому записі « $C_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л» йдеться про розчин, в 1 л якого міститься 0,1 моль натрій гідроксиду. Часто одиниці молярності «моль/л» позначають спрощено – великою літерою «М». Так, у записі «До 0,5 М розчину NaOH ...» йдеться про розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,5 моль/л. За визначенням, молярність дорівнює відношенню кількості речовини (моль) до об'єму розчину (л):

$$C_X = \frac{n_X}{V_{\text{р-ну}}}$$

Чисельні значення молярності можуть бути виражені в моль/л або в ммоль/л.

Приклад 1. Розрахувати молярність розчину калій сульфату, у 50 мл якого міститься 0,01 моль K_2SO_4 .

Об'єм розчину у літрах становить $50/1000 = 0,05$ л. Знаходимо молярну концентрацію калій сульфату:

$$C_{K_2SO_4} = \frac{n_{K_2SO_4}}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{0,01}{0,05} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Якщо замість кількості речовини відома її маса, то молярність розраховують за такою формулою:

$$C_X = \frac{m_X}{M_X \cdot V_{\text{р-ну}}}$$

де m_X – маса розчиненої речовини (г), M_X – її молярна маса (г/моль).

Молярну масу розраховують з точних атомних мас елементів, з яких складається речовина. Молекулярні маси деяких речовин подані у додатку 1.

Приклад 2. Наважку 0,584 г натрій хлориду розчинили у воді і довели об'єм розчину до 100 мл. Яка молярна концентрація NaCl в одержаному розчині?

Розрахунок виконують за вище наведеною формулою:

$$C_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl} \cdot V_{\text{р-ну}}} = \frac{0,584}{58,4 \cdot 0,1} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Часто концентрацію речовини виражають її *масовою часткою* (ω) у розчині. Масова частка показує, яка частина маси розчину припадає на розчинену речовину. Здебільшого ω виражають у відсотках. Масову частку розраховують за такою формулою:

$$\omega_X = \frac{m_X}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100.$$

Знаючи густину розчину та його молярність, можна легко обчислити масову частку:

$$C_X = \frac{10 \cdot \omega_X \cdot \rho_{\text{р-ну}}}{M_X},$$

де ω_X – масова частка речовини (%),

$\rho_{\text{р-ну}}$ – густина розчину (г/мл або г/см³),

M_X – молярна маса речовини (г/моль),

C_X – молярна концентрація (моль/л).

Приклад 3. Розрахувати молярність 4,88%-го розчину HNO_3 з густиною 1,025 г/мл.

Молярна маса HNO_3 дорівнює 63,01 г/моль. Розраховуємо молярну концентрацію:

$$C_{HNO_3} = \frac{10 \cdot \omega_{HNO_3} \cdot \rho_{\text{р-ну}}}{M_{HNO_3}} = \frac{10 \cdot 4,88 \cdot 1,025}{63,01} = 0,794 \text{ моль/л.}$$

Якщо в умові задачі густини розчину не вказано, то її приймають за 1 г/мл.

Контрольні питання

1. Наважку 0,5611 г калій гідроксиду розчинили у воді і довели об'єм розчину до 200 мл. Розрахувати молярну концентрацію КОН в одержаному розчині.

2. Розрахувати молярність 9,26%-го розчину нітратної кислоти з густиною 1,05 г/мл.

3. Крізь 200 мл води пропустили 224 мл хлороводню (н.у.) і довели об'єм розчину до 500 мл. Розрахувати молярність одержаної хлоридної кислоти, якщо газ поглинувся кількісно.

4. Наважку 0,4000 г натрій гідроксиду розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500 мл. Розрахувати молярну концентрацію NaOH в одержаному розчині.

5. Розрахувати молярність 7,70%-вого розчину сульфатної кислоти з густиною 1,05 г/мл.

6. Яка маса натрій гідроксиду (г) міститься у 200 мл 0,1 М його розчину?

7. Наважку 0,1420 г натрій сульфату розчинили у воді і довели об'єм розчину до 100 мл. Розрахувати молярну концентрацію Na_2SO_4 в одержаному розчині.

8. Розрахувати молярність 10,5%-го розчину хлоридної кислоти з густиною 1,05 г/мл.

9. Яка маса KCl (г) міститься у 100 мл 0,15 М його розчину?

10. Наважку 0,2861 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчинили у воді і довели об'єм розчину до 400 мл. Розрахувати молярну концентрацію натрій карбонату в одержаному розчині.

11. Розрахувати молярність 13,5%-го розчину нітратної кислоти з густиною 1,075 г/мл.

12. Крізь 250 мл води пропустили 112 мл сірководню (н.у.) і довели об'єм розчину до 1 л. Розрахувати молярність одержаної сульфідної кислоти, якщо газ поглинувся кількісно.

13. Наважку 2,082 г барій хлориду розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500 мл. Розрахувати молярну концентрацію BaCl_2 в одержаному розчині.

14. Розрахувати молярність 11,3%-го розчину сульфатної кислоти з густиною 1,075 г/мл.

15. В якому об'ємі (мл) 0,1 М розчину NaOH є 0,200 г натрій гідроксиду?

16. Крізь 500 мл води пропустили 56 мл вуглекислого газу (н.у.). Розрахувати молярність одержаного розчину H_2CO_3 , якщо газ поглинувся кількісно.

17. Наважку 2,497 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчинили у воді і довели об'єм розчину до 250 мл. Розрахувати молярну концентрацію купрум (II) сульфату в одержаному розчині.

18. Яка маса купрум (II) нітрату (г) міститься у 250 мл 0,05 М його розчину?

19. Який об'єм води (мл) треба додати до 200 мл 0,1 М розчину натрій сульфату щоб зменшити його концентрацію до 0,02 моль/л?

20. Розрахувати молярність 5,41%-го розчину хлоридної кислоти з густиною 1,025 г/мл.

Тема 2. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ (нормальність, титр).

Крім молярної концентрації та масової частки, в аналітичній хімії використовують також нормальність, титр і титр за визначуваною речовиною. Ці способи вираження концентрації дуже актуальні під час розгляду титриметричного аналізу.

Нормальна концентрація $C_{екв}(B)$ або нормальність $N(B)$ розчину з молярною концентрацією еквівалентів речовини B називають відношення кількості моль еквівалентів розчиненої речовини $n_{екв}(B)$ до об'єму V_p його розчину, розмірність моль-екв/л.

$$C_{екв}(B) = n_{екв}(B) / V_p = m(B) / (M_{екв}(B) \cdot V_p).$$

де, $n_{екв}(B)$ кількість еквівалентів речовини B , моль-екв.;

$M_{екв}(B)$ або $E(B)$ – молярна маса еквівалентів речовини B , г/моль-екв.

Зв'язок між $C(B)$ і $C_{екв}(B)$: $C(B) = C_{екв}(B) \cdot z$, де z – фактор еквівалентності

Наприклад. $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ н. H}_2\text{SO}_4$, тобто $z = 1/2$.

Наприклад, в такому записі « $C_{екв. NaOH} = 0,1$ моль екв/л» йдеться про розчин, в 1 л якого міститься 0,1 моль екв натрій гідроксиду. Так, у записі «До 0,5 Н розчину NaOH ...» йдеться про розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,5 моль екв/л.

Робочий розчин або титрант – це розчин речовини з точно відомою концентрацією, який взаємодіє з речовиною, концентрацію якої визначають.

Робоча речовина (B) – речовина, з якої приготуваний робочий розчин.

Титр за робочою речовиною або просто титр $T(B)$ – відношення маси $m(B)$ розчиненої речовини B до об'єму його розчину V_p , розмірність г/мл.

$$T(B) = m(B) / V_p,$$

$$T(B) = C_{екв}(B) \cdot M_{екв}(B) / 1000.$$

Титр розчину $T(B)$ зв'язаний з його молярністю співвідношенням:

$$T(B) = C_M(B) \cdot M(B) / 1000.$$

де M – молярна маса розчиненої речовини

C_M – молярна концентрація розчину.

Титр робочого розчину B за досліджуваною речовиною A – $T(B/A)$ – це відношення маси $m(A)$ досліджуваної речовини A до еквівалентного об'єму V_p робочого розчину речовини B – титранта, розмірність г/мл

$$T(B/A) = m(A) / V_p = C_{екв}(B) \cdot M_{екв}(A) / 1000.$$

$T(B/A)$ – показує, яка маса речовини A , що визначають, реагує з 1 мл робочого розчину речовини B – титранта.

Масу $m(A)$ досліджуваної речовини A розраховують за об'ємом розчину речовини B – титранта, який був використаний на титрування

а) за $T(B/A)$ $m(A) = T(B/A) \cdot V_p(B)$

б) за $T(B)$ $m(A) = T(B) \cdot M_{екв}(A) / M_{екв}(B)$

Наприклад, титр розчину хлороводневої кислоти за натрій гідроксидом $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,002453$ г/мл показує, що 0,002453 г натрій гідроксиду реагує з 1 мл розчину хлороводневої кислоти.

Приклад 1. Визначте об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 9,3 % і густиною 1,05 г/мл, необхідний для приготування 40 мл 0,35 н розчину.

Обчислюємо масу сульфатної кислоти в 40 мл 0,35 н розчину:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{екв}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{екв}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_p = 0,35 \cdot 98 / (2 \cdot 0,04) = 0,686 \text{ г.}$$

Знаходимо об'єм 9,3 % розчину сульфатної кислоти, у якому міститься 0,686 г H_2SO_4

$$V_p(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,686 \cdot 100 / (9,3 \cdot 1,05) = 7,02 \text{ мл.}$$

Приклад 2. Розчин натрій карбонату титрують розчином хлороводневої кислоти з титром 0,00365 г/мл. Визначте титр кислоти за натрію карбонатом.

За рівнянням реакції: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

знаходимо фактор еквівалентності $z (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ і

$M_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{CO}_3) = M (\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot z = 106 \cdot 1/2 = 53$ г/моль

Молярна концентрація кислоти буде рівна :

$C (\text{HCl}) = T (\text{HCl}) \cdot 1000 / M (\text{HCl}) = 0,00365 \cdot 1000 / 36,5 = 0,1$ моль/л

Знаходимо титр хлоридної кислоти за натрію карбонатом

$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_{\text{екв}} (\text{HCl}) \cdot M_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000 = 0,1 \cdot 53 / 1000 = 0,0053$ г/мл.

Приклад 3. Розрахуйте масу натрій хлориду в пробі, якщо на її титрування витрачено 19,56 мл робочого розчину аргентуму нітрату з $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 0,00568$ г/мл. Визначте концентрацію титранта.

Запис $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$ означає, що 0,00568 г натрію хлориду реагує з 1 мл розчину аргентуму нітрату, а маса натрію хлориду, що прореагував з 19,56 мл розчину аргентуму нітрату дорівнює:

$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) \cdot V_p = 0,00568 \cdot 19,56 = 0,1112$ г.

Обчислюємо концентрацію титранта

$C(\text{AgNO}_3) = T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) \cdot 1000 / M(\text{NaCl}) = 0,00568 \cdot 1000 / 58,5 = 0,0972$ моль/л.

Контрольні питання

21. В 250,0 мл розчину NaOH міститься 10,0 г цієї речовини. Визначити титр та нормальність цього розчину.

22. Визначити T і C_n розчину HCl, якщо на титрування 20 мл розчину бури ($T_{\text{бури}} = 0,09721$ г/мл) витратили 18,2 мл HCl.

23. Скільки грамів H_2SO_4 міститься в 5 л розчину, якщо на титрування 20,00 мл її витратили 15 мл 0,1200 н розчину NaOH?

24. На титрування 0,0340 г AgNO_3 витратили 20,00 мл HCl. Знайти $T_{\text{HCl}/\text{Ag}}$.

25. Розрахувати нормальність розчину HCl і $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$, якщо $T_{\text{HCl}} = 0,003646$ г/см³.

26. Який об'єм розчину HCl ($\rho = 1,179$ г/см³) потрібно взяти для приготування 2 л розчину HCl з титром $T = 0,003646$ г/см³.

27. Який об'єм 0,1000 н AgNO_3 піде на титрування 12,00 мл розчину, який містить 6,50 г/л KCl?

28. Яку наважку NaOH треба взяти, щоб на її титрування витратили 20,00 см³ 0,1 н HCl?

29. Визначити нормальність і титр розчину HCl, якщо на титрування 0,1907 г натрій тетраборату витрачено 10,00 см³ розчину HCl.

30. До якого об'єму потрібно розбавити розчин, в якому міститься 1,53 г NaOH, щоб на титрування 20,00 мл одержаного розчину витрачали 14,70 мл HCl? $T_{\text{HCl}} = 0,003800$ г/мл.

31. В 250,0 мл розчину HCl міститься 20,0 г цієї речовини. Визначити титр та нормальність цього розчину.

32. Визначити T і C_n розчину HCl, якщо на титрування 10 мл розчину бури ($T_{\text{бури}} = 0,09721$ г/мл) витратили 9,8 мл HCl.

33. Скільки грамів H_2SO_4 міститься в 5 л розчину, якщо на титрування 20,00 мл її витратили 15 мл 0,1200 н розчину NaOH?

34. На титрування 0,0680 г AgNO_3 витратили 30,00 мл HCl. Знайти $T_{\text{HCl}/\text{Ag}}$.

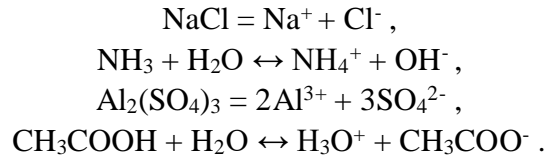
35. Розрахувати нормальність розчину HCl і $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}$, якщо $T_{\text{HCl}} = 0,00456$ г/см³.

36. Який об'єм розчину HCl ($\rho = 1,179$ г/см³) потрібно взяти для приготування 2 л розчину HCl з титром $T = 0,003646$ г/см³.

37. Який об'єм 0,1000 н AgNO_3 піде на титрування 12,00 мл розчину, який містить 3,25 г/л KCl ?
38. Яку наважку NaOH треба взяти, щоб на її титрування витратили 15,00 cm^3 0,1 н HCl ?
39. Визначити нормальність і титр розчину HCl , якщо на титрування 0,1907 г натрій тетраборату витрачено 10,00 cm^3 розчину HCl .
40. До якого об'єму потрібно розбавити розчин, в якому міститься 1,21 г NaOH , щоб на титрування 15,00 мл одержаного розчину витрачали 14,70 мл HCl ? $T_{\text{HCl}} = 0,003800\text{г/мл}$.

Тема 3. РІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРОТОЛІТІВ.

У водних розчинах завжди присутні заряджені частинки – йони. Однак, незважаючи на це, розчин є електронейтральною (незарядженою) системою, оскільки сумарний заряд катіонів у ньому дорівнює за величиною (але протилежний за знаком) сумарному заряду аніонів. Справді, йони, що виникають внаслідок дисоціації чи протолізу, завжди утворюються парами: катіон + аніон, і сумарний заряд розчину залишається незмінним:



Рівняння електронейтральності водного розчину – це рівність величин сумарного позитивного і негативного зарядів, виражених через рівноважні молярні концентрації іонів. Воно має такий загальний вигляд:

$$\sum(n_i \cdot [\text{K}^{n_i+}]) = \sum(m_i \cdot [\text{A}^{m_i-}]),$$

де $[\text{K}^{n_i+}]$ – рівноважна молярна концентрація i -го катіона з зарядом n_i^+ ,

$[\text{A}^{m_i-}]$ – рівноважна молярна концентрація i -го аніона з зарядом m_i^- .

Навіть за відсутності у воді розчинених речовин вона завжди містить деяку кількість йонів гідроксонію та гідроксилу. У цьому випадку рівняння електронейтральності таке:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] .$$

За наявності розчинених речовин враховують також інші катіони та аніони.

Приклад 1. Написати рівняння електронейтральності для водного розчину, що містить хлоридну кислоту. Крім йонів H_3O^+ і OH^- , в такому розчині присутні також йони Cl^- , які утворюються внаслідок дисоціації HCl . Рівняння електронейтральності:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] .$$

Приклад 2. Написати рівняння електронейтральності для водного розчину натрій сульфату. Внаслідок дисоціації натрій сульфату в розчині є відповідні йони:

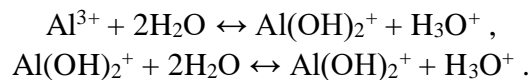


Як бачимо з цього рівняння, кількість сульфат-йонів у розчині є вдвічі меншою за кількість йонів натрію, однак величина їхнього заряду, відповідно, у два рази більша. Це зумовлює необхідність множника 2 перед концентрацією іонів SO_4^{2-} у рівнянні електронейтральності:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] .$$

Приклад 3. Написати рівняння електронейтральності для водного розчину алюміній нітрату, підкисленого нітратною кислотою.

У цьому розчині присутні йони Al^{3+} , H_3O^+ , NO_3^- і OH^- . Наявність HNO_3 в розчині дуже важлива. Якщо розчин алюміній нітрату не підкислити сильною кислотою, то йони Al^{3+} зазнаватимуть гідролізу:

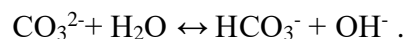


В присутності кислоти гідроліз не відбувається, отож можна обмежитись вищезазначеним переліком йонів:

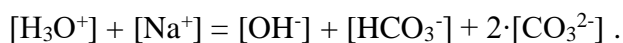
$$3 \cdot [\text{Al}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] .$$

Приклад 4. Написати рівняння електронейтральності для водного розчину натрій карбонату.

Крім іонів H_3O^+ , OH^- , Na^+ і CO_3^{2-} , в цьому розчині присутні також йони гідрогенкарбонату, що утворюються внаслідок протолізу CO_3^{2-} :

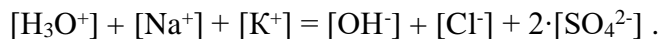


Тому рівняння електронейтральності для цього розчину таке:



Приклад 5. Написати рівняння електронейтральності для водного розчину, що містить хлоридну кислоту, натрій хлорид та калій сульфат.

Щоб скласти повний перелік йонів, що присутні в зазначеному розчині, потрібно врахувати дисоціацію кожної з цих речовин. Рівняння електронейтральності має вигляд:



Контрольні питання

Написати рівняння електронейтральності для водного розчину, що містить:

41. Аміак та натрію сульфат.
42. Кальцію нітрат та натрію хлорид.
43. Барію гідроксид.
44. Ортофосфатну кислоту.
45. Аміак.
46. Амонію сульфат.
47. Феруму(III) нітрат, підкислений нітратною кислотою.
48. Калію хлорид та калію сульфат.
49. Алюмінію хлорид, підкислений хлоридною кислотою.
50. Калію сульфат.
51. Цинку нітрат, підкислений хлоридною кислотою.
52. Феруму(II) сульфат, підкислений сульфатною кислотою.
53. Натрію бромід та натрію сульфат.
54. Кальцію гідроксид.
55. Алюмінію нітрат, підкислений нітратною кислотою.
56. Калію карбонат.
57. Сульфатну кислоту.
58. Калію сульфат і натрію сульфат.
59. Оцтову кислоту.
60. Цинку хлорид, підкислений хлоридною кислотою.

Тема 4. РІВНЯННЯ МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРОТОЛІТІВ.

Слабкі протоліти перебувають у розчині щонайменше в двох формах – молекулярній та йонній. Наприклад слабка ацетатна кислота у розчині існує у вигляді CH_3COOH і CH_3COO^- . Якщо кислота багатопротонна, кількість відповідних форм зростає:

карбонатна – H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} ; фосфатна – H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; пірофосфатна – $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Рівняння матеріального балансу – це рівність загальної концентрації протоліта сумі рівноважних концентрацій його форм. Часто матеріальний баланс виражають через загальну концентрацію атомів певного елемента, який входить до складу всіх форм протоліта. Наприклад матеріальний баланс за Сульфуром для водного розчину сульфітної кислоти записують так:

$$C_S = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}].$$

Якщо кількість атомів зазначеного елемента у певній формі є більшою за 1, то перед її концентрацією ставлять відповідний множник. Наприклад, для водного розчину пірофосфатної кислоти рівняння матеріального балансу за фосфором має такий вигляд:

$$C_P = 2 \cdot [\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7] + 2 \cdot [\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}] + 2 \cdot [\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}] + 2 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}].$$

Кожна із зазначених форм пірофосфатної кислоти містить по 2 атоми фосфору, тому перед рівноважними концентраціями є множники 2.

Таким чином можемо записати загальний вигляд рівняння матеріального балансу за елементом для водного розчину протоліта:

$$C_E = \sum n_i \cdot [A_i],$$

де $[A_i]$ – рівноважна молярна концентрація i -ї форми протоліта,

n_i – кількість атомів елемента E у частинці форми A_i .

Контрольні питання

Написати рівняння матеріального балансу:

61. За хромом для водного розчину, що містить хрому(III) сульфат та хромову кислоту.
62. За нітрогеном для водного розчину метиламіну.
63. За карбоном для водного розчину вугільної кислоти.
64. За карбоном для водного розчину щавелевої кислоти.
65. За сульфуром для водного розчину калій тіосульфату.
66. За селеном для водного розчину селенової кислоти (H_2SeO_4).
67. За фосфором для водного розчину пірофосфорної кислоти.
68. За фосфором для водного розчину ортофосфорної кислоти.
69. За сульфуром для водного розчину натрій сульфідіду.
70. За фосфором для водного розчину натрій ортофосфату.
71. За хромом для водного розчину калій хромату.
72. За сульфуром для водного розчину натрій тіосульфату.
73. За нітрогеном для водного розчину диметиламіну.
74. За фосфором для водного розчину калій гідрогенфосфату.
75. За хромом для водного розчину калій біхромату.
76. За карбоном для водного розчину натрій гідрогенкарбонату.
77. За сульфуром для водного розчину калій гідрогенсульфіту.
78. За нітрогеном для водного розчину амоній хлориду.
79. За карбоном для водного розчину калій карбонату.
80. За фосфором для водного розчину натрій дигідрогенфосфату.

Тема 5. РОЗРАХУНОК КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТІ ТА ОСНОВНОСТІ.

Часто під час розв'язування задач на розрахунок рН розчинів є необхідність обчислення значення константи кислотності чи основності слабого протоліта. Справа в тому, що для слабких кислот у довіднику наведено значення констант кислотності, а для основ – констант основності відповідно. Якщо потрібної константи в довіднику немає, її значення можна легко розрахувати, виходячи з співвідношень для K_a і K_b для спряженої пари кислота-основа:

$$K_{a,HA} \cdot K_{b,A^-} = K_{H_2O} = 10^{-14},$$

$$pK_{a,HA} + pK_{b,A^-} = pK_{H_2O} = 14,$$

де $K_{a,HA}$ – константа кислотності слабкої кислоти,

K_{b,A^-} – константа основності спряженої основи,

$pK_{a,HA}$ і pK_{b,A^-} – від'ємні десяткові логарифми цих констант,

K_{H_2O} і pK_{H_2O} – константа автопротолізу води та її від'ємний десятковий логарифм (за нормальних умов їх значення рівні 10^{-14} та 14 відповідно).

Приклад 1. Знайдіть значення K_a для NH_4^+ .

В довіднику знаходимо, що $K_b, NH_3 = 1,76 \cdot 10^{-5}$ (додаток 2). Аміак – це спряжена до NH_4^+ основа. Обчислюємо значення потрібної константи:

$$K_{a,NH_4^+} = \frac{10^{-14}}{K_{b,NH_3}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Виконуючи такі розрахунки слід бути уважним і пам'ятати, що зазначенні залежності між K_a і K_b (pK_a і pK_b) справджуються лише для спряженої пари кислота-основа. Розглянемо це на прикладі HCO_3^- .

Приклад 2. Знайдіть значення K_b для HCO_3^- .

Для розрахунку потрібного значення K_b використаємо її зв'язок з K_a :

$$K_b \cdot K_a = 10^{-14}.$$

Значення константи K_a шукаємо в довіднику для частинки, що є спряженою кислотою до HCO_3^- . Такою частинкою є H_2CO_3 . Інколи замість H_2CO_3 помилково використовують значення K_a для HCO_3^- .

$$K_{b,HCO_3^-} = \frac{10^{-14}}{K_{a,H_2CO_3}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8},$$

вірно:

$$K_{b,HCO_3^-} = \frac{10^{-14}}{K_{a,HCO_3^-}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4}.$$

невірно:

Контрольні питання

Наведіть значення:

81. K_a, HS^- , pK_a, HS^- , K_b, HS^- , pK_b, HS^- .

82. K_a, HSO_3^- , pK_a, HSO_3^- , K_b, HSO_3^- , pK_b, HSO_3^- .

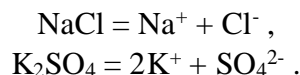
83. K_a, HCO_3^- , pK_a, HCO_3^- , K_b, HCO_3^- , pK_b, HCO_3^- .

84. $K_a, HC_2O_4^-$, $pK_a, HC_2O_4^-$, $K_b, HC_2O_4^-$, $pK_b, HC_2O_4^-$.

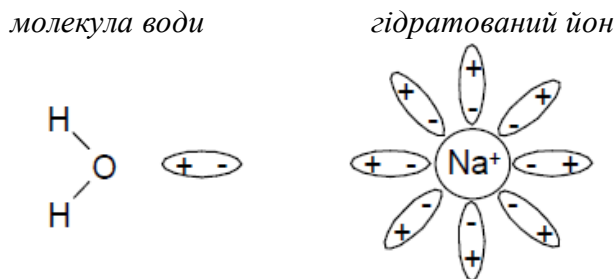
85. $K_a, H_2PO_4^- , pK_a, H_2PO_4^- , K_b, H_2PO_4^- , pK_b, H_2PO_4^- .$
86. $K_a, HPO_4^{2-} , pK_a, HPO_4^{2-} , K_b, HPO_4^{2-} , pK_b, HPO_4^{2-} .$
87. $K_a, H_2PO_3^- , pK_a, H_2PO_3^- , K_b, H_2PO_3^- , pK_b, H_2PO_3^- .$
88. $K_a, HCrO_4^- , pK_a, HCrO_4^- , K_b, HCrO_4^- , pK_b, HCrO_4^- .$
89. $K_a, H_3P_2O_7^- , pK_a, H_3P_2O_7^- , K_b, H_3P_2O_7^- , pK_b, H_3P_2O_7^- .$
90. $K_a, H_2P_2O_7^{2-} , pK_a, H_2P_2O_7^{2-} , K_b, H_2P_2O_7^{2-} , pK_b, H_2P_2O_7^{2-} .$
91. $K_a, NH_4^+ , pK_a, NH_4^+ , K_b, NH_3 , pK_b, NH_3 .$
92. $K_a, HCN , pK_a, HCN , K_b, CN^- , p K_b, CN^- .$
93. $K_a, CH_3COOH , pK_a, CH_3COOH , K_b, CH_3COO^- , pK_b, CH_3COO^- .$
94. $K_a, C_6H_5COOH , pK_a, C_6H_5COOH , K_b, C_6H_5COO^- , pK_b, C_6H_5COO^- .$
95. $K_a, HF , pK_a, HF , K_b, F^- , p K_b, F^- .$
96. $K_a, HCOOH , pK_a, HCOOH , K_b, HCOO^- , pK_b, HCOO^- .$
97. $K_a, H_2AsO_4^- , pK_a, H_2AsO_4^- , K_b, H_2AsO_4^- , pK_b, H_2AsO_4^- .$
98. $K_a, HAsO_4^{2-} , pK_a, HAsO_4^{2-} , K_b, HAsO_4^{2-} , pK_b, HAsO_4^{2-} .$
99. $K_a, HMoO_4^- , pK_a, HMoO_4^- , K_b, HMoO_4^- , pK_b, HMoO_4^- .$
100. $K_a, H_3AsO_3 , pK_a, H_3AsO_3 , K_b, H_2AsO_3^- , pK_b, H_2AsO_3^- .$

Тема 6. РОЗРАХУНОК ЙОННОЇ СИЛИ РОЗЧИНУ ТА КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ ЙОНІВ.

Електроліти у водних розчинах перебувають у вигляді йонів, що утворюються внаслідок дисоціації:



Йони утворюють з полярними молекулами води гідрати:



Також відбувається взаємодія гідратованих йонів між собою з утворенням йонних пар чи складніших асоціатів. Внаслідок міжйонної взаємодії ефективна концентрація йонів є дещо меншою від їх реальної концентрації у розчині. Іншими словами, не всі йони у водному розчині є «активними» (вільними, не асоційованими). Концентрацію таких «активних» йонів називають активністю (a). Активність йона є меншою від його рівноважної концентрації і пов'язана з нею наступною залежністю:

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] ,$$

де γ_{Na^+} – коефіцієнт активності йона Na^+ .

На стан кожного йона впливають усі інші йони в розчині. Кількісно цей вплив характеризують йонною силою (μ) розчину та розраховують за такою формулою:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum [A_i] \cdot z_i^2 ,$$

де $[A_i]$ – рівноважна концентрація i -го йона,

z_i – його заряд.

Коефіцієнт активності йона зв'язаний з йонною силою такою залежністю:

$$\lg \gamma = \frac{-0,512 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,1 z^2 \mu .$$

Якщо йонна сила розчину невелика, то використовують простіші формули:

якщо $0,01 < \mu \leq 0,1$, то $\lg \gamma = \frac{-0,512 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$,

якщо $\mu \leq 0,01$, то $\lg \gamma = -0,512 z^2 \sqrt{\mu}$.

В додатку 3 наведено коефіцієнти активності йонів за різних значень йонної сили розчину.

Приклад 1. Розрахувати йонну силу розчину такого складу: 0,1 М NaCl, 0,2 М Na₂SO₄.

Зазначений розчин містить такі йони: Na⁺, Cl⁻ і SO₄²⁻. В даному випадку, йони H₃O⁺ і OH⁻, які утворюються внаслідок автопротолізу води, не враховують, оскільки їхня концентрація мізерна. Обчислимо рівноважні концентрації йонів:

$$[\text{Na}^+] = 0,1 + 2 \cdot 0,2 = 0,5 \text{ М} \quad (\text{внаслідок дисоціації NaCl і Na}_2\text{SO}_4),$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ М} \quad (\text{внаслідок дисоціації NaCl}),$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ М} \quad (\text{внаслідок дисоціації Na}_2\text{SO}_4).$$

Тепер обчислимо йонну силу розчину:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,5 + 0,1 + 0,2 \cdot 4) = 0,7 .$$

Приклад 2. Розрахувати коефіцієнт активності йона SO_4^{2-} у 0,05 М розчині K_2SO_4 .

Спершу розраховуємо йонну силу розчину:

$$\mu = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2) = 0,15 .$$

Потім коефіцієнт активності сульфат-йону:

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,512 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot (-2)^2 \cdot 0,15 = -0,511 ,$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,512} = 0,31 .$$

Якщо $\mu < 10^{-3}$, то впливом йонної сили розчину нехтують і вважають, що $\gamma = 1$, а $a_X = [X]$.

Контрольні питання

Розрахувати коефіцієнт активності йона X та йонну силу розчину такого складу:

№	Йон X	Склад розчину
101.	SO_4^{2-}	0,01 М Na_2SO_4 , 0,005 М NaCl
102.	Na^+	0,003 М CH_3COONa , 0,01 М NaOH
103.	K^+	0,02 М KNO_3 , 0,006 М BaCl_2
104.	NO_3^-	0,5%-вий NaNO_3
105.	Ca^{2+}	0,3%-вий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
106.	Cl^-	0,15%-вий NaCl
107.	SO_4^{2-}	0,02 М Na_2SO_4 , 0,003 М NaCl
108.	Na^+	0,005 М CH_3COONa , 0,02 М NaOH
109.	K^+	0,01 М KNO_3 , 0,05 М BaCl_2
110.	NO_3^-	0,8%-вий NaNO_3
111.	Ca^{2+}	0,5%-вий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
112.	Cl^-	0,3%-вий NaCl
113.	SO_4^{2-}	0,003 М Na_2SO_4 , 0,005 М NaCl
114.	Na^+	0,01 М CH_3COONa , 0,05 М NaOH
115.	K^+	0,02 М KNO_3 , 0,05 М BaCl_2
116.	NO_3^-	0,5%-вий HNO_3
117.	Ca^{2+}	1 %-вий CaCl_2
118.	Cl^-	0,5%-вий KCl
119.	SO_4^{2-}	0,1 М Na_2SO_4 , 0,05 М NaCl
120.	K^+	0,004 М CH_3COOK , 0,01 М KOH

Тема 7. РОЗРАХУНОК pH РОЗЧИНІВ ВІДОМОГО СКЛАДУ

Значення pH розчину рівне від'ємному десятковому логарифму від активності йонів гідроксонію:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+}.$$

Якщо йонна сила розчину невелика ($<10^{-3}$), то активність практично рівна рівноважній концентрації, тому можна користуватись такою рівністю:

$$pH = -\lg[H_3O^+].$$

Щоб розрахувати pH розчину потрібно вміти обчислювати рівноважну концентрацію йонів гідроксонію. Для цього складають систему рівнянь, яка включає рівняння матеріального балансу, електронейтральності та вирази для констант рівноваг, які є у розчині. Розв'язком такої системи рівнянь знаходять концентрацію H_3O^+ .

Кінцевий вигляд та умови застосування формул для визначення pH розчину протолітів наведено в таблиці.

Формули для розрахунку pH та $[H_3O^+]$ водних розчинів протолітів

Протоліти	Умови	Формули
Сильні кислоти: HCl, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄	$C_{HA} \geq 10^{-6}$ М	$[H_3O^+] = C_{HA}$ $pH = -\lg a_{H_3O^+}$ Для двопротонних кислот: $[H_3O^+] = 2C_{H_2A}$ Якщо $\mu < 10^{-3}$, то $pH = -\lg C_{HA}$
	$C_{HA} < 10^{-6}$ М	$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$
Сильні основи (луги): NaOH, KOH, Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	$C_B \geq 10^{-6}$ М	$[OH^-] = C_B$ $pOH = -\lg a_{OH^-}$ Для основ M(OH) ₂ : $[OH^-] = 2C_B$ Якщо $\mu < 10^{-3}$, то $pH = 14 + \lg C_B$
	$C_B < 10^{-6}$ М	$[OH^-] = \frac{C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$
Слабкі кислоти: HNO ₂ , NH ₄ ⁺ , HF, CH ₃ COOH, HCN, H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄	$K_{a,HA} = 10^{-6}-10^{-4}$ $C_{HA} > 10^{-6}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,HA} \cdot C_{HA}}$ $pH = \frac{1}{2}pK_{a,HA} - \frac{1}{2}\lg C_{HA}$
	$K_{a,HA} > 10^{-4}$ $C_{HA} > 10^{-6}$	$[H_3O^+] = \frac{-K_{a,HA} + \sqrt{K_{a,HA}^2 + 4 \cdot K_{a,HA} \cdot C_{HA}}}{2}$
	$K_{a,HA} \cdot C_{HA} \leq 10^{-1}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{H_2O} + K_{a,HA} \cdot C_{HA}}$
Слабкі основи: NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , CO ₃ ²⁻ , N ₂ H ₃ , CH ₃ COO ⁻	$K_{b,B} = 10^{-6}-10^{-4}$ $C_B > 10^{-6}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{b,B} \cdot C_B}$ $pOH = \frac{1}{2}pK_{b,B} - \frac{1}{2}\lg C_B$ $pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{b,B} + \frac{1}{2}\lg C_B$
	$K_{b,B} > 10^{-4}$ $C_B > 10^{-6}$	$[OH^-] = \frac{-K_{b,B} + \sqrt{K_{b,B}^2 + 4 \cdot K_{b,B} \cdot C_B}}{2}$
	$K_{b,B} \cdot C_B \leq 10^{-14}$	$[OH^-] = \sqrt{K_{H_2O} + K_{b,B} \cdot C_B}$

Протоліти	Умови	Формули
Амфоліти: HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , HSO ₃ ⁻	$K_{a,HA} \gg K_{H_2O}$ $C_{HA} > K_{a,HA}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a,H_2A} \cdot K_{a,HA^-}}$ $pH = \frac{pK_{a,H_2A} + pK_{a,HA^-}}{2}$
Буферні суміші: NH ₃ і NH ₄ ⁺ , CO ₃ ²⁻ і HCO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ і H ₂ CO ₃		$pH = pK_{a,HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ або $pH = pK_{a,HA} - \lg \frac{n_{HA}}{n_{A^-}}$ $\pi = 2,30 \frac{C_{HA} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}}$ (буферна ємність)

Приклад 1. Розрахувати pH 0,01 М розчину HCl.

Хлоридна кислота є сильним протолітом, тому справедливою є рівність:

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо йонну силу розчину та активність йонів H₃O⁺:

$$\mu = 0,01; \lg \gamma_{H_3O^+} = -0,512z^2\sqrt{\mu} = -0,0512; \gamma_{H_3O^+} = 0,89;$$

$$a_{H_3O^+} = 0,89 \cdot 0,01 = 0,0089 \text{ моль/л}; \quad pH = -\lg 0,0089 = 2,05.$$

Приклад 2. Розрахувати pH розчину такого складу: 0,01 М HNO₃, 0,02 М CH₃COOH.

Якщо у розчині одночасно присутні сильна і слабка кислоти, то розрахунок pH виконують, беручи до уваги лише сильну кислоту. Обчислення виконують аналогічно, як у попередньому прикладі: pH = 2,05.

Такого ж правила слід дотримуватись і у випадку суміші основ. Якщо у розчині одночасно присутні сильна і слабка основи (наприклад NaOH і NH₃), то розрахунок pH виконують, беручи до уваги лише сильну основу (NaOH).

Приклад 3. Розрахувати pH 2·10⁻³ М розчину Na₂CO₃.

Натрій карбонат є слабкою основою. Для розрахунку pH спочатку потрібно обчислити константу основності карбонат-іона:

$$K_b \cdot CO_3^{2-} = \frac{10^{-14}}{K_{a,HCO_3^-}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4}.$$

Враховуючи значення K_b і концентрації основи вибираємо відповідну формулу і розраховуємо pH розчину:

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b \cdot CO_3^{2-} + \frac{1}{2}\lg C_{CO_3^{2-}} = 14 - \frac{1}{2}(3,68) + \frac{1}{2}\lg 2 \cdot 10^{-3} = 10,81.$$

Приклад 4. Розрахувати pH 2·10⁻⁸ М розчину NaOH.

Натрій гідроксид – сильна основа. Його концентрація надто мала, тому використовуємо формулу, яка враховує автопротоліз води:

$$[OH^-] = \frac{C_{NaOH} + \sqrt{C_{NaOH}^2 + 4K_{H_2O}}}{2} = \frac{2 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(2 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$pH = 14 + \lg C_{OH^-} = 14 + \lg 1,1 \cdot 10^{-7} = 7,04.$$

Приклад 5. Розрахувати pH 5·10⁻³ М розчину KHCO₃.

Калію гідрокарбонат є амфолітом, оскільки йон HCO₃⁻ може як віддавати протон, так і приєднувати. Розраховуємо pH розчину за наступною формулою:

$$pH = \frac{pK_{a,H_2CO_3} + pK_{a,HCO_3^-}}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34.$$

Приклад 6. Розрахувати pH 5·10⁻⁵ М розчину CH₃COONa.

Натрій ацетат є слабкою основою. Обчислюємо константу основності ацетат-іону:

$$K_{b,CH_3COO^-} = \frac{10^{-14}}{K_{a,CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}.$$

Оскільки $K_{b,CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-} \leq 10^{-14}$, то рН розчину розраховують так:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{H_2O} + K_{b,CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-}} = \sqrt{10^{-14} + 5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 1,97 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$pH = 14 + \lg C_{OH^-} = 14 + \lg 1,97 \cdot 10^{-7} = 7,29.$$

Приклад 7. Розрахувати рН розчину такого складу: 0,01 М NH_4Cl , 0,02 М NH_3 .

Йон амонію та аміак є спряженою парою кислота-основа. Тому розчин зазначеного складу є буферним. Розраховуємо його рН:

$$pH = pK_{a,NH_4^+} - \lg \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}} = 9,25 - \lg \frac{0,01}{0,02} = 9,55.$$

Приклад 8. Розрахувати рН розчину такого складу: 10^{-4} М KOH і $3 \cdot 10^{-5}$ М $Ba(OH)_2$.

Обидві речовини є сильними основами і повністю дисоціюють у водному розчині:



Знаходимо сумарну концентрацію гідроксил-йонів:

$$[OH^-] = C_{KOH} + 2 \cdot C_{Ba(OH)_2} = 10^{-4} + 2 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Знаючи концентрацію йонів OH^- можна легко розрахувати рН розчину:

$$pH = 14 + \lg C_{OH^-} = 14 + \lg 1,6 \cdot 10^{-4} = 10,2.$$

Приклад 9. Розрахувати рН розчину, одержаного пропусканням 22,4 мл CO_2 (н.у.) через 1 л води (газ поглинувся кількісно).

Як відомо, 1 моль газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л. Отже, 22,4 мл CO_2 відповідає 10^{-3} моль цього газу, а концентрація одержаного розчину карбонатної кислоти – 1 М. Розраховуємо рН розчину:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a,H_2CO_3} - \frac{1}{2} \lg C_{H_2CO_3} = \frac{1}{2} 6,35 - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} = 4,68.$$

Контрольні питання

Розрахувати рН розчину такого складу (без врахування йонної сили розчину):

121. 10^{-3} М HCl .

122. $5 \cdot 10^{-4}$ М $NaOH$.

123. 0,01 М CH_3COOH .

124. 0,02 М Na_2CO_3 .

125. 0,1 М $KHCO_3$.

126. 0,05 М NH_3 , 0,03 М NH_4Cl .

127. 0,1%-вого HNO_3 .

128. 0,05%-вого KOH .

129. 2,5 г NH_4Cl , розчиненого у 500 мл води.

130. 1 г CH_3COONa , розчиненого у 250 мл води.

131. 0,5 г KH_2PO_4 , розчиненого у 150 мл води.

132. 49 мг CH_3COOK , розчиненого у 100 мл 0,01 М CH_3COOH .

133. 10^{-3} М HCl , $2 \cdot 10^{-3}$ М C_6H_5COOH .

134. $2 \cdot 10^{-3}$ М $NaNO_2$, 0,01 М KOH .

135. 0,01 М HCl , через 100 мл якого пропустили 11,2 мл NH_3 (н.у., газ поглинувся кількісно).

136. 0,1 М NaH_2PO_4 .

137. 0,2 М K_2HPO_4 .

138. 0,01 М $NaOH$, через 100 мл якого пропустили 22,4 мл CO_2 (н.у.).

139. 10^{-7} М HCl .

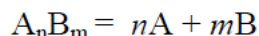
140. $3 \cdot 10^{-3}$ М KOH , $7 \cdot 10^{-3}$ М $NaOH$.

Тема 8. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ.

Добуток розчинності – це добуток молярних концентрацій йонів в насиченому розчині піднесених у степінь їх стехіометричних коефіцієнтів. В загальному вигляді добуток розчинності для сполуки A_nB_m можна представити наступним чином:

$$DP_{AnBm} = [A]^n [B]^m$$

Концентрацію йонів визначають з рівняння дисоціації солі A_nB_m



$[A] = nS$ і $[B] = mS$, де S – молярна розчинність (моль/л).

Підставляючи у вираз для добутку розчинності отримуємо:

$$DP_{AnBm} = (nS)^n (mS)^m$$

Загальна формула для визначення розчинності S A_nB_m :

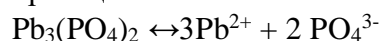
$$S_{AnBm} = \frac{\sqrt[n+m]{DP_{AnBm}}}{n^n m^m}.$$

Приклад 1. Визначити добуток розчинності $Pb_3(PO_4)_2$, якщо у 850 мл насиченого розчину міститься $1,0 \cdot 10^{-6}$ г розчиненої солі?

Визначаємо молярну концентрацію $Pb_3(PO_4)_2$, якщо $M(Pb_3(PO_4)_2) = 811$ (г/моль):

$$C(Pb_3(PO_4)_2) = \frac{m}{MV} = \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{811 \cdot 0,85} = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Сіль дисоціює згідно з рівнянням реакції:



Звідси: $DP(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$.

Молярна концентрація насиченого розчину $Pb_3(PO_4)_2$ дорівнює $1,45 \cdot 10^{-9}$ моль/л, тоді концентрація йонів Плюмбуму у три рази більша за $Pb_3(PO_4)_2$, тому

$$[Pb^{2+}] = 3 \cdot 1,45 \cdot 10^{-9} = 4,35 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

концентрація фосфат -йонів у два рази більша за $Pb_3(PO_4)_2$, тому

$$[PO_4^{3-}] = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

$$DP(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (4,35 \cdot 10^{-9})^3 \cdot (2,9 \cdot 10^{-9})^2 = (9,1 \cdot 10^{-26}) \cdot (9,0 \cdot 10^{-18}) = 8,2 \cdot 10^{-43}.$$

Приклад 2. Обчислити розчинність CaF_2 , якщо відомо, що $DP = 4,0 \cdot 10^{-11}$.

Добуток розчинності CaF_2 рівний:

$$DP(CaF_2) = [Ca^{2+}][F^-]^2; \text{ оскільки } CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-.$$

Розчинність CaF_2 обчислюємо за формулою:

$$S_{AnBm} = \frac{\sqrt[n+m]{DP_{AnBm}}}{n^n m^m}.$$

$$S_{CaF_2} = \frac{\sqrt[3]{DP(CaF_2)}}{4} = \frac{\sqrt[3]{4,0 \cdot 10^{-11}}}{4} = 8,55 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 3. Визначте добуток розчинності стронцій карбонату, якщо його розчинність за 25°C дорівнює 0,001554г/л. $M(SrCO_3) = 148$ г/моль.

Визначимо розчинність $SrCO_3$ в моль/л

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

Стронцій карбонату дисоціює за схемою $SrCO_3 \leftrightarrow Sr^{2+} + CO_3^{2-}$.

Виходячи з рівняння дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності

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

Приклад 4. Чи випаде осад $BaSO_4$ при зливанні 2 мл розчину $BaCl_2$ ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і 2 мл розчину H_2SO_4 ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л)?

При змішуванні двох розчинів концентрація іонів зміниться. Так як концентрація розчинів зворотно пропорційна їх об'єму, тобто $C_1/C_2 = V_2/V_1$, то $C_1 = C_2 \times V_2 / V_1$, звідси обчислюємо концентрацію йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} з урахуванням розбавлення:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \times 2 / (4) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Обчислюємо йонний добуток:

$$[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-6} = 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Знаходимо в довідкових таблицях (додаток 4) значення добутку розчинності $BaSO_4$ ($DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$). Порівнюємо ці дві величини

$$[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = (2,5 \cdot 10^{-11}) < DP(BaSO_4) (1,1 \cdot 10^{-10}).$$

Оскільки йонний добуток менший ніж $DP(BaSO_4)$, то осад $BaSO_4$ не випаде.

Контрольні питання

141. Обчислити розчинність CaF_2 , якщо відомо, що $DP = 4,0 \cdot 10^{-11}$.

142. Розчинність у воді $BaSO_4$ за кімнатної температури рівна $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Обчисліть $DP(BaSO_4)$ і отримані дані порівняйте з табличними.

143. $DP(AgJ) = 1,5 \cdot 10^{-16}$. Обчисліть розчинність AgJ у моль/дм³ і г/дм³.

144. Скільки грамів барію міститься в 200 см³ насиченого водного розчину $BaCO_3$?

145. Визначте добуток розчинності кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069 г/л за температури 25°C.

146. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $DP(Fe(OH)_3) = 3,2 \cdot 10^{-38}$.

147. Обчисліть, чи буде утворюватись осад стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів $SrCl_2$ і K_2SO_4 ? $DP(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$.

148. Визначте, чи буде випадати осад барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів $BaCl_2$ і K_2SO_4 ? $DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

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

150. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині кальцій ортоарсенату. ($DP(Ca_3(AsO_4)_2) = 6,8 \cdot 10^{-19}$).

151. Обчислити розчинність $BaSO_4$, якщо відомо, що $DP = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

152. Визначте, чи буде випадати осад кальцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,01 М розчинів $CaCl_2$ і Na_2SO_4 ? $DP(CaSO_4) = 6,26 \cdot 10^{-5}$.

153. Визначте розчинність кальцій сульфату і концентрацію йонів Ca^{2+} (г/л) в насиченому розчині. $DP(CaSO_4) = 6,26 \cdot 10^{-5}$.

154. $DP(AgCl) = 1,56 \cdot 10^{-10}$. Обчисліть розчинність $AgCl$ у моль/дм³ і г/дм³.

155. Скільки грамів кальцію міститься в 400 см³ насиченого водного розчину $CaCO_3$?

156. Чи випаде осад $BaSO_4$ при зливанні 3 мл розчину $BaCl_2$ ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і 3 мл розчину H_2SO_4 ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л)?

157. Обчислити розчинність $CaCO_3$, якщо відомо, що $DP = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

158. Добуток розчинності Ag_3PO_4 дорівнює $1,3 \cdot 10^{-20}$. Визначити: а) молярні концентрації йонів Ag^+ і PO_4^{3-} ; б) розчинність S (моль/л; г/л).

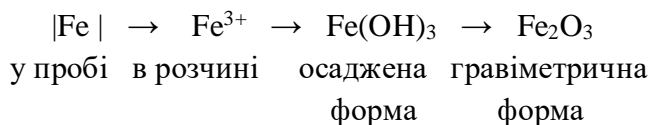
159. Чи випаде осад, якщо змішати 30 мл 0,003 М розчину K_2CrO_4 і 20 мл 0,0002 М розчину $AgNO_3$, якщо добуток розчинності Ag_2CrO_4 дорівнює $8,8 \cdot 10^{-12}$?

160. Визначити добуток розчинності аргентуму бромату, якщо у 200 мл води розчинили 0,35 г $AgBrO_3$.

Тема 9. РОЗРАХУНКИ В ГРАВІМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

Завдання гравіметричного аналізу звичайно полягає у визначенні вмісту елемента (речовини), що розраховують, виходячи з мас наважки й гравіметричної форми осаду.

Гравіметричною (ваговою) формою називають сполуку, що зважують для одержання остаточного результату аналізу. Наприклад, осад ферум (III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у результаті прожарювання повністю переходить у ферум (III) оксид Fe_2O_3 . Останній і називають гравіметричною формою, і саме її зважують наприкінці аналізу.



На практиці в хімічних лабораторіях зазвичай користуються методиками, у яких наведені готові формули для розрахунку результатів аналізу. В ці формули входить постійний множник, який називається *фактором перерахунку* F , що служить для визначення вмісту якого-небудь елемента або компонента в аналізованій пробі, якщо відомо масу гравіметричної форми цього компонента.

В загальному випадку фактор перерахунку (або аналітичний гравіметричний множник) F розраховують за формулою:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{y \cdot M(B)}$$

де, $M(A)$ і $M(B)$ – молярні маси компонента A і його гравіметричної форми B ;

x і y – цілі числа, на які множать молярні маси, щоб загальне число моль елемента в чисельнику й знаменнику було однаковим.

Наприклад, для визначення вмісту Феруму в масі осаду Fe_2O_3 , фактор перерахунку визначають наступним чином:

$$F = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,6922} = 0,6995.$$

В цьому випадку $x=2$, $y=1$, оскільки одна молекула містить два атоми Феруму. Таким чином, число моль Феруму в чисельнику й знаменнику однакове і дорівнює 2. Значення F розраховують або знаходять у довідниковій таблиці.

Для визначення маси наважки речовини, що аналізують, необхідно знати приблизний склад речовини в пробі, а також форму осаду (кристалічна або аморфна) та очікувану масу гравіметричної форми.

Мінімальну масу наважки сухої речовини, що визначають ($m_{\text{визн}}$), розраховують за формулами:

$$m_{\text{визн}} = 0,5 \cdot F; \quad m_{\text{визн}} = 0,1 \cdot F;$$

де, 0,5 г – очікувана маса гравіметричної форми (гр.ф.) для кристалічних,
0,1 г – для аморфних осадів;

F – фактор перерахунку.

Якщо речовина, що аналізують, містить деякі домішки, то масу наважки речовини розраховують за відповідними формулами:

$$V_{\text{визн}} = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100\%}{\rho \cdot C, \%}, \quad V_{\text{визн}} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100\%}{\rho \cdot C, \%},$$

де, ρ – густина рідини, що досліджують.

Вміст речовини, що визначають, розраховують за формулами:

$$m_{\text{визн}}(z) = m_{\text{гр.ф.}} \cdot F, \quad w_{\text{визн}}(\%) = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100\%}{m_{\text{наб}}}.$$

Приклад 1. Розрахуйте масову частку карбонатів кальцію й магнію у вапняку, якщо наважка їх суміші 0,9866г. В результаті аналізу було отримано 0,3755г CaO та 0,4105г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Фактор перерахунку CaCO_3 , який визначають, на гравіметричну форму CaO дорівнює:

$$F = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaO})} = \frac{100,09}{56,08} = 1,78.$$

Знаходимо масу CaCO_3 у наважці вапняку за формулою:

$$m(\text{CaCO}_3) = F \cdot m(\text{CaO}) = 1,78 \cdot 0,3755 = 0,67 \text{ г.}$$

Визначимо масову частку CaCO_3 в наважці:

$$w(\text{CaCO}_3) = 0,67 \cdot 100\% / 0,9866 = 67,91\%.$$

Аналогічно визначимо масову частку MgCO_3 .

Фактор перерахунку MgCO_3 , який визначають, на гравіметричну форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ дорівнює:

$$F = \frac{2M(\text{MgCO}_3)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 84,03}{222,57} = 0,75.$$

Маса MgCO_3 у наважці вапняку:

$$m(\text{MgCO}_3) = F \cdot m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,75 \cdot 0,4105 = 0,31 \text{ г.}$$

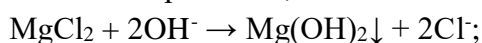
Масова частка MgCO_3 в суміші карбонатів дорівнює:

$$w(\text{MgCO}_3) = 0,31 \cdot 100\% / 0,9866 = 31,42\%.$$

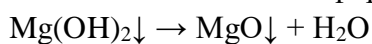
Приклад 2. Визначте мінімальну наважку $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти для визначення Магнію у вигляді MgO .

I спосіб

Складаємо рівняння, згідно яких відбувається осадження і визначення:



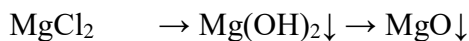
осаджена форма



гравіметрична (вагова) форма

MgO – кристалічний осад, тому гравіметрична форма повинна важити » 0,5 г. Визначимо масу MgCl_2 , яку необхідно взяти:

$$x \text{ г} \qquad \qquad \qquad 0,5 \text{ г}$$



$$M = 95 \text{ г/моль} \qquad \qquad \qquad M = 40 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{MgO}) = m / M = 0,5 / 40 = 0,0125 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{MgO}) = n(\text{MgCl}_2), \text{ тому } n(\text{MgCl}_2) = 0,0125 \text{ (моль);}$$

$$m(\text{MgCl}_2) = M \cdot n = 95 \text{ г/моль} \cdot 0,0125 \text{ моль} = 1,1875 \text{ (г)}$$

Визначаємо масу мінімальної наважки $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти:

$$m(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \text{ х г} \qquad \text{-----} \quad 1,1875 \text{ г } m(\text{MgCl}_2)$$

$$M(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \quad 277,5 \text{ г/моль} \quad \text{-----} \quad 95 \text{ г/моль } M(\text{MgCl}_2)$$

$$m(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = M(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{MgCl}_2) / M(\text{MgCl}_2) = 277,5 \cdot 1,1875 / 95 = 3,4700 \text{ (г)}$$

II спосіб

Для проведення розрахунку мінімальної наважки $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спочатку визначимо фактор перерахунку:

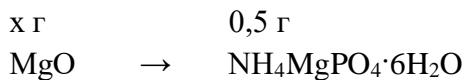
$$F(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{MgO}) = \frac{x \cdot M(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{y \cdot M(\text{MgO})} = \frac{277,5}{40} = 6,9375$$

Маса наважки, враховуючи, що гравіметрична форма повинна важити » 0,5 г, буде дорівнювати:

$$m(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \cdot F = 0,5 \cdot 6,9375 = 3,4700 \text{ (г)}.$$

Приклад 3. Яку наважку доломіту, що містить приблизно 20% MgO , необхідно взяти для аналізу на вміст Магнію, що осаджується у вигляді $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

I спосіб



$$M = 40 \text{ г/моль} \quad M = 245 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = m / M = 0,5 / 245 = 0,002 \text{ (моль);}$$

$$n(\text{MgO}) = n(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), \text{ тому } n(\text{MgO}) = 0,002 \text{ (моль);}$$

$$m(\text{MgO}) = M \cdot n = 40 \text{ г/моль} \cdot 0,002 \text{ моль} = 0,08 \text{ (г)}$$

Визначаємо масу мінімальної наважки доломіту, яку необхідно взяти:

$$m(\text{MgO}) \text{ 0,08 г} \text{ ----- } 20 \%$$

$$m \text{ доломіту } x \text{ г} \text{ ----- } 100 \%$$

$$m \text{ доломіту} = m(\text{MgO}) \cdot 100\% / C \% = 0,08 \cdot 100\% / 20\% = 0,4000 \text{ (г)}.$$

II спосіб

Для розрахунку маси мінімальної наважки доломіту можна скористатися формулою: m

$$m_{\text{нав.доломіту}} = 0,5 \cdot F \cdot 100\% / C\%$$

Визначимо фактор перерахунку:

$$F_{\text{MgO} / \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{x \cdot M(\text{MgO})}{y \cdot M(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{245} = 0,1633,$$

$$m_{\text{нав.доломіту}} = 0,5 \cdot 0,1633 \cdot 100\% / 20\% = 0,4000 \text{ (г)}.$$

Контрольні питання

161. Визначте мінімальну наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти для аналізу на вміст Купруму у вигляді CuO , якщо маса гравіметричної форми дорівнює 0,5 г?

162. Яку наважку кам'яного вугілля, що містить біля 4% Сульфуру, необхідно взяти для аналізу на вміст S, якщо її визначають у вигляді BaSO_4 ?

163. Визначте кількість моль води в кристалогідраті алюміній хлориду за методом гравіметричного аналізу, якщо його наважка має масу 0,7244 г, а одержано алюміній оксиду 0,1528 г.

164. Яку масу речовини, що містить 50% Fe, потрібно взяти для аналізу, щоб маса прожареного осаду Fe_2O_3 становила 0,1 г?

165. Яку наважку піриту зі вмістом Сульфуру 50% потрібно взяти для аналізу, щоб одержати 0,3 г BaSO_4 ?

166. Яку наважку речовини, що містить 20% NaCl і 30% KCl потрібно взяти для визначення хлору у вигляді AgCl (маса осаду 0,5 г).

167. Технічний барій хлорид містить близько 97% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Яку наважку слід взяти для отримання 0,3 г осаду BaSO_4 ?

168. Кристалогідрат алюміній сульфату містить близько 88% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Визначити наважку необхідну для визначення алюмінію у вигляді Al_2O_3 , якщо маса Al_2O_3 0,1 г.

169. Обчислити наважку фосфориту, що містить 20% P_2O_5 , необхідну для одержання 0,3 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

170. Які наважки сплаву, що містить 65% Pb і 15% Sn, потрібно взяти для визначення цих елементів, якщо Плюмбум визначають у вигляді PbSO_4 (маса осаду 0,5 г), а Станум у вигляді SnO_2 (маса осаду 0,2 г)?

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

172. З наважки чавунної стружки масою 1,5462г після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,1436 г SiO_2 і 2,1140 г Fe_2O_3 . Визначте масову частку Силіцію і Феруму в чавуні.

173. Наважку руди 0,4124г розчинили і обробили відповідним способом. Після прожарювання отримали 0,2514г Sb_2S_3 . Обчисліть масову частку Стибію в руді.

174. Наважку сплаву 1,0000г розчинили і після відповідної обробки отримали 0,2500г $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Розрахуйте масову частку CuO у сплаві.

175. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Яку наважку руди необхідно взяти, щоб після відповідної обробки отримати 0,4150г Fe_2O_3 ?

176. З розчину солі Калію отримали осад KClO_4 , маса якого після прожарювання складала 0,1528г. Визначте масу Калію, що міститься в розчині.

177. Розрахуйте масову частку Fe_3O_4 у магнітному залізняку, якщо з 0,6000г технічного залізняка отримали 0,4326г Fe_2O_3 .

178. З наважки сплаву масою 0,5783г після відповідної обробки виділили Купрум у вигляді Cu_2S , маса якого дорівнювала 0,1274г. Визначте масову частку Купруму в сплаві.

179. Технічний барій хлорид містить близько 94% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Яку наважку слід взяти для отримання 0,5 г осаду BaSO_4 ?

180. Розрахуйте масу наважки силікату, який містить 23,54% SiO_2 . При прожарюванні було отримано 0,0894г SiO_2 .

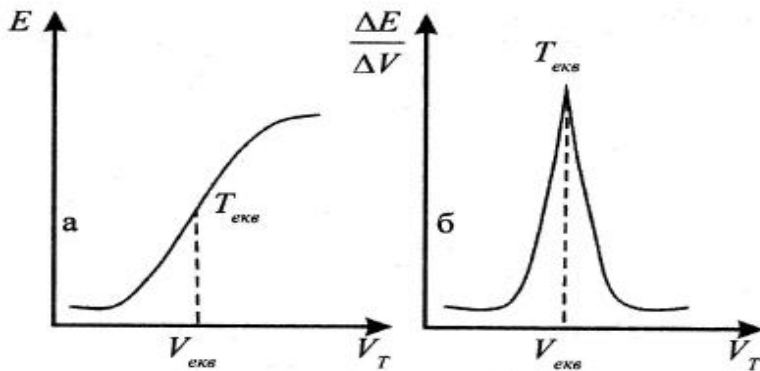
Тема 10. ПОБУДОВА КРИВИХ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ.

Крива титрування — графічне відображення залежності визначуваної в ході титрування величини від об'єму доданого стандартного розчину (титранту).

Ординатою (віссю Y) у графіку залежності є параметр, що фіксується (об'єм, рН, напруга, температура розчину тощо), а абсцисою (незалежною змінною, віссю X) — кількість доданого титранту. Інколи абсцисою виступає ступінь відтитрованості (позначається τ або f) — відношення кількості речовини титранту до кількості визначуваної речовини. Цей показник може використовуватися або у вигляді абсолютного значення, або у ж відсотках.

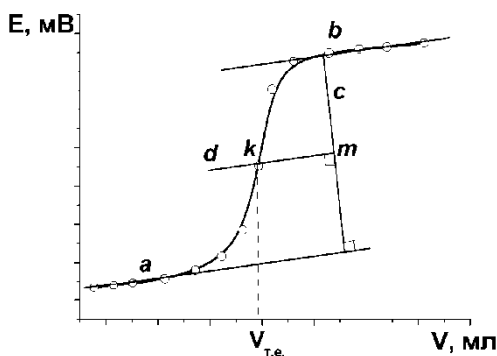
Якщо в ході титрування фіксовані значення змінюються на кілька порядків, для зручності застосовують побудову логарифмічних залежностей — величину A на осі Y представляють у вигляді $-\lg A$ (аналогічно до рН, який є логарифмом $-\lg H^+$). Логарифмічні криві характерні для кислотно-основних і окисно-відновних титрувань.

Важливою властивістю кривої титрування є нерівномірність зміни визначуваної величини при в ході аналізу. Спочатку величина змінюється незначним чином, формуючи полого частину кривої. По мірі наближення до точки еквівалентності зміни стають більш різкими (не рідкістю є моментальні, стрибкоподібні зміни), а після проходження точки вони зменшуються і формують другу полого частину кривої (аналогічно можуть відбуватися другий, третій стрибки — у випадку титрування багатоосновних кислот).



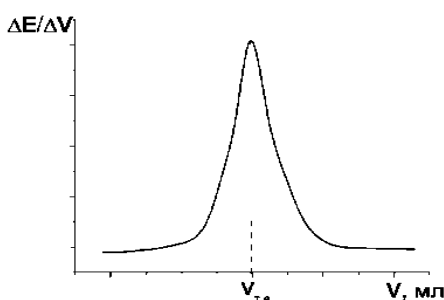
Зазвичай використовують 2 типи кривих титрування інтегральну та диференціальну.

Криві потенціометричного титрування: а — інтегральна крива титрування; б — диференціальна крива титрування.



Для визначення точки еквівалентності можна скористатися двома способами.

1). Через експериментальні точки відрізків а і б проводять дві паралельні прямі, проводять перпендикуляр с до них та знаходять середину цього перпендикуляру m. Опускають перпендикуляр d до точки m. Точка k перетину перпендикуляру d з кривою титрування і є точною еквівалентності. Об'єм $V_{т.е.}$ є еквівалентним об'ємом.



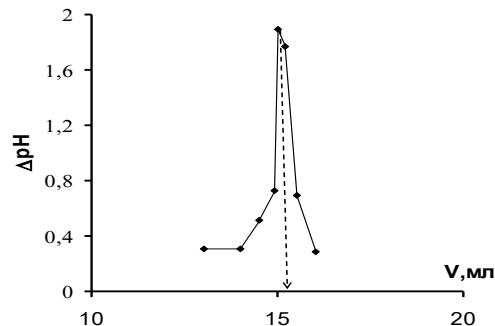
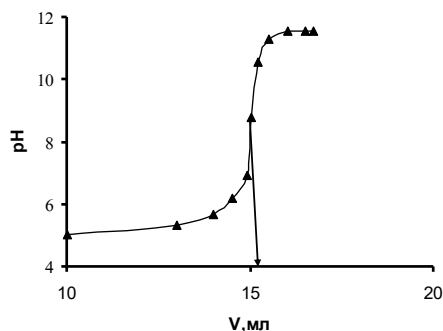
2). Більш точний спосіб — знайти максимум на диференціальній кривій у координатах $\Delta E/\Delta V (\Delta pH/\Delta V) - V$, де $\Delta E (\Delta pH)$ — це зміна потенціалу (рН) після кожного доливання титранту, тобто різниця потенціалу (рН) між двома сусідніми точками, ΔV — різниця об'ємів між двома сусідніми точками.

Приклад 1. Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного потенціометричного титрування і визначити концентрацію CH_3COOH (г/л), якщо при титруванні 10мл цієї кислоти 0,1М розчином КОН отримані наступні результати

V_{KOH} , мл	10,00	13,00	14,00	14,5	14,9	15,00	15,10	15,50	16,00
pH	5,05	5,36	5,67	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	1,58

Для побудови графіка у координатах $\Delta\text{pH}-V$ необхідно розрахувати різницю $\text{pH}_2 - \text{pH}_1$

ΔpH	0,31	0,31	0,52	0,73	1,9	1,77	0,7	0,29
-------------------	------	------	------	------	-----	------	-----	------



Залежність pH розчину від об'єму титранту (інтегральна крива титрування).

Залежність $\Delta\text{pH}-V$ (диференційна крива титрування).

Із побудованих графіків видно, що найбільш точні результати визначення об'єму титранту, що пішов на титрування, дає залежність $\Delta\text{pH}-V$. Визначивши $V_T = 15,2\text{мл}$, розрахуємо концентрацію кислоти, виходячи із закону еквівалентів

$$C_k \cdot V_k = C_l \cdot V_l; C_k = \frac{C_l \cdot V_l}{V_k} = \frac{0,1 \cdot 15,2}{10} = 0,152\text{М}$$

Масу кислоти визначаємо за формулою

$$m_k = C_k \cdot M_k,$$

де M_k – молярна маса оцтової кислоти, 60г/моль.

$$m_k = 0,152 \cdot 60 = 9,12 \text{ г/л.}$$

Контрольні питання

181. Побудувати інтегральну та диференціальну криві титрування і визначити концентрацію (у г/л) CaCl_2 в розчині, якщо при титруванні 20,0 см³ досліджуваного розчину 0,050 н. розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (февк.=1/2) одержали такі дані:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

182. При потенціометричному титруванні 20,0 см³ розчину хлоридної кислоти 0,10 М розчином NaOH одержали такі дані:

$V(\text{NaOH})$, мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Побудувати криві титрування в координатах E-V та $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$ і визначити молярну еквівалентну концентрацію HCl у розчині.

183. Досліджуваний розчин HCl розбавили в колбі об'ємом 100 см³ і аліквоту об'ємом 20,0 см³ потенціометрично відтитрували 0,10 М розчином NaOH. Одержали такі дані:

$V(\text{NaOH})$, мл	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити вміст (у мг) HCl у розчині.

184. Досліджуваний розчин метиламіну CH_3NH_2 об'ємом $20,0 \text{ см}^3$ розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Аліквоту об'ємом $10,0 \text{ см}^3$ одержаного розчинупотенціометрично відтитрували $0,10 \text{ М}$ розчином HCl. Одержали такі дані:

V(HCl), мл	12,0	15,0	17,0	17,8	18,0	18,5	19,0	17,5	18,2
pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	3,28	2,89	5,99	2,58

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити концентрацію (у моль/л) CH_3NH_2 в розчині.

185. Побудувати криві титрування в координатах E–V та $\Delta V/\Delta E$ –V і визначити концентрацію (у г/л) MgBr_2 в розчині, якщо при титруванні $20,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину $0,10 \text{ н.}$ розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (февк.=1/2) одержали такі дані:

V($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E, мВ	501	526	552	570	589	629	704	737	757

186. При потенціометричному титруванні $20,0 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти $0,10 \text{ М}$ розчином NaOH одержали такі дані:

V(NaOH), мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678

Побудувати криві титрування в координатах E–V та $\Delta V/\Delta E$ –V і визначити концентрацію (у г/л) HCl в розчині.

187. Досліджуваний розчин метиламіну CH_3NH_2 об'ємом $20,0 \text{ см}^3$ розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 . Аліквоту об'ємом $10,0 \text{ см}^3$ одержаного розчинупотенціометрично відтитрували $0,10 \text{ М}$ розчином HCl. Одержали такі дані:

V(HCl), мл	12,0	15,0	17,0	17,8	18,0	18,5	19,0	19,5	20,2
E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678	86

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити концентрацію (у моль/л) CH_3NH_2 в розчині.

188. При потенціометричному титруванні $10,0 \text{ см}^3$ розчину хлоридної кислоти $0,10 \text{ М}$ розчином NaOH одержали такі дані:

V(NaOH), мл	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40	2,60
E, мВ	383	389	398	420	509	547	562	568

Побудувати криві титрування в координатах E–V та $\Delta V/\Delta E$ –V і визначити концентрацію (у г/л) HCl в розчині.

189. Побудувати інтегральну та диференціальну криві титрування і визначити концентрацію (у г/л) CaCl_2 в розчині, якщо при титруванні $10,0 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину $0,050 \text{ н.}$ розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (февк.=1/2) одержали такі дані:

V($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), мл	3,80	4,00	4,20	4,40	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40
E, мВ	435	440	447	458	474	512	595	615	625

190. Досліджуваний розчин HCl розбавили в колбі об'ємом 100 см^3 і аліквоту об'ємом $10,0 \text{ см}^3$ потенціометрично відтитрували $0,10 \text{ М}$ розчином NaOH. Одержали такі дані:

V(NaOH), мл	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

Побудувати інтегральну та диференціальну криві потенціометричного титрування і визначити вміст (у мг) HCl у розчині.

Тема 11. РОЗРАХУНКИ В РЕФРАКТОМЕТРІЇ.

Заломленням, або рефракцією (від латинського *refractus* – заломлений) називають зміну напрямку прямолінійного розповсюдження світла при переході з одного середовища в інше.

Заломлення, як і поглинання, світла є наслідком взаємодії його з середовищем.

Відносним показником заломлення $n_{відн.}$ називають відношення швидкостей світла у двох середовищах:

$$n_{відн.} = V_1 / V_2.$$

де V_1 і V_2 – швидкості розповсюдження світла відповідно в середовищі I і II, за умови, що $V_1 > V_2$.

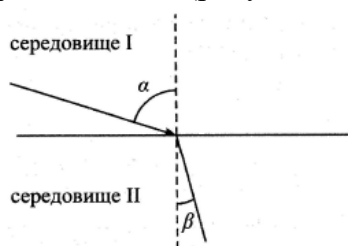
Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі падаючого світла, температури і тиску.

Згідно з законами заломлення світла під час переходу світла з оптично менш щільного середовища I в середовище з більшою оптичною густиною II кут падіння світла α завжди більший кута заломлення β (рис. 1), мають місце рівності:

$$n_{відн.} = \sin \alpha / \sin \beta = n_2 / n_1.$$

де α – кут падіння світла, β – кут заломлення світла,

n_1 і n_2 – показники заломлення середовищ I і II (рисунок).



Рефрактометрія (від лат. *refractus* – заломлений і греч. *metreo* – міряю) – це метод дослідження речовин, заснований на визначенні показника заломлення і деяких його функцій. Рефрактометричний аналіз застосовується для ідентифікації хімічних сполук, кількісного і структурного аналізу, визначення фізико-хімічних параметрів речовин.

Для рідин та твердих речовин показник заломлення n найчастіше визначають відносно повітря, а для газів – відносно вакууму.

Значення n залежать від довжини хвилі l світла та температури. Наприклад, показник заломлення при 20°C для D-лінії спектра атома Натрію ($l = 589,3$ нм) – n_D^{20} . Для газів необхідно враховувати залежність n від тиску.

Вплив температури на показник заломлення визначається двома факторами: зміною концентрації речовини та залежністю поляризуємості молекул від температури. Температурний коефіцієнт показника заломлення пропорційний температурному коефіцієнту густини. Оскільки усі рідини при нагріванні розширюються, то їхні показники заломлення зменшуються при підвищенні температури. Температурний коефіцієнт залежить від температури рідини, але для незначних температурних інтервалів може вважатися сталим. Тиск майже не впливає на показник заломлення рідин.

В основі рефрактометричного аналізу є формула Лоренц-Лорентца, яка пов'язує показник заломлення n ізотропної речовини із кількістю молекул N в одиниці об'єму та поляризуємістю a молекул речовини:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} N \cdot a.$$

Формула Лоренц-Лорентца дозволяє визначати поляризуємість a за вимірними показниками заломлення речовини n .

Існує емпіричне правило, відповідно до якого рефракцію складної хімічної сполуки можна розрахувати додаванням рефракції складових його елементів.

Питому рефракцію для певної хімічної речовини (при певній довжині хвилі l світла) можна визначити за формулою:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

де ρ – густина речовини, пропорційна концентрації молекул N .

Атомну рефракцію розраховують за формулою:

$$R = A \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{A}{\rho}$$

де A – атомна маса елемента.

Молярну рефракцію розраховують за формулою:

$$R_M = M \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} N_A \cdot \alpha$$

де M – молекулярна маса;

N_A – стала Авогадро.

Правило адитивності: $R = R_1 + R_2 + \dots + R_n$, де $R_{1,2,3,\dots}$ – атомні рефракції елементів і рефракції хімічних зв'язків в молекулі (наведені в довідниковій літературі).

В основі рефрактометричних визначень розчинів лежить залежність між концентрацією речовини у розчині та його показником заломлення, яку виражають формулою:

$$n = n_0 + F \cdot C,$$

де n – показник заломлення розчину;

n_0 – показник заломлення розчинника;

C – концентрація розчину, %;

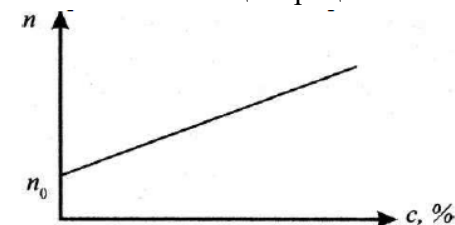
F – фактор перерахунку, що дорівнює приросту показника заломлення при збільшенні концентрації на 1% (встановлюють експериментальним шляхом або розраховують за таблицями показників заломлення).

Прилади, які використовують для вимірювання величини n , називають рефрактометрами. Існує два основні типи цих приладів: рефрактометри типу Аббе і рефрактометри типу Пульфріха. Вимірювання n ґрунтується на визначенні величини граничного кута заломлення.

Для рефрактометрів Аббе головним і характерним вузлом є призматичний блок, що складається з вимірювальної і освітлювальної призми. Точність вимірювань величин показника заломлення $\pm(1-2 \cdot 10^{-4})$, межі вимірювань 1,3-1,7.

Рефрактометри типу Пульфріха мають більшу точність вимірювань $\pm(1-2 \cdot 10^{-5})$, межа вимірювання значно вища – 1,9. Ці прилади не мають призматичного блоку.

Залежність показника заломлення n гомогенної двокомпонентної системи від її складу досліджуваної системи, за графіком можна встановлюють експериментально, шляхом визначення показника заломлення для ряду стандартних систем, вміст компонентів в яких відомий. На підставі одержаних даних будують градувальний графік в координатах: показник заломлення – вміст



Приклад 1. Визначте молярну рефракцію пентану C_5H_{12} , якщо показник заломлення n дорівнює 1,3577, а густина дорівнює 0,6262. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

Молекулярна маса пентану $M(C_5H_{12}) = 72$ г/моль. Молярну рефракцію пентану розраховуємо за формулою:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{(1,3577^2 - 1)}{(1,3577^2 + 2)} \cdot \frac{72}{0,6262} = \frac{0,8433 \cdot 72}{3,8433 \cdot 0,6262} = 25,23.$$

За таблицями атомних рефракцій (додатки 5,6): $R_C = 2,418$; $R_H = 1,100$, тоді

$$R_{C_5H_{12}} = 5 \cdot 2,418 + 12 \cdot 1,100 = 12,09 + 13,20 = 25,29$$

Графічна формула пентану $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, за таблицями рефракцій зв'язків: $R_{C-C} = 1,296$; $R_{C-H} = 1,676$, тоді за правилом адитивності:

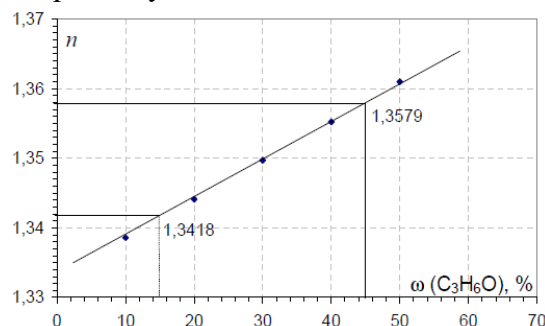
$$R_{C_5H_{12}} = 4 \cdot R_{C-C} + 12 \cdot R_{C-H} = 4 \cdot 1,296 + 12 \cdot 1,676 = 5,184 + 20,11 = 25,29.$$

Приклад 2. Для визначення складу водно-ацетонового розчину були виміряні показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

$\omega(C_3H_6O), \%$	10	20	30	40	50
n	1,3386	1,3442	1,3496	1,3552	1,3610

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівняння вміст (y %) ацетону, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x = 1,3500$.

За наведеними даними будемо калібрувальний графік залежності показника заломлення від концентрації водно-ацетонового розчину:



Рівняння залежності показника заломлення від концентрації визначаємо за методом обраних точок: для концентрації 15% показник заломлення $n = 1,3418$, а для концентрації 45% – $n = 1,3579$. Складаємо рівняння:

$$\begin{cases} 1,3418 = n_0 + F \cdot 15; \\ 1,3579 = n_0 + F \cdot 45. \end{cases}$$

Розв'язавши систему рівнянь знаходимо $n_0 = 1,3339$, а $F = 0,00053$. Тоді рівняння залежності має вигляд: $n = 1,3339 + 0,00053 \cdot C$.

За графіком знаходимо, що показнику заломлення $n_x = 1,3500$ відповідає концентрація 30,4 %, а підставивши значення показника заломлення у рівняння одержуємо:

$$C = \frac{n - n_0}{F} = \frac{1,3500 - 1,3339}{0,00053} = \frac{0,0161}{0,00053} = 30,38\%.$$

Приклад 3. Показник заломлення стандартного 50%-го водного розчину етиленгліколю дорівнює $n_{ст.} = 1,3831$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначити концентрацію (y моль/л) водного розчину етиленгліколю, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x = 1,3536$, густина дорівнює $\rho = 1,05$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0 = 1,3330$.

За рівнянням залежності між концентрацією стандартного розчину речовини та його показником заломлення визначаємо коефіцієнт приросту показника заломлення: $n = n_0 + F \cdot C$, звідси

$$F = \frac{n - n_0}{C} = \frac{1,3831 - 1,3330}{50} = \frac{5,01 \cdot 10^{-2}}{50} = 1,002 \cdot 10^{-3}.$$

Визначаємо масову (y %) концентрацію досліджуваного розчину етиленгліколю:

$$C = \frac{n - n_0}{F} = \frac{1,3536 - 1,3330}{1,002 \cdot 10^{-3}} = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{1,002 \cdot 10^{-3}} = 21,56 \%$$

Розраховуємо об'єм, який займає 100 г досліджуваного розчину:

$$V = m/\rho = 100/1,05 = 95,24 \text{ мл, тоді}$$

$$21,56 \text{ г} \text{ — в } 95,24 \text{ мл}$$

$$x \text{ г} \text{ — в } 1000 \text{ мл} \quad x = 226,37 \text{ г/л.}$$

Розраховуємо молярну концентрацією етиленгліколю: $M(C_2H_6O_2) = 62 \text{ г/моль}$, тоді

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{226,37}{62 \cdot 1} = 3,65 \text{ моль/л.}$$

Контрольні питання.

191. Визначте молярну рефракцію чотирьохлористого вуглецю CCl_4 , якщо показник заломлення n дорівнює 1,4603, а густина дорівнює 1,604. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

192. Визначте молярну рефракцію йодистого метилу CH_3I , якщо показник заломлення n дорівнює 1,5257, а густина дорівнює 2,2790. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

193. Визначте молярну рефракцію бромбензолу C_6H_5Br , якщо показник заломлення n дорівнює 1,5197, а густина дорівнює 1,4950. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

194. Визначте молярну рефракцію оцтової кислоти CH_3COOH , якщо показник заломлення n дорівнює 1,3698, а густина дорівнює 1,0493. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

195. Визначте молярну рефракцію пропілового спирту C_3H_7OH , якщо показник заломлення n дорівнює 1,3832, а густина дорівнює 0,8035. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

196. Визначте молярну рефракцію нітробензолу $C_6H_5NO_2$, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5455, а густина дорівнює 1,2034. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

197. Визначте молярну рефракцію піридину C_5H_5N , якщо показник заломлення n дорівнює 1,5056, а густина дорівнює 0,9831. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

198. Для визначення складу водних розчинів пропілового спирту були виміряні показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

$\omega(C_3H_8O)$, %	10	20	30	40	50
n	1,3396	1,3464	1,3532	1,3598	1,3664

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (y %) пропілового спирту, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x = 1,3498$.

199. Для визначення складу водних розчинів аскорбінової кислоти показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

$\omega(C_6H_8O_6)$, %	5	10	15	20	25
n	1,3410	1,3490	1,3570	1,3650	1,3730

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (y %) аскорбінової кислоти, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x = 1,34598$.

200. Для визначення складу водних розчинів пропілового спирту були виміряні показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

ω (C ₃ H ₈ O), %	10	10	15	20	25
n	1,3362	1,3396	1,3431	1,3464	1,3502

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (у %) пропілового спирту, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3424$.

201. Для визначення складу водних розчинів аскорбінової кислоти показники заломлення стандартних розчинів такого складу:

ω (C ₆ H ₈ O ₆), %	5	10	15	20	25
n	1,3410	1,3490	1,3570	1,3650	1,3730

Побудувати калібрувальний графік, вивести рівняння залежності показника заломлення від концентрації і визначити за графіком та за рівнянням вміст (у %) аскорбінової кислоти, якщо показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3598$.

202. Показник заломлення стандартного 6%-го водного розчину натрій хлориду NaCl дорівнює $n_{ст.}=1,3433$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у г/мл) водного розчину натрій хлориду, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3382$, густина дорівнює $\rho=1,07$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

203. Показник заломлення стандартного 8,2%-го водного розчину ацетону C₃H₆O дорівнює $n_{ст.}=1,3473$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у моль/л) водного розчину ацетону, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3524$, густина дорівнює $\rho=0,96$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

204. Показник заломлення стандартного 20%-го водного розчину гліцерину C₃H₈O₃ дорівнює $n_{ст.}=1,3575$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у моль/л) водного розчину гліцерину, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3785$, густина дорівнює $\rho=1,07$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

205. Показник заломлення стандартного 19,25%-го водного розчину оцтової кислоти CH₃COOH дорівнює $n_{ст.}=1,3468$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у %) водного розчину оцтової кислоти, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3385$, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3330$.

206. Показник заломлення стандартного 10%-го водного розчину натрій хлориду NaCl дорівнює $n_{ст.}=1,3455$. Вважаючи, що між коефіцієнтом заломлення та концентрацією існує лінійна залежність, визначте концентрацію (у г/мл) водного розчину натрій хлориду, якщо відомо, що показник заломлення досліджуваного розчину $n_x=1,3380$, густина дорівнює $\rho=1,07$ г/см³, а показник заломлення розчинника $n_0=1,3328$.

207. Визначте молярну рефракцію бромбензолу C₆H₅Br, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5197, а густина дорівнює 1,4950. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

208. Визначте молярну рефракцію оцтової кислоти CH₃COOH, якщо показник заломлення n дорівнює 1,3698, а густина дорівнює 1,0493. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

209. Визначте молярну рефракцію нітробензолу C₆H₅NO₂, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5455, а густина дорівнює 1,2034. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

210. Визначте молярну рефракцію піридину C₅H₅N, якщо показник заломлення n дорівнює 1,5056, а густина дорівнює 0,9831. Порівняйте визначену рефракцію з розрахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язків.

12. РОЗРАХУНКИ У ФОТОМЕТРІЇ.

В основі фотометричного аналізу лежить здатність речовини поглинати або відбивати електромагнітне випромінювання оптичного діапазону.

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною (λ) від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області:

- ультрафіолетову (УФ) – (100-380 нм);
- видиму – (380-760 нм);
- інфрачервону (ІЧ) – (760-10000 нм).

Метод аналізу, заснований на вибірковому поглинанні світлового випромінювання часточками, молекулами, або іонами речовини в розчині, називається абсорбційною спектроскопією.

При певних довжинах хвиль відбувається інтенсивне світло поглинання часточками (молекулами або іонами) речовини в розчині, а при деяких – світло не поглинається. Характер поглинання залежить від природи речовини, на цьому заснований якісний аналіз. Для кількісного визначення речовини користуються залежністю світлопоглинання від її концентрації. Забарвлені речовини поглинають випромінювання у видимій області спектра – від 380 до 760 нм.

Уявний колір розчину (забарвлення поглинаючого середовища)	Інтервал довжин хвиль поглинання світла, нм	Колір поглинаючої частини спектру
жовто-зелений	380 – 440	фіолетовий
жовтий	440 – 480	синій
оранжевий	480 – 490	зеленувато-синій
червоний	490 – 500	синьо-зелений
пурпурний	500 – 560	зелений
фіолетовий	560 – 575	жовто-зелений
синій	575 – 595	жовтий
зеленувато-синій	595 – 605	оранжевий
синьо-зелений	605 – 730	червоний
зелений	730 – 760	пурпурний

Між кількістю поглиненого електромагнітного випромінювання, товщиною шару поглинаючої речовини та її концентрацією існує визначена залежність, яку виражають за допомогою об'єднаного закону світлопоглинання – закону Бугера-Ламберта-Бера, математичним виразом якого є:

$$D = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C ,$$

D – оптична густина розчину;

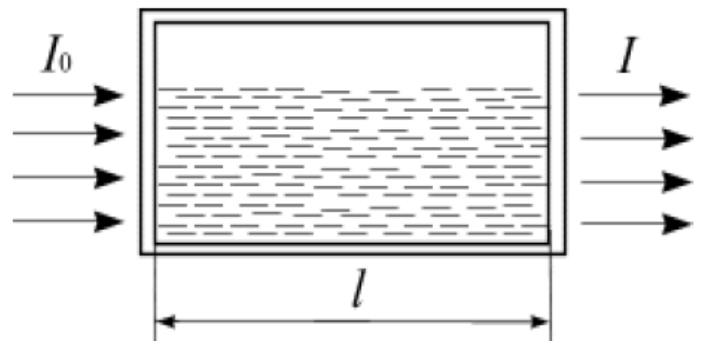
T – світлопропускання розчину;

I_0 та I – початкова інтенсивність та інтенсивність, що пройшла через розчин, відповідно;

C – концентрація розчину, моль/л;

l – товщина шару (або товщина кювети), см;

ε – молярний коефіцієнт поглинання (константа для певної речовини при певній довжині хвилі світлового випромінювання).



Приклад 1. При фотометричному визначенні титану з хромотроповою кислотою в розчині, що містить 0,45 мкг титану в 1 см³, в кюветі з товщиною шару 5 см одержали відхилення за

шкалою гальванометра 90 мкА. Для початкового потоку світла відхилення за шкалою гальванометра становить 155 мкА. Визначте молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу.

За рівнянням основного закону світло поглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad \text{або} \quad \lg I_0 - \lg I = \varepsilon \cdot l \cdot C.$$

Розраховуємо молярну концентрацію титану:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,45 \cdot 10^{-6}}{47,9 \cdot 0,001} = 0,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

З наведеного вище рівняння Бугера-Ламберта-Бера одержуємо:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0 - \lg I}{l \cdot C} = \frac{\lg 155 - \lg 90}{5 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5}} = 5023,2.$$

Приклад 2. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу берилію з ацетилацетоном у хлороформі при довжині хвилі 295 нм дорівнює 31600. Який мінімальний вміст Берилію (у %) можна визначити в наважці масою 1 г, що розчинили в 50 см³, в кюветі з товщиною шару 5 см, якщо мінімальна оптична густина, яку реєструє фотометр, дорівнює 0,025?

За законом Бугера-Ламберта-Бера визначаємо молярну концентрацію берилію:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,025}{31600 \cdot 5} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо вміст Берилію в колбі об'ємом 50 см³:

$$m = \frac{C_M \cdot M \cdot V_{\kappa}}{1000} = \frac{1,58 \cdot 10^{-7} \cdot 9,01 \cdot 50}{1000} = 7,19 \cdot 10^{-8} \text{ г.}$$

Звідси вміст Берилію (у %) дорівнює:

$$\omega(\%) = \frac{m \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{7,19 \cdot 10^{-8} \cdot 100}{1} = 7,91 \cdot 10^{-6} \text{ \%}.$$

Контрольні питання.

Використавши рівняння об'єднаного закону світлопоглинання Бугера- Ламберта-Бера визначте параметр, позначений «X» у вказаних одиницях:

№ питання	Досліджувана речовина	Молярний коефіцієнт поглинання	Товщина шару, l, см ⁻¹	Концентрація C	Оптична густина D
211	MnO ₄ ⁻	2420	1,0	1,5 г/л	X
212	Al ³⁺	6700	X	2,5 · 10 ⁻⁵ моль/л	0,837
213	Хінолін	4500	2,0	3мг/л	X
214	Азобензол	1100	5,0	X моль/л	0,356
215	Fe ³⁺	1800	3,0	X мг/л	0,652
216	Al ³⁺	6700	3,0	2,5 · 10 ⁻⁵ моль/л	X
217	Хінолін	4500	3,0	1,5мг/л	X
218	Азобензол	1100	3,0	X г/л	0,242
219	MnO ₄ ⁻	2420	1,0	1,5 г/л	X
220	Fe ³⁺	1800	2,0	X моль/л	0,852

ДОДАТКИ

Додаток 1. Молекулярні маси деяких речовин

Речовина	Мг	Речовина	Мг	Речовина	Мг
HCl	36,46	Cu(NO ₃) ₂	187,56	Na ₂ SO ₄	142,04
H ₂ SO ₄	98,08	CuCl ₂	134,45	NH ₃	17,03
HNO ₃	63,01	CuSO ₄	159,61	NH ₄ Cl	53,49
H ₃ PO ₄	98,00	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,69	KCl	74,55
BaCl ₂	208,23	H ₂ C ₂ O ₄	90,04	K ₂ CrO ₄	194,19
Ba(OH) ₂	171,34	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00	K ₃ PO ₄	212,27
CH ₃ COOH	60,05	Na ₂ CO ₃	105,99	K ₂ HPO ₄	174,18
CH ₃ COOK	98,14	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	286,14	KH ₂ PO ₄	136,09
CH ₃ COONa	82,03	NaCl	58,44	KOH	56,11
Ca(NO ₃) ₂	164,09	NaNO ₃	84,99	KNO ₃	101,10
CaCl ₂	110,98	NaOH	40,00	K ₂ SO ₄	174,26

Додаток 2. Константи протолізу кислот та основ у водних розчинах Кислоти

Формула	K _a	pK _a	Формула	K _a	pK _a
H ₃ AsO ₄	5,6·10 ⁻⁵	2,25	HNO ₂	6,9·10 ⁻⁴	3,16
H ₂ AsO ₄ ⁻	1,7·10 ⁻⁷	6,77	H ₃ PO ₄	7,1·10 ⁻³	2,15
HAsO ₄ ²⁻	3,0·10 ⁻¹²	11,5	H ₂ PO ₄ ⁻	6,2·10 ⁻⁸	7,21
H ₃ AsO ₃	5,9·10 ⁻¹⁰	9,23	HPO ₄ ²⁻	5,0·10 ⁻¹³	12,3
HCOOH	1,8·10 ⁻⁴	3,75	H ₃ PO ₃	3,1·10 ⁻²	1,51
CH ₃ COOH	1,74·10 ⁻⁵	4,76	H ₂ PO ₃ ⁻	1,6·10 ⁻⁷	6,80
C ₆ H ₅ COOH	6,3·10 ⁻⁵	4,20	H ₄ P ₂ O ₇	1,2·10 ⁻¹	0,91
H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻⁷	6,35	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	7,9·10 ⁻³	2,10
HCO ₃ ⁻	4,8·10 ⁻¹¹	10,32	H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻	2,0·10 ⁻⁷	6,70
H ₂ C ₂ O ₄	5,6·10 ⁻²	1,25	HP ₂ O ₇ ³⁻	4,8·10 ⁻¹⁰	9,32
HC ₂ O ₄ ⁻	5,4·10 ⁻⁵	4,26	H ₂ S	1,0·10 ⁻⁷	6,99
HCN	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30	HS ⁻	2,5·10 ⁻¹³	12,6
H ₂ CrO ₄	1,6·10 ⁻⁴	3,80	H ₂ SO ₃	1,4·10 ⁻²	1,85
HCrO ₄ ⁻	3,2·10 ⁻⁷	6,50	HSO ₃ ⁻	6,2·10 ⁻⁸	7,20
H ₂ MoO ₄	2,9·10 ⁻³	2,54	HF	6,2·10 ⁻⁴	3,21
HMoO ₄ ⁻	1,4·10 ⁻⁴	3,86	H ₂ O ₂	2,0·10 ⁻¹²	11,7

ОСНОВИ

Формула	K _b	pK _b
NH ₃	1,76·10 ⁻⁵	4,75
N ₂ H ₄	9,3·10 ⁻⁷	6,03
NH ₂ OH	8,9·10 ⁻⁹	8,05
CH ₃ NH ₂	4,6·10 ⁻³	3,34
C ₆ H ₅ NH ₂	4,3·10 ⁻¹⁰	9,37

**Додаток 3. Коефіцієнти активності йонів
за різних значень йонної сили розчину**

μ	γ_{M^+}	$\gamma_{M^{2+}}$	$\gamma_{M^{3+}}$	μ	γ_{M^+}	$\gamma_{M^{2+}}$	$\gamma_{M^{3+}}$
0,001	0,965	0,866	0,724	0,04	0,829	0,473	0,185
0,002	0,951	0,819	0,638	0,05	0,816	0,442	0,160
0,003	0,941	0,785	0,580	0,06	0,804	0,418	0,140
0,004	0,933	0,758	0,536	0,07	0,794	0,398	0,126
0,005	0,926	0,736	0,501	0,08	0,785	0,381	0,114
0,006	0,920	0,716	0,472	0,09	0,778	0,366	0,104
0,007	0,914	0,699	0,447	0,1	0,771	0,353	0,096
0,008	0,909	0,684	0,425	0,2	0,727	0,280	0,057
0,009	0,905	0,670	0,406	0,3	0,706	0,248	0,044
0,01	0,900	0,657	0,389	0,4	0,694	0,233	0,038
0,02	0,868	0,568	0,280	0,5	0,689	0,225	0,035
0,03	0,846	0,512	0,222	0,6	0,686	0,222	0,034

Додаток 4. Добутки розчинності малорозчинних електролітів за 25°C

Речовина	Добуток розчинності	Речовина	Добуток розчинності	Речовина	Добуток розчинності
AgBr	$6,3 \cdot 10^{-13}$	Cd(OH) ₂	$2,4 \cdot 10^{-13}$	NiCO ₃	$1,35 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-18}$	NiS (α)	$3 \cdot 10^{-21}$
AgSCN	$1,16 \cdot 10^{-12}$	CoS (α)	$3,1 \cdot 10^{-23}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CO ₃	$6,15 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,05 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	PbCrO ₄	$1,77 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2 \cdot 10^{-7}$	CuC ₂ O ₄	$2,5 \cdot 10^{-22}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$2 \cdot 10^{-47}$	Pb(OH) ₂	$\sim 10^{-24}$
AgOH	$2 \cdot 10^{-8}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	FeCO ₃	$2,11 \cdot 10^{-11}$	PbSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Sb(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-26}$
BaCO ₃	$7 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	Sb(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-42}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	Sb ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-30}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,1 \cdot 10^{-18}$	SnO (OH)	$\sim 10^{-11}$
Bi(OH) ₃	$4,3 \cdot 10^{-31}$	Hg ₂ I ₂	$3,7 \cdot 10^{-29}$	SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Bi ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-72}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	SrCO ₃	$9,42 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	MgCO ₃ ·H ₂ O	$1 \cdot 10^{-25}$	SrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-2}$	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$6,26 \cdot 10^{-5}$	Mn(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-26}$
CaSO ₄ ·H ₂ O	$1,3 \cdot 10^{-4}$	MnS	$5,6 \cdot 10^{-16}$	ZnS (β)	$1,1 \cdot 10^{-24}$

Додаток 5. Рефракції хімічних зв'язків за Фотелем

Зв'язок	Рефракція зв'язку для лінії D	Зв'язок	Рефракція зв'язку для лінії D
C-H	1,676	P-C	3,575
C-C	1,296	P-Cl	8,856
C=C	4,17	P-H	4,010
C≡C (кінцева)	5,87	P-O	3,102
C≡C (не кінцева)*	6,24	P→O	-1,032
C-C у циклопропановому кільці	1,49	P-S	7,583
C-C у циклобутановому кільці	1,37	P=S	6,866
C-C у циклопентановому кільці	1,26	Si-C	2,52
C-C у циклогексановому кільці	1,27	Si-C _{ар}	2,93
C _{ар} -C _{ар}	2,688	Si-F	1,7
C-F*	1,44	Si-Cl	7,11
C-Cl	6,51	Si-Br	10,24
C-Br	9,39	Si-Si	5,89
C-I	14,61	Si-O	1,80
C-O в ефірах	1,54	Si-H	3,17
C-O в ацеталях	1,46	Si-S	6,14
C=O	3,32	Si-N	2,16
C=O у метилкетонах	3,49	Ge-C	3,05
C-S	4,61	Ge-Cl	7,6
C=S	11,91	Ge-Br	11,1
C-N**	1,57	Ge-I	16,7
C=N	3,76	Ge-F	1,3
C≡N	4,82	Ge-O	2,47
O-H у спиртах	1,66	Ge-S	7,02
O-H у кислотах	1,80	Ge-N	2,33
S-H	4,80	Pb-C	5,26
S-S	8,11	Hg-C	7,21
S-O	4,94	Sn-C	4,16
S→O	-0,20	Sn-C _{ар}	3,78
N-H	1,76	Sn-Cl	8,91
N-O	2,43	Sn-Br	12,00
N→O	1,78	Sn-I	17,92
N=O	4,00	Sn-Sn	10,77
N-N	1,99	Sn-O	3,84
N=N	4,12		

Додаток 5. Атомні рефракції

Атоми, групи та особливості їх структури	Атомна рефракція R_D
Карбон (з простими зв'язками)	2,418
Гідроген	1,100
Оксиген	
в гідроксильній групі	1,525
в ефірах	1,643
в карбоксильній групі	2,211
Нітроген	
в аліфатичних амінах	
первинних	2,322
вторинних	2,499
третинних	2,840
в нітрилах	3,070
в імідах	3,776
Хлор	5,967
Бром	8,865
Йод	13,900

A-46

Аналітична хімія [Текст]: методичні вказівки до виконання самостійної роботи для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньої програми «Харчові технології» галузі знань 18 Виробництво та технології спеціальності 181 Харчові технології денної та заочної форм навчання. /уклад. І. А. Мороз. – Луцьк: Луцький НТУ, 2022. – 44 с.

Комп'ютерний набір
Редактор

І.А. Мороз
І.А. Мороз

Підп. до друку «__» _____ 2022 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 2,25.
Тираж 50 прим.

Інформаційно-видавничий відділ
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – ІВВ Луцького НТУ