

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ  
ДО САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ З ДИСЦИПЛІНИ**

***АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ***

для студентів біологічного факультету

**ЛЬВІВ – 2013**

Методичні рекомендації до самостійної роботи з дисципліни  
**“АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”**  
*для студентів біологічного факультету*

Формат 60x84/16. Папір друк. Умовн. друк. арк. 4. Тираж 80 прим.

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79000, вул. Університетська, 1

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

Серія ДК №3059 від 13.12.2007

Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів

Затверджено

Вченою Радою хімічного факультету 24 березня 2013 р. протокол № 24

На засіданні кафедри аналітичної хімії 11 березня 2013 р., протокол № 17

Уклали: доц. Коркуна О.Я.

доц. Стельмахович Б.М.

Рецензенти: доцент кафедри аналітичної хімії Дубенська Л.О.

В авторській редакції.

Відповідальний за випуск: проф. Каличак Я.М.

© Львівський національний університет імені Івана Франка, 2013

## ЗМІСТ

Витяг з робочої програми навчальної дисципліни «Аналітична хімія».	3
Змістовий модуль № 1. Хімічна рівновага в гомогенній системі.	6
Тема № 1. Вступ. Предмет аналітичної хімії.	6
Тема № 2. Підготовка проби та вибір методу аналізу.	6
Лабораторна робота № 1. Якісне визначення катіонів I-II аналітичних груп в сумішах.	7
Тема № 3. Рівновага в гомогенній системі.	7
Лабораторна робота № 2. Аналіз невідомої речовини.	8
Колоквіум № 1. Типові завдання до колоквіуму № 1.	9
Змістовий модуль № 2. Рівновага в гетерогенній системі. Гравіметрія.	12
Тема № 4. Рівновага між твердою фазою та розчином	12
Тема № 5. Кінетика утворення осаду. Гравіметричний аналіз.	12
Тема № 6. Метрологічні основи аналітичної хімії	13
Колоквіум № 2. Типові завдання до колоквіуму № 2	14
Змістовий модуль № 3. Титриметричні методи аналізу. Фізико-хімічні методи аналізу	16
Тема № 7. Титриметричний аналіз.	16
Лабораторна робота № 3. Протолітометрія. Визначення концентрації хлоридної кислоти та метрологічна обробка результатів аналізу	16
Лабораторна робота № 4. Комплексометричне визначення твердості води.	17
Тема № 8. Протолітометрія (кислотно-основне титрування)	17
Тема № 9. Окисно-відновне титрування	18
Лабораторна робота № 5. Перманганатометричне визначення феруму	18
Тема № 10. Комплексні сполуки в аналітичній хімії	19
Тема № 11. Титрування за методом осадження	19
Тема № 12. Фізико-хімічні методи аналізу. Оптичні методи	20
Лабораторна робота № 6. Фотометричне визначення феруму в реакції із сульфосаліциловою кислотою.	20

Тема № 13. Електрохімічні методи аналізу.	22
Лабораторна робота № 7. Потенціометричне визначення рН.	23
Тема № 14. Методи розділення. Екстракція. Хроматографія.	23
Модульна робота № 3. Типові завдання до модульної роботи № 3.	24
Література	28
Методи контролю та розподіл балів.	29
Завдання для самостійної та домашньої роботи.	31
Тема № 3. Рівновага в гомогенній системі.	31
Тема № 4-5. Рівновага між твердою фазою та розчином. Гравіметрія.	47
Тема № 7-11. Титриметричні методи аналізу.	57
Тема № 12 - 14. Фізико-хімічні методи аналізу.	63
Завдання для самостійної підготовки до контрольної роботи для студентів заочного відділення.	67

## ВИТЯГ З РОБОЧОЇ ПРОГРАМИ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

### АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

для студентів за напрямом підготовки 6.040102 «Біологія».

Розробники: **Стельмахович Б. М.**, к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії;

**Коркуна О. Я.**, к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії

Робоча програма затверджена на засіданні кафедри аналітичної хімії  
протокол № 23 від 25 червня 2013 року

Схвалено методичною комісією хімічного факультету  
протокол № 58 від 26 червня 2013 року

Схвалено Вченою радою хімічного факультету  
протокол № 4 від 27 червня 2013 року

#### Опис навчальної дисципліни

Найменування Показників	Галузь знань, напрям підготовки, освітньо- кваліфікаційний рівень	Характеристика навчальної дисципліни
<i>Кількість кредитів – 7,5</i>	<i>Галузь знань</i> 0401. Природничі науки	<i>денна форма навчання</i>
		<i>Нормативна</i>
<i>Модулів – 1</i>	<i>Напрямок</i> 6.040102 – Біологія	<i>Рік підготовки: 1-й</i>
<i>Змістових модулів – 3</i>		<i>Семестр: 2-й</i>
<i>Загальна к-ть годин: -270</i>	<i>Спеціальність</i> Біологія	<i>Лекції: 32 год</i>
		<i>Лабораторні роботи:</i> 48 год
<i>Тижневих годин:</i> <i>аудиторних – 5</i> <i>самостійна робота – 11,9</i>	<i>Освітньо-кваліфікаційний</i> <i>рівень – бакалавр</i>	<i>Самостійна робота:</i> 190 год
		<i>Вид контролю: екзамен</i>

Співвідношення кількості годин аудиторних занять до самостійної роботи становить: 5:12

**Метою і завданням навчальної дисципліни "Аналітична хімія" є ознайомлення з теорією і практикою аналізу.**

**Предмет навчальної дисципліни "Аналітична хімія" включає методи кількісного та якісного аналізу.**

**Вимоги до знань та вмінь.**

***Студент повинен знати:***

- правила техніки роботи в аналітичній лабораторії;
- основи якісного аналізу;
- основи титриметричного аналізу;
- основи гравіметричного аналізу;
- основи спектральних методів аналізу;
- основи електрохімічних методів аналізу;
- статистичну обробку результатів аналізу.

***Студент повинен вміти:***

- визначати якісний склад речовин;
- визначати компоненти титриметричним методом;
- визначати компоненти фізико-хімічними методами;
- проводити статистичну обробку результатів аналізу;
- розв'язувати розрахункові задачі з курсу аналітичної хімії.

**Місце в структурно-логічній схемі спеціальності.** Нормативна навчальна дисципліна "Аналітична хімія" є складовою циклу професійної підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня "бакалавр", є базовою для вивчення таких спеціальних дисциплін як *Біохімія, Імунологія, Фізіологія та біохімія рослин, Фізіологія людини і тварин.*

**Система контролю знань та умови складання екзамену.** Навчальна дисципліна "Аналітична хімія" оцінюється за модульно-рейтинговою системою. Вона складається з **3** змістовних модулів.

Результати навчальної діяльності студентів оцінюються за 100-бальною шкалою.

Модульний контроль включає **3** змістові модулі а в сумі підсумковий модуль, за які студент може отримати 9 – 15 балів за перший та другий модуль, 12-20 балів за третій модуль.

Загалом за семестр: 2 колоквиуми, одна модульна контрольна робота, 2 домашні завдання, 7 лабораторних робіт.

### ***Змістовий модуль 1***

Максимальна кількість балів – **15**. Передбачається проведення зі студентами **2** лабораторних занять, написання **1** колоквиуму на тему «Хімічна рівновага в гомогенній системі», написання домашнього завдання (розрахункові задачі).

Виконання кожної лабораторної роботи оцінюється в **3** бали, написання колоквиуму – **6** балів, домашнє завдання – **3**.

**Оцінка** за лабораторну роботу включає в себе:

- оцінку за теоретичну підготовку (усне або письмове опитування): **0 – 1,5** бали (**0** – незадовільно, **0,5** – задовільно, **1** – добре, **1,5** – відмінно);
- оформлення протоколу: **0 – 0,5** бали (**0** – незадовільно, **0,5** – охайно, хімізм, методика і результати);
- виконання навчальної задачі: **0 – 1** балів (**0** – невірно (не виконано), **0,5** – вірно, здано з 2 спроби, **1** – вірно, здано з 1 спроби).

Розрахунок максимальної кількості балів за змістовий модуль 1:

**6** (колоквіум) + **6** (лабораторні роботи) + **3** (самостійна робота) = **15** балів.

### ***Змістовий модуль 2***

Максимальна кількість балів – **15**. Передбачається проведення зі студентами **2** лабораторних занять, написання **1** колоквіуму з теми «Рівновага в гетерогенній системі. Гравіметрія» та написання домашнього завдання (розрахункові задачі).

Виконання кожної лабораторної роботи – **3** бали,  
написання колокувіуму – **6** балів,  
домашнє завдання – **3**.

**Оцінка** за лабораторну роботу включає в себе:

- оцінку за теоретичну підготовку (усне або письмове опитування): **0 – 1,5** бали (**0** – незадовільно, **0,5** – задовільно, **1** – добре, **1,5** – відмінно);
- оформлення протоколу: **0 – 0,5** бали (**0** – незадовільно, **0,5** – охайно, хімізм, методика і результати);
- виконання навчальної задачі: **0 – 1** бали (**0** – невірно (не виконано), **0,5** – результат з помилкою, трохи більшою за допустиму, **1** – результат з допустимою помилкою);

Розрахунок максимальної кількості балів за змістовий модуль 2:

**6** (колоквіум) + **6** (лабораторні роботи) + **3** (самостійна робота) = **15** балів.

### ***Змістовий модуль 3***

Максимальна кількість балів – **20**. Передбачається проведення зі студентами **3** лабораторних занять, написання **1** модульної контрольної роботи з теми «Титриметричні методи аналізу Фізико-хімічні методи аналізу».

Виконання кожної лабораторної роботи – **3** бали,  
написання модульної контрольної роботи – **11** балів,

**Оцінка** за лабораторну роботу (див. модуль 2).

Розрахунок максимальної кількості балів за змістовий модуль 3:

**11** (модульна контрольна робота) + **9** (лабораторні роботи) = **20** балів.



# ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ №1

### Хімічна рівновага в гомогенній системі

**ТЕМА 1. Вступ. Предмет аналітичної хімії (1 год.)**

**ТЕМА 2. Підготовка проби та вибір методу аналізу(1 год.)**

*Лекція №1. Предмет аналітичної хімії. Методи аналізу. Аналітичні реакції. Підготовка проби до аналізу. Критерії вибору методу аналізу*

Предмет аналітичної хімії. Якісний та кількісний аналіз неорганічних та органічних речовин. Роль аналітичної хімії у розвитку інших природничих наук. Сучасний стан аналітичної хімії. Вимоги, які висувають до аналізу – чутливість, селективність, точність і експресність.

Хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи аналізу. Макро-, напівмікро-, мікро- і ультрамікроаналіз. Прямі і непрямі методи аналізу. Абсолютні та відносні методи аналізу. Характеристика методів і приклади їх застосування в аналізі хімічних і біологічних об'єктів.

Характеристика аналітичних реакцій: чутливість і вибірковість (селективність). Способи підвищення чутливості і вибіркової реакцій. Методи виявлення та ідентифікації. Порційний та систематичний аналіз. Застосування реакцій утворення осадів, забарвлення сполук, виділення газів. Мікрокристалоскопічний, пірохімічний аналіз. Крапельний аналіз.

Основні вимоги до проби в аналізі. Відбір проб гомогенного та гетерогенного характеру. Способи одержання середньої проби твердих, рідких та газоподібних речовин. Первинна обробка і зберігання проби. Основні способи переведення проб у форму, придатну для аналізу – розчинення, сплавлення, спікання, розкладання під тиском, за допомогою ВЧ розряду. Особливості підготовки аналізу зразків, які містять органічні речовини.

Вибір методу аналізу. Підходи до вибору методу – формування завдання, одержання інформації про склад досліджуваного об'єкта. Вимоги до методу і методики. Коротка характеристика природних і штучних об'єктів як зразків для аналізу. Об'єкти довкілля – повітря, природні і стічні води, ґрунти, донні

відкладення, біологічні і медичні об'єкти. Завдання аналізу і санітарно-гігієнічний контроль.

### ***Лабораторна робота № 1.***

#### **Якісне визначення катіонів I-II аналітичних груп в їх суміші**

1. Правила техніки безпеки в аналітичній лабораторії.
2. Класифікація неорганічних катіонів за амонійно-фосфатною схемою.
3. Аналітичні властивості катіонів I-ї групи:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .
4. Групові, загальні та вибіркові реагенти на катіони II-ї аналітичної групи.
5. Характерні реакції на катіони II-ї групи  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .
6. Схема виконання аналізу суміші катіонів I-II аналітичних груп.
7. Теоретичні задачі на аналіз сумішей катіонів I-II аналітичних груп.
8. Виконання аналізу контрольної суміші катіонів I-II аналітичних груп.

#### ***Завдання для самостійної роботи***

1. Якісний аналіз. Класифікація катіонів згідно кислотно-основної та сульфідної схеми. Написання реакцій катіонів з груповими, загальними і вибірковими реагентами, які не виконуються під час лабораторних робіт.
2. Розв'язок теоретичних задач на суміш катіонів.
3. Реакції на функціональні групи органічних сполук.
4. Пробовідбір і пробопідготовка об'єктів навколишнього середовища.

*Література* [1 - 6, 9, 11].

### **ТЕМА №3. Рівновага в гомогенній системі (6 год.)**

#### ***Лекція №2. Основні типи хімічних рівноваг у гомогенній системі.***

***Константи рівноваги. Стан речовини в ідеальних та реальних системах.***

***Коефіцієнт активності, активність.***

Основні типи хімічної рівноваги в гомогенній системі: кислотно-основна, комплексоутворення, окисно-відновна. Константа рівноваги. Стан речовини в ідеальних та реальних системах. Сольватація, іонізація, дисоціація. Теорія Дебая-Хюккеля. Коефіцієнт активності. Закон діючих мас стосовно розчинів

електролітів. Загальна (аналітична) і рівноважна концентрації. Константи рівноваг: термодинамічна, реальна (концентраційна) та умовна константи рівноваг, зв'язок між ними.

***Лекція №3. Протолітична теорія кислот та основ Бренстеда-Лоурі. Рівновага в системі кислота – спряжена основа – розчинник. Амфоліти.***

Протолітична теорія кислот та основ Бренстеда-Лоурі. Поняття про кислоти і основи. Рівновага в системі кислота – спряжена основа – розчинник. Константи кислотності і основності. Амфоліти. Кислотні та основні властивості розчинників. Автопротоліз. Вплив природи розчинника на силу кислот і основ. Нівелююча і диференціююча дія розчинника.

***Лекція №4. Розрахунок рН водних розчинів сильних і слабких протолітів, амфолітів. Буферні системи, рН буферних розчинів.***

Розрахунок рН водних розчинів сильних і слабких протолітів. рН розчинів амфолітів. Буферні системи та їх принцип дії, типи буферних розчинів. Розрахунок рН буферних розчинів. Буферна сила і буферна ємність. Значення буферних розчинів.

***Лабораторна робота № 2.***

**Аналіз невідомої речовини**

1. Аналітичні властивості катіонів III, V групи:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ .
2. Схема виконання аналізу суміші катіонів III, V груп.
3. Аналітичні властивості аніонів:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .
4. Схема аналізу суміші аніонів I-III аналітичних груп.
5. Пояснення до аналізу індивідуальних сполук.
6. Виконання аналізу контрольної суміші солей

## Колоквіум №1

### Типові завдання до колоквіуму №1.

1. Як класифікують методи хімічного аналізу за величиною проби?
2. Які завдання елементного і фазового аналізів?
3. На які групи поділяють визначувані компоненти за їх вмістом у зразку для аналізу?
4. Назвати основні характеристики аналітичних реакцій. Що таке аналітичний сигнал?
5. Що таке поріг виявлення, граничне розведення?
6. Дати коротке визначення групового реагента. Перерахувати основні вимоги до групових реагентів.
7. Які способи підвищення вибіркової аналітичних реакцій? Навести приклади конкретного застосування способу.
8. В чому суть крапельного аналізу? Навести конкретний приклад його застосування.
9. Навести по одному прикладу розчинників різних типів: апротонного, протогенного, прототільного, амфіпротного.
10. Написати рівняння електронейтральності для водних розчинів:  
а)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; д)  $\text{NaNO}_3$ ; е)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ; є)  $\text{AlCl}_3$ .
11. Навести рівняння умови матеріального балансу для водних розчинів:  
а)  $\text{MgCl}_2$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ; г)  $\text{CuSO}_4$ ; д)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; е)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; є)  $\text{AlCl}_3$ .
12. Для рівноважного процесу  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$  навести формули для обчислення концентраційної і умовної констант рівноваг.
13. Навести формули для визначення іонної сили розчину і коефіцієнта активності.
14. Що таке коефіцієнт конкуруючої реакції? Навести формулу для розрахунку  $\alpha(\text{S}^{2-})$ .
15. Чому електролітична дисоціація  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у водних розчинах є протолітичною реакцією? Відповідь обґрунтувати.
16. Написати рівняння протолізу у водних розчинах для:

- a)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$
- б)  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  і  $\text{HS}^-$ .
- в)  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
- г)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  і  $\text{HCOOH}$ .
- д)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CHOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- е)  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ /
- є)  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Які з наведених речовин є кислотами, основами, амфолітами? Вказати іони ліонію та ліату.

17. Константа автопротолізу безводного метанолу дорівнює  $2,0 \cdot 10^{-17}$ . Розрахувати рН нейтрального розчину метанолу.

18. Який з розчинників – вода, аміак, етанол, проявляє в найбільшій мірі акцепторні властивості стосовно протона?

19. Який з розчинників – вода чи амоніак, проявляє в найбільшій мірі донорні властивості по відношенню до протона?

20. Якою кислотою – сильною чи слабкою, є етанова кислота в середовищі рідкого амоніаку? Чому?

21. Які властивості – кислотні чи основні, переважають для водних розчинів амфолітів:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ? Чому?

22. Написати рівняння протолізу метанової кислоти в середовищі рідкого амоніаку.

23. Написати рівняння протолізу етанової кислоти в середовищі сульфатної кислоти.

24. Написати рівняння протолізу гідрогенкарбонат-іону у воді. Наведіть приклади відповідних термодинамічних констант протолізу.

25. Вказати спряжені кислоти для таких основ: сульфід-іон, гідрогеноксалат-іон.

26. Вказати спряжені кислоту і основу для гідрогенсульфіт-іону, дигідрогенфосфат-іону.

27. Вивести формули для розрахунку рН розчинів сильних основ з урахуванням і без урахування міжіонної взаємодії.
28. Вивести формули для розрахунку рН розчинів сильних кислот з урахуванням і без урахування міжіонної взаємодії.
29. Вивести формулу для розрахунку рН буферних сумішей.
30. Написати формулу для розрахунку  $a(\text{H}^+)$  і рН розчинів слабих основ.
31. Як розрахувати рН суміші:
- а) сильної і слабої кислоти;
  - б) суміші двох сильних кислот;
  - в) суміші двох слабих кислот;
32. Навести формулу для розрахунку  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  і рН розчинів слабих кислот.
33. Навести формулу для розрахунку рН розчинів амфолітів. Написати часткові вирази цієї формули для амфолітів:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
34. Що таке буферна сила та буферна ємність? Навести формули для розрахунку буферної ємності.
35. Написати в молекулярному і в іонному вигляді рівняння:
- а) розчинення барій фосфату в етановій кислоті;
  - б) окиснення хром(III) сульфату гідроген пероксидом у лужному середовищі;
  - в) розчинення алюміній фосфату в надлишку натрій гідроксиду;
  - г) окиснення манган(II) нітрату натрій бісмутатом;
  - д) розчинення кальцій фосфату в кислотах;
  - е) окиснення хром(III) сульфату калій перманганатом у середовищі сульфатної кислоти;
  - є) окиснення манган(II) сульфату амоній пероксидисульфатом у середовищі сульфатної кислоти;
36. Аналіз суміші іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .
37. Наведіть схему аналізу суміші катіонів II-ї групи.
38. Аналіз суміші двохзарядних катіонів II-ї аналітичної групи.
39. Написати рівняння реакцій виявлення хрому (III).
40. Складіть схему аналізу суміші іонів:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

## **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ № 2**

### **Рівновага в гетерогенній системі. Гравіметрія**

#### **ТЕМА № 4. Рівновага між твердою фазою і розчином (4 год.)**

***Лекція №5. Розчинність електролітів. Рівновага між твердою фазою та розчином. Зв'язок розчинності з константою розчинності.***

Розчинність електролітів. Рівновага між твердою фазою та розчином. Термодинамічна, концентраційна та умовна константи розчинності. Зв'язок розчинності з константами розчинності.

***Лекція №6. Фракційне осадження. Вплив різних чинників на розчинність важкорозчинних електролітів Вплив різних чинників на повноту осадження.***

Повнота осадження. Вплив на розчинність важкорозчинних електролітів іонної сили, однойменних іонів, рН середовища, комплексоутворення, окисно-відновних процесів. Розчинність осадів у кислотах і лугах. Фракційне осадження.

*Література [1 – 6, 9, 11].*

#### **ТЕМА № 5. Кінетика утворення осаду. Гравіметричний аналіз (2 год.)**

***Лекція №7. Осади, їх утворення та властивості. Кристалічні та аморфні осади. Причини забруднення осадів. Гравіметричний аналіз.***

Осади, їх утворення та властивості. Кристалічні та аморфні осади. Залежність структури осаду від його індивідуальних властивостей (розчинність, полярність молекул) та умов осадження (концентрації, іонної сили, рН, температури). Залежність форми осаду від швидкості утворення первинних частинок. Умови утворення кристалічних осадів. Гомогенне осадження. Старіння осадів. Причини забруднення осадів. Види співосадження. Використання співосадження для концентрування мікроелементів. Концентрування мікроелементів співосадженням на неорганічних колекторах.

Оптимальні умови кількісного осадження гідроксидів, карбонатів, сульфідів тощо.

Гравіметричний аналіз. Неорганічні і органічні осаджувачі. Осаджувана і вагова форми, вимоги до них. Осадження, фільтрування і промивання осадів. Приклади гравіметричного визначення: визначення води, феруму, кальцію.

*Завдання для самостійної роботи*

1. Особливості утворення колоїдно-дисперсних систем та їх використання в хімічному аналізі.

2. Розв'язання задач на обчислення констант розчинності та розчинності осадів при дії різних чинників.

3. Розв'язання задач з гравіметрії.

4. Методи гравіметричного визначення: магнію, алюмінію, галогенів, фосфору, сульфуру

*Література* [1 – 6, 9, 11].

## **ТЕМА № 6. Метрологічні основи аналітичної хімії (1 год.)**

***Лекція №8. Основні метрологічні поняття. Аналітичний сигнал та перешкоди при його отриманні. Похибки в кількісному аналізі. Статистична обробка результатів аналізу.***

Основні метрологічні поняття: методи та засоби вимірювання, метрологічні вимоги до результатів вимірювань. Основні принципи та способи забезпечення надійних результатів вимірювання, похибки. Аналітичний сигнал та перешкоди при його отриманні. Похибки в кількісному аналізі. Класифікація похибок. Похибки систематичні і випадкові. Абсолютні і відносні похибки. Правильність і відтворюваність результатів аналізу, коефіцієнт чутливості, межа виявлення. Статистична обробка результатів аналізу.  $Q$ -тест. Закон нормального розподілу випадкових похибок,  $t$ - і  $f$ -розподіл. Середнє відхилення, стандартне відхилення, дисперсія. Способи оцінювання правильності результатів: використання стандартних зразків, метод добавок,



метод зміни наважок, зіставлення з іншими методами аналізу. Стандартні зразки, їх виготовлення, атестація і використання.

*Завдання для самостійної роботи.*

1. Вимоги до метрологічної оцінки залежно від об'єкта і мети аналізу.
2. Розв'язання задач на статистичну обробку результатів аналізу.
3. Розв'язок задач на характеристики чутливості реакції.

*Література* [1 – 4, 7, 11].

## **Колоквіум № 2**

### **Типові завдання до колоквіуму №2.**

1. Що називають термодинамічною константою розчинності? Від яких чинників вона залежить?
2. Що називають концентраційною та умовною константами розчинності? Від яких чинників вони залежать? Зв'язок цих констант між собою та з термодинамічною константою.
3. Що називають молярною розчинністю? Виведіть формулу для розрахунку розчинності осаду складу  $M_mA_n$ .
4. Які чинники впливають на розчинність важкорозчинних сполук.
5. Вплив іонної сили на розчинність осаду. Що таке сольовий ефект?
6. Вплив одноіменного іона на розчинність осадів.
7. Вплив кислотності середовища (рН) на розчинність осадів.
8. Вплив комплексоутворення на розчинність осадів.
9. Кристалічні осади та умови їх осадження.
10. Аморфні осади та умови їх осадження.
11. Причини забруднення осаду.
12. Що таке сумісне осадження та післяосадження?
13. Що таке фракційне осадження? Навести приклади.
14. Що таке осаджувана та вагова форми? Які вимоги висувають до них?
15. Суть гравіметричного аналізу за методом відгонки. Навести приклади.

16. На чому базується кількісний елементний аналіз органічних сполук на вміст карбону та гідрогену?
17. Сутність гравіметричного методу визначення кристалізаційної води в кристалогідратах.
18. Яка мета використання надлишку осаджувача? Чому не можна використовувати значний надлишок осаджувача при гравіметричному аналізі?
19. Що таке відносне пересичення? Як воно пов'язано з кількістю центрів кристалізації, швидкістю кристалізації та розміром кристалів?
20. Які процеси протікають при вистоюванні розчинів і старінні кристалічних осадів?
21. В чому сутність співосадження з колектором? Навести приклади.
22. Що таке адсорбція? Вказати чинники, які впливають на адсорбцію кристалічними осадами.
23. В чому сутність методу декантації? З якою метою використовують цей метод для промивання осадів?
24. Що таке пептизація осаду? Як запобігти пептизації осадів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AgCl}$  при їх промиванні?
25. Вказати переваги і недоліки гравіметричних методів аналізу. У яких випадках віддають перевагу гравіметричним методам перед іншими кількісними методами аналізу?

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ № 3

### Титриметричні методи аналізу. Фізико-хімічні методи аналізу

#### ТЕМА № 7. Титриметричний аналіз(2 год.)

*Лекція № 9. Загальна характеристика титриметричних методів аналізу. Класифікація методів. Титрування. Точка еквівалентності і точка кінця титрування. Робочі розчини титрантів. Первинні і вторинні стандарти.*

Загальна характеристика титриметричного аналізу. Класифікація методів. Вимоги до реакцій, що використовують у титриметричному аналізі. Способи представлення концентрацій розчинів у титриметрії, обчислення еквівалентних мас у різних методах титриметричного аналізу. Титрування. Точка еквівалентності і точка кінця титрування. Робочі розчини. Первинні і вторинні стандарти; виготовлення стандартних розчинів для встановлення концентрації робочих розчинів. Фіксанали. Вимоги, що ставляться до первинних стандартів. Види титриметричних визначень: пряме і обернене титрування, визначення за заміщенням. Обчислення результатів аналізу у титриметричних методах.

*Література [1 – 5, 7, 11].*

#### *Лабораторна робота №3.*

##### **Протолітометрія. Визначення концентрації хлоридної кислоти та метрологічна обробка результатів аналізу**

1. Розв'язування задач на гетерогенну рівновагу.
2. Правила техніки безпеки в лабораторії кількісного аналізу.
3. Аналітичні ваги, правила роботи. Зважування.
4. Протолітометрія. Виготовлення робочого розчину оксалатної кислоти.
5. Виготовлення розчину NaOH та його стандартизація.
6. Протолітометричне визначення концентрації хлоридної кислоти та метрологічна обробка результатів аналізу.
7. Розв'язування задач з титриметрії та побудова кривих титрування в протолітометрії.

#### ***Лабораторна робота №4.***

##### **Комплексонометричне визначення твердості води**

1. Комплексонометричне визначення іонів металів. Індикатори методу комплексонометрії.
2. Приготування стандартного розчину трилону Б.
3. Розрахунок вмісту речовини за результатами комплексонометричного титрування.
4. Твердість води та методи визначення.
5. Розв'язування задач та побудова кривих титрування в комплексонометрії та титруванні за методом осадження.

*Література* [1 – 5, 7, 11].

#### **ТЕМА № 8. Протоліометрія (кисотно-основне титрування) (2 год.)**

***Лекція № 10. Методи кислотно-основного титрування. Побудова кривих титрування сильних, слабих кислот і основ. Індикатори кислотно-основного титрування. Практичне застосування методу протоліометрії.***

Методи кислотно-основного титрування. Первинні та вторинні стандарти методу. Точка еквівалентності при титруванні кислот і основ. Побудова кривих титрування сильних, слабих кислот і основ.

Індикатори в методах кислотно-основного титрування, іонна та іонно-хромофорна теорія індикаторів. Показник титрування та інтервал переходу забарвлення індикатора. Вибір індикатора для встановлення кінцевої точки титрування. Похибки титрування.

Практичне застосування методу кислотно-основного титрування. Визначення тимчасової твердості води. Визначення солей амонію. Визначення загального, білкового і залишкового азоту методом К'ельдаля.

*Література* [1 – 5, 7, 11].

## ТЕМА № 9. Окисно-відновне титрування (2 год.)

### *Лекція №11. Методи окислювально-відновного титрування. Рівняння Нернста. Криві титрування. Індикатори методів редоксиметрії. Перманганатометрія. Йодометрія.*

Методи окиснювально-відновного титрування (редокс методи), класифікація методів. Вплив різних чинників на величину редокс потенціалу. Криві титрування. Індикатори методів редоксиметрії.

Перманганатометрія. Виготовлення робочого розчину калій перманганату. Первинні стандарти методу, стандартизація розчинів калій перманганату. Визначення оксалату, феруму (II), нітритів.

Йодометрія. Первинні стандарти і робочі розчини в йодометрії. Крохмаль як індикатор. Йодометричне визначення арсенітів, сульфідів, купрум, йоду, кислот, аналіз білильного вапна.

### *Лабораторна робота №5.*

#### **Перманганатометричне визначення феруму**

1. Приготування стандартного розчину оксалатної кислоти.
2. Приготування стандартних розчинів у перманганатометрії.
3. Стандартизація розчину калій перманганату.
4. Перманганатометричне визначення феруму.

#### *Завдання для самостійної роботи*

1. Що називають еквівалентом речовини? Як визначають молярну масу еквівалента в окисно-відновних реакціях.
2. Методи окремих наважок та піпетування в титриметрії.
3. Написати формули для розрахунку результатів прямого титрування, якщо концентрація робочого розчину виражена в одиницях: а) молярної концентрації еквівалента; б) титра; в) титра за визначуваною речовиною.
4. Стрибок титрування. Від яких чинників залежить величина стрибка титрування в методах окисно-відновного титрування?

5. Що таке твердість води? Як визначити тимчасову та постійну твердість методами протолітичного титрування?
6. Броматометрія (робочі розчини, фіксування точки еквівалентності).

*Література* [1 – 5, 7, 11].

### **ТЕМА № 10. Комплексні сполуки в аналітичній хімії (1 год.)**

#### **ТЕМА 11. Титрування за методом осадження (1 год.)**

***Лекція №12. Використання комплексних сполук в аналізі. Комплексонометрія. Індикатори комплексонометрії. Реакцій, які використовують у методах осадження. Аргентометрія. Меркурометрія.***

Використання комплексних сполук в аналізі. Методи комплексонометричного титрування, принцип методів. Металоіндикатори в комплексонометрії. Комплексонометричне визначення загальної твердості води.

Загальна характеристика методів осадження. Вимоги до реакцій, які використовують у методах осадження. Вплив адсорбції на точність титрування. Побудова кривих титрування. Вплив розчинності сполук, концентрації реагентів і температури на характер кривих титрування. Аргентометрія. Метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса. Пряме титрування – визначення аргентуму. Обернене титрування – визначення галогенідів та роданідів. Меркурометрія. Практичне застосування: визначення галогенідів і роданідів. Застосування адсорбційних та специфічних індикаторів у методах осадження.

*Література* [1 – 5].

*Завдання для самостійної роботи:*

1. Назвати основні типи комплексних сполук, які використовують у кількісному та якісному аналізі?
2. Навести приклади комплексних сполук з різними лігандами: нейтральними молекулами, аніонами, хелатами.
3. Навести приклади використання в кількісному аналізі “маскуючих” лігандів.

4. Основні органічні реагенти, що застосовуються в аналізі: 8-оксихінолін, диметілгліоксим, дитизон.

5. Можливість визначення галогенідів при їх сумісній присутності.

*Література* [1 - 5, 7, 9, 11].

## **ТЕМА № 12.**

**Фізико-хімічні методи аналізу. Оптичні методи аналізу (4 год.)**

***Лекція №13. Спектри електромагнітного випромінювання, основні його характеристики. Фотометричний аналіз. Реакції, що використовують у фотометрії. Основний закон світлопоглинання.***

Спектри електромагнітного випромінювання, основні його характеристики (довжина хвилі, частота, хвильове число). Ділянки спектра, які використовують в аналізі.

Спектрофотометричний аналіз. Основні величини, що характеризують поглинання світла речовиною. Основний закон світлопоглинання – закон Бугера-Ламберта-Бера його математичний і графічний вираз. Молярний коефіцієнт поглинання, ефективне та істинне значення молярного коефіцієнта поглинання. Причини відхилення від основного закону світлопоглинання.

Реакції, що використовуються у фотометрії. Чинники, які впливають на вихід забарвленого продукту. Способи визначення концентрації речовини у фотометрії. Застосування фотометрії для визначення деяких елементів (феруму, мангану, тощо).

***Лабораторна робота №6.***

**Фотометричне визначення феруму в реакції із  
сульфосаліциловою кислотою**

1. Ознайомлення з принципом роботи фотоколориметра
2. Фотометричне визначення феруму із сульфосаліциловою кислотою методом порівняння оптичних густин
3. Розв'язування задач з використанням закону Бугера-Ламберта-Бера

## ***Лекція №14. Полуменева фотометрія. Види полуменевої фотометрії.***

### ***Фізико-хімічні процеси в полум'ї.***

Полуменева фотометрія, теоретичні основи методу. Види полуменевої фотометрії: атомно-адсорбційний та атомно-емісійний аналіз. Полум'я та його характеристика. Фізико-хімічні процеси в полум'ї. Вплив різних чинників на інтенсивність випромінювання і поглинання в полум'ї. Застосування полуменевої фотометрії для визначення деяких елементів (калію, натрію). Метрологічні характеристики оптичних методів аналізу.

### *Завдання для самостійної роботи.*

1. Основний закон світло поглинання, математичний та графічний вираз закону.
2. Молярний коефіцієнт поглинання, істинне та ефективне його значення.
3. Чинники, які впливають на значення молярного коефіцієнта поглинання.
4. Як впливає розчинник на електронні молекулярні спектри поглинання? Що називають батохромним і гіпсохромним зміщенням?
5. Розчини яких з вказаних речовин –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$  поглинають у видимій області спектра?
6. Розрахунок мінімальної, оптимальної і максимальної концентрації визначуваного інгредієнта у розчині за значенням молярного коефіцієнта поглинання?
7. Основні типи забарвлених сполук, які використовують у фотометричних методах аналізу.
8. Методи диференційної фотометрії.
9. Екстракційно-фотометричні методи аналізу.

*Література* [1, 2, 6, 7, 8, 10, 12].



## ТЕМА № 13. Електрохімічні методи аналізу (3 год.)

*Лекція №15. Електрохімічні методи аналізу. Потенціометрія. Пряма потенціометрія і потенціометричне титрування. Класифікація і характеристика електродів. Вольтамперометрія. Класична полярографія, рівняння Ільковича.*

Класифікація і загальна характеристика електрохімічних методів аналізу. Потенціометрія. Теоретичні основи. Пряма потенціометрія і потенціометричне титрування. Класифікація і характеристика електродів. Індикаторні електроди і електроди порівняння. Електроди I-го і II-го роду. Залежність електродного потенціалу від концентрації іону в розчині. Потенціометричне титрування. Стрибок потенціалу на кривих титрування і вплив чинників на його величину. Практичне застосування методу потенціометрії. Іонометрія, використання методу при аналізі складних біологічних об'єктів.

Вольтамперометрія. Теоретичні основи. Ртутний крапельний електрод. Поляризація електрода. Вольтамперометрична крива та умови її одержання. Емісійний, міграційний та дифузійний струми. Граничний дифузійний струм. Класична полярографія, рівняння Ільковича. Рівняння полярографічної хвилі, графічна обробка полярографічної хвилі. Якісний та кількісний полярографічний аналіз. Метрологічні характеристики методу.

### *Завдання для самостійної роботи*

1. Які електроди належать до електродів I-го і II-го роду? Навести приклади.
2. Скляний електрод. Його будова та призначення. Можливості використання в хімічному аналізі.
3. Що називають залишковим струмом, дифузійним струмом, граничним дифузійним струмом, міграційним струмом, потенціалом півхвилі, потенціалом розкладу.
4. Пояснити причину появи максимумів на поляризаційній кривій. Як їх усувають?
5. З якою метою вводять фоновий електроліт при полярографічних визначеннях? Вимоги до фонового електроліту.

6. Які недоліки і переваги ртутного крапаючого електрода над твердими електродами?

7. Кулонометрія, електрогравіметрія та кондуктометрія.

### ***Лабораторна робота 7.***

#### **Потенціометричне визначення рН**

1. Ознайомлення із будовою рН-метра.
2. Калібрування рН-метра за допомогою буферних розчинів.
3. Вимірювання рН водопровідної води.
4. Приготування до модульної роботи.

*Література* [1, 2, 6, 7, 8, 10, 12].

#### **ТЕМА № 14. Методи розділення. Екстракція. Хроматографія (2 год.)**

#### ***Лекція №16. Основні методи розділення та концентрування в аналізі.***

#### ***Хроматографія, основні принципи методу. Види хроматографії.***

Основні методи розділення та концентрування, їх вибір. Константа розподілу, ступінь екстракції, фактор розділення, коефіцієнт концентрування.

Хроматографія, основні принципи методу. Види хроматографії (іонообмінна, рідинна, розподільча, газорідинна). Іонообмінна хроматографія. Константа іонного обміну. Коефіцієнт селективності. Тонкошарова хроматографія. Застосування хроматографічних методів у аналізі.

#### ***Завдання для самостійної роботи***

1. У чому суть хроматографічних методів аналізу?
2. Галузі застосування, переваги і недоліки методів газової хроматографії.
3. Що таке коефіцієнт селективності роботи колонки? Які умови кількісного розділення двох компонентів суміші?
4. В чому суть іонообмінної хроматографії?
5. В чому суть розподільчої паперової хроматографії?
6. Як виконують якісний та кількісний аналіз методом розподільчої паперової хроматографії?

## Модульна робота № 3

### Типові завдання до модульної роботи №3

#### *Титриметрія*

1. В чому полягає суть титриметричного методу аналізу?
2. Що називають еквівалентом речовини? Як визначають молярну масу еквівалента в реакціях протолітичної взаємодії?
3. Індикатори в методі кислотно-основного титрування. Які вимоги висувають до них?
4. Стандартні розчини в титриметричному аналізі. Первинні та вторинні стандарти. Вимоги до речовин, які використовують для приготування первинних стандартних розчинів. Фіксанали.
5. Способи титрування: пряме титрування; зворотнє титрування; титрування замісника. Навести приклади.
6. Методи окремих наважок та піпетування в титриметрії.
7. Написати формули для розрахунку результатів прямого титрування, якщо концентрація робочого розчину виражена в одиницях: а) молярної концентрації еквівалента; б) титра; в) титра за визначуваною речовиною.
8. Що називається кривою титрування? З якою метою будують криві титрування?
9. Що таке точка еквівалентності? Яка різниця між точкою еквівалентності і точкою кінця титрування?
10. Стрибок титрування. Від яких чинників залежить величина стрибка титрування?
11. Стандартні розчини, які використовують у методах кислотно-основного титрування. Первинні стандарти протолітичних методів.
12. Чому при протолітичному титруванні рН у точці еквівалентності не завжди дорівнює 7?
13. Метод перманганатометрії. Які вихідні речовини використовуються в цьому методі. Написати рівняння реакції.
14. Комплексонометричне визначення твердості води.

15. Способи титрування: пряме титрування; зворотнє титрування; титрування замісника. Навести приклади.
16. Методи окремих наважок та піпетування в титриметрії.
17. Написати формули для розрахунку результатів прямого титрування, якщо концентрація робочого розчину виражена в одиницях: а) молярної концентрації еквівалента; б) титра; в) титра за визначуваною речовиною.
18. Що називається кривою титрування? З якою метою будують криві титрування?
19. Індикатори в протолітометрії. Принцип вибору індикатора в кислотно-основному титруванні.
20. Причини виникнення індикаторних похибок у методах протолітометрії. Види індикаторних похибок: гідроксонієва, гідроксидна, кислотна, лужна.
21. Приклади визначення різних протолітів методами кислотно-основного титрування: сильні кислоти та сильні основи; слабкі кислоти та слабкі основи; амфоліти; солі.
22. Що таке твердість води? Як визначається тимчасова та постійна твердість методами протолітичного титрування?
23. Протолітометричне титрування в неводних середовищах.
24. Окисно-відновне титрування. Класифікація методів окисно-відновного титрування.
25. Як приготувати стандартний розчин  $\text{KMnO}_4$  і встановити його молярну концентрацію еквівалента? Правила зберігання стандартного розчину  $\text{KMnO}_4$ . Чому молярна концентрація еквівалента  $\text{KMnO}_4$  може змінюватися з часом?
26. Індикатори методу окисно-відновного титрування.
27. Методи окислювально-відновного титрування. Біхроматометрія (титрант, індикатор, рівняння реакцій, перехід забарвлення, особливості визначення).
28. Броматометрія (робочі розчини, фіксування точки еквівалентності).

#### ***Фізико-хімічні методи аналізу***

1. У чому суть фотометричних (спектрофотометричних) методів аналізу.
2. Зв'язок коефіцієнта пропускання і оптичної густини розчину.

3. Основний закон світлопоглинання. Математичний та графічний вираз закону.

4. Молярний коефіцієнт поглинання, істинне та ефективне його значення.

5. Як змінюється оптична густина розчину при зміні (збільшенні або зменшенні) товщини світлопоглинаючого шару?

6. Чинники, які впливають на значення молярного коефіцієнта поглинання.

7. Як впливає розчинник на електронні молекулярні спектри поглинання?

Що називають батохромним і гіпсохромним зміщенням?

8. Розчини яких з вказаних речовин –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$  поглинають у видимій області спектра?

9. Як розрахувати мінімальну, оптимальну і максимальну концентрацію визначуваної речовини у розчині за значенням молярного коефіцієнта поглинання?

10. Вибір оптимальних умов проведення фотометричних вимірювань: а) довжина хвилі; б) товщини світлопоглинаючого шару (кювети); в) концентрації досліджуваної речовини.

11. Правило адитивності оптичних густин, використання його при фотометричних визначеннях.

12. Методи встановлення концентрацій у фотометричному аналізі: метод молярного коефіцієнта поглинання, метод градуйованого графіка, метод порівняння, метод добавок. Можливості їх використання.

13. Метрологічні характеристики методів фотометричного аналізу: чутливість, точність, селективність.

14. Основні типи забарвлених сполук, які використовують у фотометричних методах аналізу.

15. Методи диференційної та екстракційно-фотометричної фотометрії.

16. Навести рівняння Нернста для окисно-відновної пари і пояснити зміст всіх величин.

17. Які електроди відносяться до електродів I-го і II-го роду? Навести приклади.

18. Які електроди незивають індикаторними електродами, а які електродами порівняння? Навести приклади найбільш поширених електродів порівня.
19. Скляний електрод. Його будова та призначення. Можливості використання в хімічному аналізі.
20. Рівноважні і нерівноважні електрохімічні системи. Електрохімічний ланцюг.
21. Поляризаційна крива (полярограма). Охарактеризуйте окремі частини поляризаційної кривої.
22. Рівняння Ільковича для ртутного капаючого електрода. Пояснити всі величини, які входять у вираз рівняння Ільковича.
23. Що називають залишковим струмом, дифузійним струмом, граничним дифузійним струмом, міграційним струмом, потенціалом півхвилі, потенціалом розкладу.
24. Пояснити причину появи максимумів на поляризаційній криві. Як вони усуваються?
25. З якою метою вводять фоновий електроліт при полярографічних визначеннях? Вимоги до фонового електроліту.
26. Які недоліки і переваги ртутного крапаючого електрода над твердими електродами?

*Література* [1, 2, 3, 6, 9].

## ЛІТЕРАТУРА

### *Основна*

1. Ю.Кузьма, Я.Ломницька, Н.Чабан. Аналітична хімія. 2001. 297с.
2. Я.Ломницька, Н.Чабан, Ю.Кузьма. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. –Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. -231 с.
3. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. К. 1982. 544с.
4. А.К.Бабко, І.В.П'ятницький. Кількісний аналіз. К. 1974. 352с.
5. Б.Й.Набиванець, В.В.Сухан, Л.В.Калабіна. Аналітична хімія природного середовища. В-во "Либідь", 1996, 304 с.

### *Додаткова*

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-ух томах. М.: Высшая школа, 1989. Т. 1-2.
2. Основы аналитической химии. Под ред. акад. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа. 2002. Т.1-3.
3. Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. М.: Мир. 1979.Т.1-2.
4. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия: В 2-ух томах. М.: Химия, 1990. Т.1-2.
5. В.П.Васильев, Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: ДРОФА. 2003. -320 с.
6. Е.Н.Дорохова, Г.В.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. -267 с.
7. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. –Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. -362 с.

## МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ТА РОЗПОДІЛ БАЛІВ

Поточне тестування та самостійна робота												Сума (залік)		
Змістовий модуль 1			Змістовий модуль 2			Змістовий модуль 3								
T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	
9-15			9-15			12-20						30-50		

Якщо за результатами модульно-рейтингового контролю студент отримав за два змістові модулі сумарну оцінку **менше ніж 30 балів (підсумкових)** і не виконав хоча б одну лабораторну роботу, то він/вона не допускається до іспиту, оскільки не виконав усі види робіт, які передбачаються навчальним планом на семестр.

### Оцінювання знань:

Бал	ECTS	Оцінка	
90-100	<b>A</b>	<b>5</b>	Відмінно
81-89	<b>B</b>	<b>4</b>	Добре
71-80	<b>C</b>		
61-70	<b>D</b>	<b>3</b>	Задовільно
51-60	<b>E</b>		
30-50	<b>FX</b>	<b>2</b>	Можлива перездача іспиту Повторення всього курсу
1-29	<b>F</b>		

### Рейтингова оцінка знань

з нормативної навчальної дисципліни “Аналітична хімія” для студентів біологічного факультету (I курс – бакалаври, II семестр)

**Загальна кількість годин 270 (лекцій – 32, лабораторних робіт – 48, самостійна робота 190).**

**Кількість кредитів за курс – 7,5.**

Курс поділяється на три змістовні модулі, за перший та другий із яких студент може отримати 9 – 15 балів, за третій модуль 12-20 балів. а разом це 50 балів, які входять в 1 модуль, оцінений у 100 балів, які отримує студент, склавши іспит.



№	Модуль	Види контролю	К-ть видів	Сума балів
1	Хімічна рівновага в гомогенній системі	Колоквіум Лабораторна робота Домашнє завдання	1 2 1	4–6 3–6 2–3
2	Рівновага в гетерогенній системі. Гравіметрія.	Колоквіум Лабораторна робота Домашнє завдання	1 2 1	4–6 3–6 2–3
3	Титриметричні методи аналізу Фізико-хімічні методи аналізу	Модульна робота Лабораторні роботи	1 3	7,5–11 4,5–9

#### Рейтингова оцінка контролю знань студентів (у балах)

№	Вид контролю	К-ть форм контролю	Межі балів	Сумарний бал
1	Виконання і захист лабораторних робіт	7	1,5–3	10,5–21
2	Колоквіум	2	4–6	8–12
3	Домашнє завдання	2	2–3	4–6
4	Модульна робота	1	7,5-11	7,5–11
	Σ балів за всіма формами контролю			30–50
5	Іспит			≤50
	Загальна сума балів			51–100

До іспиту допускають студента, який набрав протягом вивчення курсу  $\geq 30$  балів, при умові, що ним відроблені і захищені всі лабораторні роботи та здані всі змістовні модулі. При отриманні відповідної суми балів студент претендує на певну оцінку:

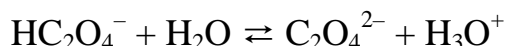
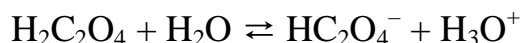
Бал	Шкала ECTS	Оцінка
90-100	A	відмінно
81-89	B	добре
71-80	C	
61-70	D	задовільно
51-60	E	
>30		допуск до іспиту

## ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ТА ДОМАШНЬОЇ РОБОТИ

### ТЕМА № 3. Рівновага в гомогенній системі

1. Написати рівняння матеріального балансу для розчину оксалатної кислоти.

Розв'язання: При розчиненні оксалатної кислоти у воді протікають наступні процеси протолітичної взаємодії:



В результаті дисоціації оксалатної кислоти в розчині утворюються іони  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  і молекули  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Загальна (аналітична) концентрація оксалатної кислоти є сумою рівноважних концентрацій всіх частинок (іонів, молекул), які містять атоми карбону ( $C(\text{C}_2\text{O}_4)$ ). Тоді рівняння матеріального балансу можна записати таким чином:

$$C(\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

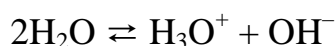
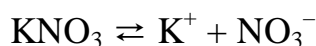
2. Скласти рівняння електронейтральності для водних розчинів: а) калій нітрату; б) барій хлориду; в) кальцій фосфату.

Розв'язання: Умова електронейтральності означає, що в одиниці об'єму сума додатніх зарядів рівна сумі від'ємних зарядів, тобто:

$$\sum [i] \cdot z_i = 0$$

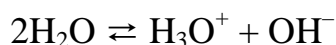
Таким чином:

а) Для водного розчину калій нітрату:

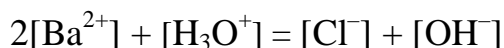


$$[\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

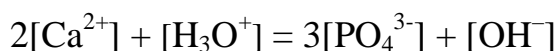
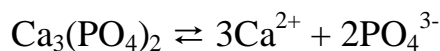
б) Для водного розчину барій хлориду:



Оскільки в розчині присутні одно- і двозарядні іони, то виникає необхідність подвоєння концентрації двозарядних іонів для збереження балансу зарядів, оскільки при дисоціації барій хлориду утворюється вдвічі більше іонів  $\text{Cl}^-$ , ніж  $\text{Ba}^{2+}$ :

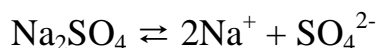


в) Для водного розчину кальцій фосфату:



**3.** Обчислити коефіцієнт активності й активну концентрацію сульфат-іона у 0,05 М водному розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Розв'язання: Для розрахунку іонної сили розчину знаходимо рівноважні концентрації всіх іонів:



$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ М},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ М}.$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

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

Коефіцієнт активності сульфат-іона:

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

$$\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-0,511} \approx 0,31$$

Обчислюємо активну концентрацію (активність) сульфат-іона:

$$\alpha(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,05 \cdot 0,31 \approx 0,016 \text{ (моль/л)} \quad - \quad \text{активна}$$

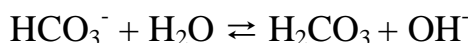
концентрація  $\text{SO}_4^{2-}$  приблизно у три рази менша від рівноважної.

4. Обчислити значення  $K_b$  для гідрогенкарбонат іона ( $\text{HCO}_3^-$ ) при іоній силі

а)  $\mu = 0$  та б)  $\mu = 0,1$ .

Розв'язання:

а) Значення  $K_b$  для  $\text{HCO}_3^-$  у довідниках не наводять. Для обчислення значення  $K_b$  використаємо її зв'язок з  $K_a$  спряженої кислоти. Спряженою кислотою до  $\text{HCO}_3^-$  є  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



Тоді:  $K_b(\text{HCO}_3^-) \cdot K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = K(\text{H}_2\text{O})$ .

$K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$  (знаходимо в довіднику):

$$K_b^T(\text{HCO}_3^-) = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8}$$

б) Для обчислення концентраційної константи протолізу  $K_b^C(\text{HCO}_3^-)$  при  $\mu = 0,1$  необхідно розрахувати коефіцієнти активностей іонів  $\gamma(\text{HCO}_3^-)$  і  $\gamma(\text{H}_3\text{O}^+)$ .

Оскільки обидва іони є однозарядними, то

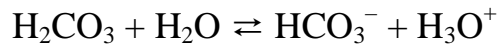
$$-\lg \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg \gamma(\text{HCO}_3^-) = \frac{0,512 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \sqrt{0,1}}{1 + 0,1} \approx 0,123$$

$$\gamma(\text{HCO}_3^-) = \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-0,123} \approx 0,75$$

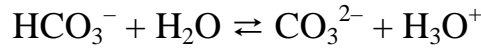
$$K_b^C(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_b^T(\text{HCO}_3^-)}{\gamma(\text{HCO}_3^-) \cdot \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{2,2 \cdot 10^{-8}}{0,75^2} = 3,91 \cdot 10^{-8}$$

5. Обчислити рівноважну концентрацію і мольну частку карбонат-аніонів у  $1,25 \cdot 10^{-3}$  М розчині карбонатної кислоти при рН 6,0.

Розв'язання: У водному розчині карбонатної кислоти існують наступні рівноваги, які описують відповідними константами протолізу (оскільки іонна сила розчину дуже мала ( $\mu \approx 0$ ) і, відповідно, коефіцієнти активності іонів близькі до 1, то можна замість активностей іонів використовувати їх рівноважні концентрації –  $a(i) = [i]$ ):



$$K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$



$$K_a^T(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,0 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

Рівняння матеріального балансу для водного розчину карбонатної кислоти:

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

З рівнянь (1-2) знаходимо рівноважні концентрації  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a^T(\text{HCO}_3^-)}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_a^T(\text{HCO}_3^-)}$$

Підставивши значення рівноважних концентрацій в рівняння матеріального балансу одержимо:

$$\begin{aligned} C(\text{CO}_3^{2-}) &= [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a^T(\text{HCO}_3^-)} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_a^T(\text{HCO}_3^-)} = \\ &= [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a^T(\text{HCO}_3^-)} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a^T(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_a^T(\text{HCO}_3^-)} \right) \end{aligned}$$

Підставляємо відповідні числові значення констант протолізу, вихідної концентрації карбонатної кислоти і концентрації іонів гідроксонію, одержимо:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}}{(10^{-6})^2 + 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} \approx 1,9 \cdot 10^{-8}$$

Мольна частка карбонат-іона рівна:

$$\alpha(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{1,9 \cdot 10^{-8}}{1,25 \cdot 10^{-3}} \approx 1,52 \cdot 10^{-5} \quad (1,52 \cdot 10^{-3} \%)$$

6. Розрахувати рН розчину, одержаного змішуванням 100 мл 0,2 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 100 мл 0,1 М розчину  $\text{HCl}$ .

Розв'язання: Після змішування розчинів, концентрації розчинів кислот  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та  $\text{HCl}$  будуть становити:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{вих}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{вих}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_{\text{заг}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 0,10 \text{ (моль/л)}$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{вих}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{вих}}(\text{HCl})}{V_{\text{заг}}(\text{HCl})} = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05 \text{ (моль/л)}$$

В розчині існують рівноваги:



Оскільки хлоридна кислота ( $\text{HCl}$ ) належить до сильних електролітів, то концентрація іонів гідроксонію рівна концентрації самої кислоти:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

Із врахуванням міжіонної взаємодії:

$$\mu = 0,5 \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot z^2(\text{H}_3\text{O}^+) + [\text{Cl}^-] \cdot z^2(\text{Cl}^-)) = 0,5 \cdot (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot (-1)^2) = 0,1$$

$$-\lg \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{0,512 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} \approx 0,123 \quad \rightarrow \quad \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-0,123} \approx 0,75$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 \cdot 0,75 \approx 0,038 \text{ (моль/л)}$$

При розрахунку рівноважних концентрацій іонів гідроксонію, які утворюються при дисоціації розчину етанової кислоти слід враховувати константу її протолізу, іонну силу розчину та вплив одноіменного іону  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$\begin{aligned} K^T(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \frac{a(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \\ &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)}{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH})} = \\ &= K^C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)}{\gamma(\text{CH}_3\text{COOH})} \end{aligned}$$

Оскільки  $\gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = \gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  і  $\gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ ,

$$K^C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{K^C(\text{CH}_3\text{COOH})}{\gamma(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,75^2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

Загальна рівноважна концентрація (активність) іонів гідроксонію у розчині, який містить суміш слабкої ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) та сильної ( $\text{HCl}$ ) кислот буде рівна сумі рівноважних концентрацій (активностей) іонів гідроксонію ( $0,05 + x$ ) (із врахуванням іонної сили розчину і активних концентрацій іонів –  $(0,038+x)$ ), де  $x$  – рівноважна активна концентрація іонів гідроксонію, які утворилися при дисоціації етанової кислоти. Таким чином

$$K^C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{x \cdot (0,038 + x)}{0,1 - x} = 3,1 \cdot 10^{-5},$$

Оскільки  $x \ll 0,038$ , то  $x + 0,038 \approx 0,038$ , і  $0,1 - x \approx 0,1$ . Таким чином

$$K^C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,038x}{0,1} = 3,1 \cdot 10^{-5} \quad \text{і} \quad x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Тоді сумарна концентрація іонів гідроксонію в суміші становить:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 + 8,2 \cdot 10^{-5} \approx 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,05 = 2 - \lg 5 = 1,3$$

Із врахуванням міжіонної взаємодії

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 0,038 = 2 - \lg 3,8 = 1,42$$

***Як видно, концентрація (активність) іонів гідроксонію у водному розчині суміші слабкої та сильної кислот при співмірних їх концентраціях практично повністю визначається концентрацією сильної кислоти.***

7. Розрахувати pH буферного розчину, одержаного змішуванням 50 мл 0,5 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 200 мл 0,1 М розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Розв'язання:

Після змішування обох розчинів концентрації речовин складають:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,5 \cdot 50}{250} = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{0,1 \cdot 200}{250} = 0,08 \text{ моль/л}$$

Рівновагу в розчині етанової кислоти і натрій ацетату можна зобразити наступним чином:



*1-ий спосіб*

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+] = 0,08$$

Сумарна рівноважна концентрація ацетат-аніонів дорівнює:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,08 + x$$

Підставляємо рівноважні концентрації іонів у вираз константи дисоціації етанової кислоти:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot (x + 0,08)}{0,1 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Оскільки  $x \ll 0,08$ , то  $x + 0,08 \approx 0,08$ ,  $0,1 - x \approx 0,1$ . Тоді:

$$\frac{0,08x}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,08} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 2,18 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 2,18 \approx 4,7$$

*2-ий спосіб*

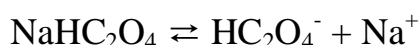
Згідно рівноваг (1) - (2), одержаний розчин є гомогенною системою, яка складається із слабкої кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) і спряженої з нею основи ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), тобто утворена суміш є буферним розчином. Для розрахунку pH можна використати наступну формулу:

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,08} \approx 4,7$$

**8.** Розрахувати  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  і pH 0,1 М розчину  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ .

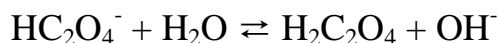
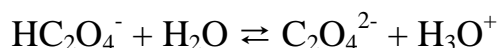
Розв'язання:

Сіль  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  у водному розчині практично повністю дисоціює на іони:





Іон  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  є типовим амфолітом, тобто виявляє властивості як донора, так і акцептора протона:



У довіднику знаходимо константи протолізу водних розчинів оксалатної кислоти:

$$K^T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}, \quad pK^T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,25$$

$$K^T(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 5,4 \cdot 10^{-5}, \quad pK^T(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 4,27$$

Оскільки  $C(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \gg K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , і  $K(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot C(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \gg K(\text{H}_2\text{O})$ , то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \approx 1,74 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = \frac{pK(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + pK(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{2} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76$$

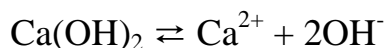
**9.** Розрахувати  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  і pH насиченого при  $20^\circ\text{C}$  водного розчину  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  без врахування та з врахуванням міжіонної взаємодії.

Розв'язання:

Розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при  $20^\circ\text{C}$  становить 0,165 г на 100 г розчинника (довідникові дані). Молярна концентрацію розчину ( $\rho \approx 1,0 \text{ г/см}^3$ ):

$$C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot V_{\text{розч}}} = \frac{0,165}{74 \cdot 0,1} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Основа  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  є сильним електролітом, який практично повністю дисоціює у водному розчині:



$$[\text{Ca}^{2+}] = C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 2C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-2}} \approx 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg 2,27 \cdot 10^{-13} = 13 - \lg 2,27 = 12,63$$

або

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 4,4 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 4,4 = 2 - 0,63 = 1,37$$

$$pOH + pH = pK(H_2O) = 14$$

$$pH = 14 - 1,37 = 12,63$$

Для врахування впливу міжіонної взаємодії потрібно розрахувати іонну силу розчину, коефіцієнт активності та активність гідроксид-іонів:

$$\mu = 0,5 \cdot (2,2 \cdot 10^{-2} \cdot (+2))^2 + 4,4 \cdot 10^{-2} \cdot (-1)^2 = 6,6 \cdot 10^{-2}$$

$$-\lg \gamma(OH^-) = \frac{0,512 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \sqrt{6,6 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{6,6 \cdot 10^{-2}}} \approx 0,105$$

$$\gamma(OH^-) = 10^{-0,105} \approx 0,785$$

$$a(OH^-) = \gamma(OH^-) \cdot [OH^-] = 0,785 \cdot 4,4 \cdot 10^{-2} = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

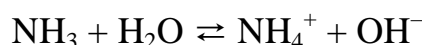
$$pOH = -\lg a(OH^-) = -\lg (3,45 \cdot 10^{-2}) = 2 - \lg 3,45 = 2 - 0,54 = 1,46$$

$$pH = 14 - 1,46 = 12,54$$

**10.** Розрахувати  $[H_3O^+]$ , pH і ступінь протолізу 0,2 М розчину амоніаку 1) у водному розчині; 2) при розчиненні у 250 мл його водного розчину 3 г  $Na_2SO_4$ .

Розв'язання:

1) У водному розчині амоніаку існує рівновага:



Оскільки основа  $NH_3$  є слабким електролітом ( $K_b^T(NH_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_b^T(NH_3) = 4,75$ ), то для розрахунку рівноважних концентрацій іонів гідроксонію та pH розчину слід використати константу протолізу. У водному розчині амоніаку ( $\mu \approx 0$ ) концентрацію гідроксид-іонів розраховуємо з виразу формули константи його протолізу:

$$K_b^T(NH_3) = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_4OH]} = \frac{[OH^-]^2}{C(NH_3) - [OH^-]}$$

Оскільки  $C(NH_4OH) \gg [OH^-]$ , то  $C(NH_4OH) - [OH^-] \approx C(NH_4OH)$  і, відповідно,

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(\text{NH}_4\text{OH})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH})} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,88 \cdot 10^{-3}} = 5,32 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (5,32 \cdot 10^{-12}) = 12 - \lg 5,32 = 11,28$$

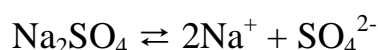
Ступінь протолізу розраховують як відношення концентрації продукту протолізу протоліту до загальної концентрації протоліту:

$$\alpha(\text{NH}_3) = \frac{[\text{OH}^-]}{C(\text{NH}_3)} = \frac{1,88 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ (0,94 \%)}$$

або за законом розведення Оствальда:

$$\alpha(\text{NH}_3) = \sqrt{\frac{K(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_3)}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ (0,94 \%)}$$

2) При розчиненні сильного стороннього електроліту  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , у розчині виникає міжйонна взаємодія, яка визначається іонною силою розчину:



$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{розч}}} = \frac{3,0 \cdot 1000}{142 \cdot 250} = 0,085 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,085 = 0,170 \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,085 \text{ моль/л}$$

$$\mu = 0,5 \cdot (0,170 \cdot (+1)^2 + 0,085 \cdot (-2)^2) = 0,255$$

Розраховуємо коефіцієнти активностей іонів  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{OH}^-$ :

$$-\lg \gamma(\text{NH}_4^+) = -\lg \gamma(\text{OH}^-) = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,255}}{1 + \sqrt{0,255}} + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,255 \approx 0,197$$

$$\gamma(\text{NH}_4^+) = \gamma(\text{OH}^-) = 10^{-0,197} \approx 0,63$$

$$K_b^T(\text{NH}_3) = \frac{a(\text{OH}^-) \cdot a(\text{NH}_4^+)}{a(\text{NH}_3)} = K_b^C(\text{NH}_3) \cdot \gamma(\text{OH}^-) \cdot \gamma(\text{NH}_4^+)$$

$$K_b^C(\text{NH}_3) = \frac{K_b^T(\text{NH}_3)}{\gamma(\text{OH}^-) \cdot \gamma(\text{NH}_4^+)} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,63^2} = 4,43 \cdot 10^{-5}$$

$$a(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^C(\text{NH}_3) \cdot C(\text{NH}_4\text{OH})} = \sqrt{4,43 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{10^{-14}}{2,98 \cdot 10^{-3}} = 3,36 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 3,36 \cdot 10^{-12} = 12 - \lg 3,36 = 11,47$$

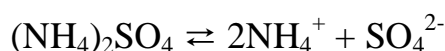
$$\alpha(\text{NH}_3) = \sqrt{\frac{K_b^C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_3)}} = \sqrt{\frac{4,43 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ (1,48 \%)}$$

Таким чином, введення стороннього електроліту ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) підвищує ступінь протолізу слабого протоліту в  $\frac{1,48}{0,94} \approx 1,6$  разів.

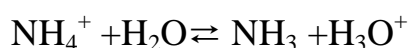
11. Розрахувати  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , pH 0,05 М розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Розв'язання:

У розчині амоній сульфат дисоціює:



Іон амонію вступає в реакцію протолітичної взаємодії:



Для останнього рівняння

$$K_a^T(\text{NH}_4^+) = \frac{a(\text{NH}_3) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{NH}_4^+) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{a(\text{OH}^-)}{a(\text{OH}^-)} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K_b^T(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

Оскільки амоній сульфат є сильним електролітом, то слід використовувати концентраційну константу протолізу:

$$K_a^C(\text{NH}_4^+) = \frac{K_a^T(\text{NH}_4^+)}{\gamma(\text{NH}_4^+) \cdot \gamma(\text{OH}^-)}$$

для чого слід обчислити іонну силу розчину і коефіцієнти активності іонів гідроксонію та гідроксид-іонів:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 2 \cdot C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,10 \text{ моль/л}$$

$$\mu = 0,5 \cdot (0,10 \cdot (+1)^2 + 0,05 \cdot (-2)^2) = 0,15$$

$$-\lg \gamma(\text{NH}_4^+) = -\lg \gamma(\text{OH}^-) = \frac{0,512 \cdot 1^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,15 \approx 0,158$$

$$\gamma(\text{NH}_4^+) = \gamma(\text{OH}^-) = 10^{-0,158} \approx 0,69$$

$$K_a^C(\text{NH}_4^+) = \frac{5,75 \cdot 10^{-10}}{0,69^2} = 1,21 \cdot 10^{-9}$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a^C(\text{NH}_4^+) \cdot C(\text{NH}_4^+)} = \sqrt{1,21 \cdot 10^{-9} \cdot 0,10} = 1,10 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 1,10 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1,10 = 4,96$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Навести значення  $pK_a^T(\text{HSO}_3^-)$  і  $pK_b^T(\text{HSO}_3^-)$ .
2. Навести значення  $pK_a^T(\text{NH}_4^+)$  і  $pK_a^T(\text{HCO}_3^-)$ .
3. Навести значення  $K_a^T(\text{HPO}_4^{2-})$ ,  $K_b^T(\text{HPO}_4^{2-})$ .
4. Навести значення  $K_a^T$  і  $pK_a^T$  для  $\text{HPO}_4^{2-}$  і  $\text{CN}^-$ .
5. Навести значення  $K_a^T$ ,  $pK_a^T$ ,  $pK_b^T$ , і  $K_b^T$  для іона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .
6. Навести значення  $K_b^T$ ,  $pK_b^T$  для іонів  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{CN}^-$ .
7. Навести значення  $K_a^T$ ,  $pK_a^T$ ,  $pK_b^T$ , і  $K_b^T$  для іона  $\text{HS}^-$ .
8. Навести значення  $K_b^T$ ,  $pK_b^T$  для іонів  $\text{F}^-$  і  $\text{S}^{2-}$ .
9. Навести значення  $K_a^T$ ,  $pK_a^T$ ,  $pK_b^T$ , і  $K_b^T$  для іона  $\text{HCrO}_4^-$ .
10. Навести значення  $K_b^T$ ,  $pK_b^T$  для іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$ .
11. Навести значення  $K_a^T$  і  $pK_a^T$  для іонів  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  і  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ .
12. Навести значення  $K_b^T$ ,  $pK_b^T$  для іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{HSO}_3^-$ .
13. Навести рівняння електронейтральності для водного розчину  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .
14. Вказати спряжені кислоти для таких основ: сульфід-іон, гідрогеноксалат-іон.
15. Вказати спряжені кислоту і основу для гідрогенсульфіт-іону.
16. Вивести формули для розрахунку pH розчинів сильних основ з врахуванням і без врахування міжіонної взаємодії.
17. Вивести формули для розрахунку pH розчинів сильних кислот з врахуванням і без врахування міжіонної взаємодії.

18. Вивести формулу для розрахунку рН буферних сумішей.
19. Написати формулу для розрахунку  $\alpha(\text{H}^+)$  і рН розчинів слабих основ.
20. Як вирахувати рН суміші сильної і слабкої кислоти, суміші двох сильних кислот, суміші двох слабких кислот?
21. Написати формулу для розрахунку  $\alpha(\text{H}_3\text{O}^+)$  і рН розчинів слабких кислот.
22. Розрахувати  $K_{\text{hNH}_3}^C$  при іонній силі 0,05.
23. Навести загальну формулу для розрахунку рН розчинів амфолітів? Привести часткові вирази цієї формули для таких амфолітів:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .
24. Для рівноважного процесу  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$  навести формули концентраційної і умовної констант, враховуючи термодинамічну константу (зв'язок констант).
25. Навести формули для визначення іонної сили розчину і зв'язку іонної сили з величиною коефіцієнта активності.
26. Що таке коефіцієнт конкуруючої реакції? Навести формулу для розрахунку  $\alpha(\text{S}^{2-})$
27. Розрахувати рН і ступінь протолізу амоніаку в розчині, одержаному при 100-кратному розбавленні водою 10 мл 30,0 % розчину амоніаку ( $\rho = 0,892$  г/мл).
28. Скільки мг  $\text{NaOH}$  міститься в 250 мл розчину з рН 12,0?
29. До 20 мл 30,0 % розчину нітратної кислоти ( $\rho = 1,185$  г/мл) додали дистильовану воду до загального об'єму 400 мл. Розрахувати рН одержаного розчину.
30. Скільки мг  $\text{CH}_3\text{COOH}$  міститься в 100,0 мл розчину з рН 3,0?
31. Обчисліть рН розчину, в 200 мл якого міститься 0,252 г  $\text{HNO}_3$ .
32. Скільки г  $\text{KOH}$  потрібно розчинити у 500 мл дистильованої води, щоб одержати розчин з рН 11,0?
33. Для водного розчину нітратної кислоти рН дорівнює 2,0. Обчисліть масу кислоти (г) у 250 мл такого розчину.
34. Скільки (г) форміатної (метанової) кислоти міститься у 500 мл її розчину, рН якого 3,0?

35. До 50 мл 3,37 % розчину HCl ( $\rho = 1,015$  г/мл) додано 150 мл води. Обчисліть рН одержаного розчину.
36. Обчисліть рН і ступінь протолізу етанової кислоти в  $5,0 \cdot 10^{-3}$  М її розчину.
37. У 300 мл розчину міститься 0,282 г нітритної кислоти. Обчисліть рН розчину і ступінь протолізу кислоти у цьому розчині.
38. Стократно розвели дистильованою водою 20,0 % розчин нітратної кислоти ( $\rho = 1,115$  г/мл). Обчисліть рН одержаного розчину.
39. У 200 мл розчину міститься 0,03 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Обчисліть рН цього розчину.
40. До 250 мл 0,2 М розчину нітритної кислоти додали 4,5 г калій нітрату. Як зміниться ступінь протолізу нітритної кислоти?
41. Стократно розвели водою 10,0 мл 8,82 % розчину NH<sub>3</sub> ( $\rho = 0,962$  г/мл). Розрахувати рН і ступінь протолізу NH<sub>3</sub> в такому розчині.
42. Розвели водою до об'єму 500 мл 5,0 мл 36,2% розчину CH<sub>3</sub>COOH ( $\rho = 1,045$  г/мл). Розрахувати рН розчину і ступінь протолізу кислоти в цьому розчині після розведення.
43. Обчислити активність іона гідроксонію у 0,01 М розчині хлоридної кислоти в присутності 0,06 М розчину Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
44. Як зміниться ступінь протолізу CH<sub>3</sub>COOH якщо у 200 мл 0,1 М розчину розчинити 5,0 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?
45. Розрахувати ступінь протолізу 0,2 М розчину амоніаку у 200,0 мл якого розчинили 3,0 г натрій хлориду.
46. Розрахувати [H<sup>+</sup>] і рН розчину, одержаного змішуванням однакових об'ємів 3,3 % розчину NaOH ( $\rho = 1,035$  г/мл) і 0,1 М HCl.
47. Як зміниться рН 0,05 М розчину HCl при додаванні натрій сульфату до кінцевої концентрації 0,5 М?
48. Визначіть [H<sup>+</sup>] і рН розчину одержаного змішуванням розчинів 0,01 М HCl і 0,01 М NaOH в об'ємному співвідношенні відповідно 2:1.
49. Обчислити рівноважну концентрацію і активність іонів CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> в 0,1 М розчині етанової кислоти в присутності 0,05 М розчину KCl.

50. Як зміниться константа протолізу амоніаку, якщо в 1 л його розчину розчинили 6 г натрій хлориду?
51. Як зміниться константа протолізу амоніаку присутність 0,01 М розчину калій нітрату?
52. Як зміниться константа протолізу метанової кислоти у присутності 0,01 М розчину кальцій хлориду?
53. Як зміниться константа протолізу  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , якщо до 100,0 мл його водного розчину додати 1,1 г кальцій хлориду?.
54. Обчислити рН розчину, що містить  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{HCl}$ , якщо концентрації цих речовин дорівнюють 0,02 М і 0,1 М відповідно.
55. Розрахувати  $K_a^C$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) при іонній силі 0,04.
56. Розрахувати рН 0,05 М розчину амоній нітрату
57. Розрахувати  $\alpha_{2-}$  при рН = 6,0.
58. До 50 мл 0,05 М розчину хлоридної кислоти додано 30 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду. Обчисліть рН і  $[\text{OH}^-]$  в одержаному після змішування розчині.
59. До 500 мл 0,1 М  $\text{NH}_3$  додали 100 мл 0,3 М  $\text{HCl}$ . Розрахувати рН і буферну ємність одержаного розчину.
60. Яку масу  $\text{NaOH}$  (в г) потрібно додати до 100 мл буферного розчину з рН 4,76, для якого загальна (сумарна) концентрація  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$  становить 0,1 М, якщо необхідно на 1 одиницю збільшити рН такого розчину?
61. Визначити рівноважну концентрацію гідросульфід-іона в розчині  $\text{Na}_2\text{S}$  при рН 4, якщо в 200 мл його міститься 1,4 г  $\text{Na}_2\text{S}$ .
62. Розрахувати співвідношення молярних концентрацій кислоти і спряженої з нею основи в амонійному буферному розчині з рН 9,0.
63. Змішали 100 мл 0,05 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 80 мл 0,06 М розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Розрахувати рН і буферну ємність одержаного розчину.



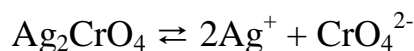
64. Змішали 100 мл 0,1 М розчину амоніаку і 50 мл 0,15 М розчину амоній хлориду. Обчислити рН одержаного буферного розчину і його буферну ємність.
65. Змішали 150 мл 0,2 М розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  і 250 мл 0,16 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Обчислити рН і буферну ємність одержаного розчину.
66. Буферний розчин одержано змішуванням 200 мл 0,04 М розчину  $\text{HCOOH}$  і 50 мл 0,08 М  $\text{KOH}$ . Обчислити рН цього розчину.
67. Обчислити рН 0,1 М розчину натрій гідрогенсульфіду.
68. Розрахувати співвідношення кислоти і спряженої основи в ацетатній буферній суміші з рН 4,2.
69. Яку масу натрій етанату (в г) потрібно додати до 200 мл 0,05 М розчину етанової кислоти, щоб одержати буферний розчин з рН 4,76? Обчислити буферну ємність такого розчину.
70. У 500 мл розчину міститься 0,82 г натрій етанату і 0,6 г етанової кислоти. Обчислити рН і буферну ємність цього розчину.
71. До 250 мл 0,1 М розчину  $\text{NaHCO}_3$  додали 2,65 г твердого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Обчислити рН одержаної буферної суміші.
72. Скільки грамів твердого натрій гідроксиду треба розчинити в 500 мл 0,10 М розчину етанової кислоти, щоб одержати буферний розчин, з рН 4,30?
73. Яку масу (в г) твердого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потрібно розчинити в 200 мл 0,1 М  $\text{NaHCO}_3$ , щоб одержати буферний розчин з рН 10,0?
74. Розрахувати  $\alpha(\text{H}_3\text{O}^+)$  і рН розчину, одержаного розведенням водою 5 мл 10,2 % водного розчину сульфатної кислоти ( $\rho = 1,070$  г/мл) до загального об'єму 400,0 мл.
75. Скільки грамів етанової кислоти міститься у 300 мл її розчину з рН 4,0?
76. Скільки мг твердого натрій гідроксиду необхідно розчинити в 300 мл 0,05 М розчину соляної кислоти, щоб збільшити рН розчину на 3 одиниці?
77. Розрахувати рН розчину, одержаного змішуванням 200 мл 0,050 М розчину амоній хлориду і 5 мл 3 % розчину натрій гідроксиду ( $\rho = 1,03$  г/мл).

#### ТЕМИ 4-5. Рівновага між твердою фазою і розчином. Гравіметрія

1. Розрахувати і порівняти розчинність аргентум хромату 1) у воді; 2) у 0,2 М розчині натрій нітрату; 3) у 0,05 М розчині калій хромату.

Розв'язання:

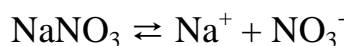
1) Розчинність аргентум хромату у насиченому водному розчині розраховують за термодинамічною константою його розчинності:



$$K_S^T(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{1}{2} a(\text{Ag}^+) = a(\text{CrO}_4^{2-}) = \sqrt[3]{\frac{K_S^T(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) Сильний електроліт натрій нітрат створює іонну силу:



$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = C(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$\mu = 0,5 \cdot ((+1)^2 \cdot 0,2 + (-1)^2 \cdot 0,2) = 0,2$$

$$-\lg \gamma(\text{Ag}^+) = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,2}}{1 + \sqrt{0,2}} + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,2 \approx 0,178 \quad \gamma(\text{Ag}^+) = 10^{-0,178} = 0,664$$

$$-\lg \gamma(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,2}}{1 + \sqrt{0,2}} + 0,1 \cdot (-2)^2 \cdot 0,2 \approx 0,713 \quad \gamma(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-0,713} = 0,194$$

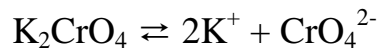
Розраховуємо концентраційну (реальну) константу розчинності аргентум хромату:

$$K_S^C(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{K_S^T(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\gamma(\text{Ag}^+)^2 \cdot \gamma(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{0,664^2 \cdot 0,194} = 1,29 \cdot 10^{-11}$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_S^C(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{\frac{1,29 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Розчинність зросла в  $\frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{6,5 \cdot 10^{-5}} \approx 2,3$  рази

3) Розчин калій хромату збільшує іонну силу розчину, що приводить до підвищення розчинності аргентуму хромату, з другого боку містить однойменний з осадом іон, що зменшує його розчинність:



$$[\text{K}^+] = 2C(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 0,05 = 0,10 \text{ моль/л}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = C(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,05 \text{ моль/л}$$

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

$$-\lg \gamma(\text{Ag}^+) = \frac{0,512 \cdot 1^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot 1^2 \cdot 0,15 \approx 0,158 \quad \gamma(\text{Ag}^+) = 10^{-0,158} = 0,695$$

$$-\lg \gamma(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \sqrt{0,2}}{1 + \sqrt{0,2}} + 0,1 \cdot (-2)^2 \cdot 0,2 \approx 0,631$$

$$\gamma(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-0,631} = 0,233$$

$$K_S^C(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{K_S^T(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\gamma(\text{Ag}^+)^2 \cdot \gamma(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{0,695^2 \cdot 0,233} = 9,77 \cdot 10^{-12}$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot [\text{Ag}^+] = 2 \cdot \sqrt{\frac{K_S^C(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{9,77 \cdot 10^{-12}}{0,05}} = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2. Розрахувати розчинність (моль/л)  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  1) у насиченому водному розчині;  
2) у 0,1 М розчині  $\text{HNO}_3$ .

Розв'язання:

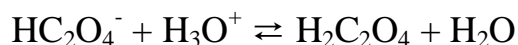
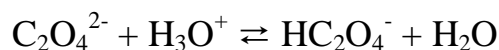
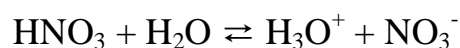
- 1) Розчинення плумбум оксалату описується рівнянням рівноважного процесу:



$$K_S^T(\text{PbC}_2\text{O}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$S(\text{PbC}_2\text{O}_4) = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt{K_S^T(\text{PbC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-10}} \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

- 2) У середовищі сильної нітратної кислоти слід врахувати підвищення розчинності плумбум оксалату при підвищенні іонної сили (сольовий ефект) та протіканні конкуруючі реакції протолітичної взаємодії:



Для розрахунку розчинності плумбуму оксалату слід використовувати умовну константу його розчинності. Оскільки

$$a(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot \gamma(\text{Pb}^{2+}) \cdot \alpha(\text{Pb}^{2+})$$

$$a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$$

$$\begin{aligned} K_S^T(\text{PbC}_2\text{O}_4) &= a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \\ &= [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \cdot \gamma(\text{Pb}^{2+}) \cdot \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \alpha(\text{Pb}^{2+}) \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \end{aligned}$$

де  $\gamma(\text{Pb}^{2+})$ ,  $\gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  – коефіцієнти активності відповідних іонів,  $\alpha(\text{Pb}^{2+})$ ,  $\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  – мольні частки іонів  $\text{Pb}^{2+}$  і  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , які обчислюють, використовуючи константи протолізу оксалатної кислоти та концентрацію іонів гідроксонію. Оскільки протікає тільки одна конкуруюча реакція протолітичної взаємодії, то  $\alpha(\text{Pb}^{2+}) = 1$  і

$$K_S^Y(\text{PbC}_2\text{O}_4) = \frac{K_S^T(\text{PbC}_2\text{O}_4)}{\gamma(\text{Pb}^{2+}) \cdot \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$$

$$K_a^T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,6 \cdot 10^{-2}, \quad K_a^T(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = C(\text{HNO}_3) = 0,1$$

$$\mu = 0,5 \cdot ((-1)^2 \cdot 0,1 + (+1)^2 \cdot 0,1) = 0,1$$

$$-\lg \gamma(\text{Pb}^{2+}) = -\lg \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} \approx 0,49$$

$$\gamma(\text{Pb}^{2+}) = \gamma(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-0,49} \approx 0,325$$

$$\begin{aligned} \alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + K(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \\ &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} + (10^{-1})^2} \approx \frac{3,0 \cdot 10^{-6}}{1,56 \cdot 10^{-2}} \approx 1,92 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$K_S^Y(\text{PbC}_2\text{O}_4) = \frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{0,325^2 \cdot 1,92 \cdot 10^{-4}} \approx 2,4 \cdot 10^{-5}$$

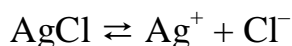
$$S(\text{PbC}_2\text{O}_4) = \sqrt{K_S^Y(\text{PbC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-5}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

**Розчинність плумбум оксалату зросла в  $\frac{4,9 \cdot 10^{-3}}{2,2 \cdot 10^{-5}} \approx 220$  разів**

3. Обчислити розчинність аргентум хлориду у 0,01 М розчині калій хлориду.

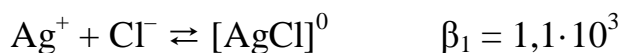
Розв'язання:

Розчинення аргентум хлориду відбувається за реакцією:



На розчинність солі впливають два процеси:

1) Підвищення розчинності внаслідок протікання конкуруючих реакцій утворення розчинних комплексів:



2) Зменшення розчинності під впливом однойменного іону.

Для врахування впливу комплексоутворення слід обчислити коефіцієнт конкуруючої реакції і умовну константу розчинності аргентум хлориду:

$$K_S^y(\text{AgCl}) = \frac{K_S^T(\text{AgCl})}{\gamma(\text{Ag}^+) \cdot \gamma(\text{Cl}^-) \cdot \alpha(\text{Ag}^+)}$$

$$\mu = 0,5 \cdot ((+1)^2 \cdot 0,01 + (-1)^2 \cdot 0,01) = 0,01$$

$$-\lg \gamma(\text{Ag}^+) = -\lg \gamma(\text{Cl}^-) = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} \approx 0,054 \quad \gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 10^{-0,054} = 0,88$$

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_2 \cdot [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 \cdot [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 \cdot [\text{Cl}^-]^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1,1 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2} + 1,1 \cdot 10^5 \cdot (10^{-2})^2 + 1,1 \cdot 10^5 \cdot (10^{-2})^3 + 2,0 \cdot 10^5 \cdot (10^{-2})^4} \approx \frac{1}{23} \approx 4,3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_S^y(\text{AgCl}) = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,88 \cdot 0,88 \cdot 4,3 \cdot 10^{-2}} = 4,1 \cdot 10^{-9}$$

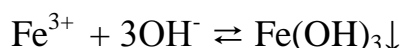
Обчислюємо розчинність аргентум хлориду, враховуючи вплив однойменного іона:

$$S(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) = \frac{K_S^y(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} = \frac{4,1 \cdot 10^{-9}}{10^{-2}} = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

4. При якому рН почне випадати осад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з 0,05 М розчину солі  $\text{FeCl}_3$ , при якому значенні рН осадження іонів  $\text{Fe}^{3+}$  буде повним?

Розв'язання:

Осадження  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  відбувається за реакцією



За відсутності конкуруючих реакцій і міжіонної взаємодії ( $\mu \approx 0$ ):

$$a(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] = C(\text{FeCl}_3) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$K_S^T(\text{Fe}(\text{OH})_3) = a(\text{Fe}^{3+}) \cdot a^3(\text{OH}^-) = C(\text{Fe}^{3+}) \cdot [\text{OH}^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{0,05}} = 8,64 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 8,64 \cdot 10^{-13} = 13 - \lg 8,64 \approx 12,1$$

$$\text{pH} = 14 - 12,1 = 1,9$$

Повне осадження іонів  $\text{Fe}^{3+}$  вважають за умови, коли  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$  моль/л.

Підставляємо ці значення у вираз константи розчинності, одержуємо:

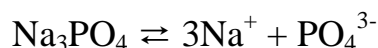
$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 6,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 6,8 \cdot 10^{-12} = 12 - \lg 6,8 \approx 11,2$$

$$\text{pH} = 14 - 11,17 = 2,8$$

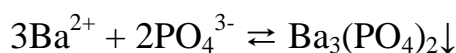
5. Чи випаде в осад барій фосфат при змішуванні 100 мл 0,05 М розчину  $\text{BaCl}_2$  з 50 мл 0,2 М розчину  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ? (Вплив міжіонної і протолітичної взаємодії не враховувати)? Яка маса барію (г) залишиться в розчині?

Розв'язання:



$$C(\text{Ba}^{2+}) = \frac{100 \cdot 0,05}{150} = 0,033 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{50 \cdot 0,2}{150} = 0,067 \text{ моль/л}$$



Умовою випадання осаду є:

$$K_S^T(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) \leq [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 6,0 \cdot 10^{-39}$$

$$0,033^3 \cdot 0,067^2 \approx 1,6 \cdot 10^{-7} \gg 6,0 \cdot 10^{-39}$$

Отже осад  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$  випаде.

Оскільки фосфат-аніони є в надлишку, то на розчинність осаду буде впливати надлишок одноіменного іону:

$$C(\text{PO}_4^{3-})_{\text{надл.}} = C(\text{PO}_4^{3-})_{\text{вих.}} - \frac{2 \cdot C(\text{Ba}^{2+})}{3} = 0,067 - \frac{2 \cdot 0,033}{3} = 0,045 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_S^T(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)}{[\text{PO}_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,0 \cdot 10^{-39}}{0,045^2}} \approx 1,44 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Ba}^{2+}) = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot M(\text{Ba}^{2+}) \cdot V_{\text{розч.}}}{1000} = \frac{1,44 \cdot 10^{-12} \cdot 137,3 \cdot 150}{1000} \approx 3,0 \cdot 10^{-13} \text{ г}$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Яка із двох солей більш розчинна у воді і у скільки разів: 1)  $\text{BaCO}_3$  чи  $\text{SrCO}_3$ ; 2)  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  чи  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 3)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  чи  $\text{BiPO}_4$ ; 4)  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  чи  $\text{PbBr}_2$ ; 5)  $\text{BaCrO}_4$  чи  $\text{SrCrO}_4$ ; 6)  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  чи  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ; 7)  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  чи  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ; 8)  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  чи  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ; 9)  $\text{BaSO}_4$  чи  $\text{CaSO}_4$ ; 10)  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  чи  $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$ .  
Відповідь обґрунтувати.
2. Розрахувати розчинність у воді (моль/л), якщо у 100 мл води розчиняється:  
1) 0,058 г  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; 2)  $3,2 \cdot 10^{-2}$  г  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ; 3)  $6,8 \cdot 10^{-16}$  г  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  
4)  $9,6 \cdot 10^{-5}$  г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 5)  $2,33 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{BaSO}_4$ ; 6)  $6,0 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{SrCO}_3$ .
3. Розрахувати розчинність у воді (моль/л) за значеннями констант розчинності: 1)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; 2)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 3)  $\text{BiPO}_4$ ; 4)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ; 5)  $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ ; 6)  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ; 7)  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ; 8)  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ; 9)  $\text{PbBr}_2$ ; 10)  $\text{CaSO}_4$ .
4. Розрахувати і порівняти розчинність (моль/л):
  - 1)  $\text{BaCO}_3$  у воді і в 0,01M  $\text{KCl}$ ;
  - 2)  $\text{SrCrO}_4$  у воді і в 0,03M  $\text{NaNO}_3$ ;
  - 3)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  у воді і в 0,02M  $\text{NaCl}$ ;
  - 4)  $\text{AgSCN}$  у воді і в 0,02M  $\text{NaNO}_3$ ;
  - 5)  $\text{BaCrO}_4$  у воді і в 0,05M  $\text{NaCl}$ ;
  - 6)  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  у воді і в 0,03M  $\text{KNO}_3$ ;
  - 7)  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  у воді і в 0,02M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
  - 8)  $\text{SrCO}_3$  у воді і в 0,05M  $\text{KNO}_3$ ;
  - 9)  $\text{BaCO}_3$  у воді і в 0,05M  $\text{KNO}_3$ ;
  - 10)  $\text{BiPO}_4$  у воді і в 0,03M  $\text{KNO}_3$ ;
5. Розрахувати і порівняти розчинність (моль/л):
  - 1)  $\text{AgCl}$  у воді і в 0,01M  $\text{KCl}$ ;
  - 2)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  у воді і в 0,01M  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
  - 3)  $\text{SrSO}_4$  у воді і в 0,1M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
  - 4)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  у воді і в 0,1M  $\text{KCl}$ ;
  - 5)  $\text{AgIO}_3$  у воді і в 0,2M  $\text{KIO}_3$ ;
  - 6)  $\text{AgSCN}$  у воді і в 0,1M  $\text{NaSCN}$ ;



- 7)  $\text{CaF}_2$  у воді і в  $0,1\text{M CaCl}_2$ ;
  - 8)  $\text{PbCrO}_4$  у воді і в  $0,1\text{M K}_2\text{CrO}_4$ ;
  - 9)  $\text{BaSO}_4$  у воді і в  $0,2\text{M K}_2\text{SO}_4$ ;
  - 10)  $\text{PbBr}_2$  у воді і в  $0,02\text{M KBr}$ ;
6. Розрахувати рН насиченого розчину: 1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 2)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; 3)  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; 4)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 5)  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; 6)  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ; 7)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ; 8)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ; 9)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .
7. Розрахувати розчинність:
    - 1)  $\text{ZnS}$  в  $1\text{ M}$  розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
    - 2)  $\text{ZnS}$  в розчині, що містить по  $0,5$  моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
    - 3)  $\text{NiS}$  при  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2}$  моль/л;
    - 4)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в розчині з  $\text{pH} = 0$ ;
    - 5)  $\text{BaCrO}_4$  в  $2\text{ M}$  розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
    - 6)  $\text{CoS}$  в розчині з  $\text{pH} = 1$ ;
    - 7)  $\text{NiS}$  в  $2\text{ M}$  розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
    - 8)  $\text{SrCrO}_4$  в  $2\text{ M}$  розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
    - 9)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в  $2\text{ M}$  розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
    - 10)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в розчині з  $\text{pH} = 0$ ;
  8. Розрахувати константу розчинності аргентум хромату, якщо у  $500$  мл води розчиняється  $0,011$  г цієї солі.
  9. Розрахувати константу розчинності кальцій фториду, якщо розчинність цієї солі у воді становить  $2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
  10. Який об'єм  $10\%$  розчину хлоридної кислоти ( $\rho = 1,02$  г/мл) необхідно взяти для розчинення  $0,35$  г  $\text{CaO}$ ?
  11. Технічний барій хлорид містить  $97\%$   $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Яку наважку необхідно взяти для одержання  $0,3$  г осаду  $\text{BaSO}_4$ ?
  12. Який об'єм  $2\%$ -го розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  необхідно взяти для осадження феруму із  $0,2$  г речовини, яка містить  $20\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , якщо реагуючі речовини беруться у стехіометричних співвідношеннях?
  13. Скільки мілілітрів хлоридної кислоти ( $\rho = 1,15$  г/мл) необхідно для осадження срібла у вигляді аргентум хлориду із  $0,2$  г речовини, яка містить

- 22 % срібла, якщо реагуючі речовини беруться у стехіометричних співвідношеннях?
14. Скільки мілілітрів 0,1 М барій хлориду необхідно взяти для осадження сірки у вигляді барій сульфату із наважки 2,0 г кам'яного вугілля, яке містить 4 % сірки, якщо осаджувач додати у стехіометричному співвідношенні?
  15. Який об'єм 0,1 М розчину аргентум нітрату необхідний для осадження хлоридів із 2,0 г суміші, яка містить однакові кількості  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NaCl}$  (в грамах), якщо осаджувач доданий у стехіометричному співвідношенні?
  16. Скільки мл 0,1 М розчину амоній оксалату необхідно взяти для осадження кальцію із 200 мл розчину, який містить в 1 л 0,555 г  $\text{CaCl}_2$ , якщо осаджувач взятий у стехіометричному співвідношенні?
  17. Розрахувати фактор перерахунку при визначенні
    - 1) барію у вигляді  $\text{BaSO}_4$ ;
    - 2) феруму у вигляді  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
    - 3) магнію у вигляді  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ;
    - 4) магнію у вигляді  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;
    - 5) алюмінію у вигляді  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
    - 6) фосфору у вигляді  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ;
    - 7) фосфору (V) оксиду ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) у вигляді  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;
    - 8) кальцію у вигляді  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;
    - 9) купрум у вигляді  $\text{CuS}$ ;
    - 10) алюмінію у вигляді алюмінію оксихіноліната –  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ .
  18. Розрахувати розчинність аргентум хлориду у воді та в 0,01 М розчині калій нітрату.
  19. Розрахувати константу розчинності аргентум хромату, якщо у 250 мл води розчиняється 0,0055 г цієї солі.
  20. Розрахувати константу розчинності  $\text{AgBrO}_3$ , якщо у 200 мл води розчиняється 0,35 г цієї солі.

21. Розрахувати константу розчинності барій пірофосфату, якщо у 100 мл води розчиняється  $8,78 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$
22. Який об'єм 5 % розчину амоніаку необхідно взяти для осадження феруму із 0,5 г речовини, яка містить 15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , якщо реагуючі речовини беруться у стехіометричних співвідношеннях?
23. Скільки мілілітрів 10 % розчину калій хлориду ( $\rho=1,09$  г/мл) необхідно для осадження срібла у вигляді аргентум хлориду із 0,3 г речовини, яка містить 25 % срібла, якщо реагуючі речовини беруться у стехіометричних співвідношеннях?
24. Розрахувати константу розчинності  $\text{CuSCN}$ , якщо в 500 мл води розчиняється  $4,21 \cdot 10^{-6}$  г цієї солі.
25. Який об'єм 5 %-ного розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\rho=1,02$  г/мл) необхідно взяти для осадження кальцій оксалату із наважки 0,5 г апатиту  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$  при стехіометричному співвідношенні реагуючих речовин?
26. Розрахувати константу розчинності  $\text{ZnSeO}_3$ , якщо в 200 мл води розчиняється  $1,95 \cdot 10^{-2}$  г цієї солі.
27. Який об'єм 0,080 М розчину аргентум нітрату необхідний для осадження хлору із 3,5 г суміші, яка містить однакові кількості  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NaNO}_3$  (в грамах), якщо осаджувач доданий у стехіометричному співвідношенні?
28. Скільки мл 0,20 М розчину амоній оксалату необхідно взяти для осадження кальцію із 150 мл розчину, який містить в 1 л 0,345 г  $\text{CaCl}_2$ , якщо осаджувач взятий у півторакратному надлишку?
29. Розрахувати розчинність  $\text{AgSCN}$  у воді та в 0,1 М розчині калій нітрату.
30. Розрахувати константу розчинності  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , якщо у 250,0 мл води розчиняється 0,006 г солі.
31. Скільки мл 0,1 М розчину амоній оксалату необхідно взяти для осадження стронцію із 200 мл розчину, який містить в 1 л 0,317 г  $\text{SrCl}_2$ , якщо осаджувач взятий у стехіометричному співвідношенні?
32. Вирахувати константу розчинності  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , якщо його розчинність у воді становить  $2,17 \cdot 10^{-6}$  г/л.

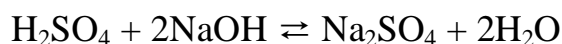
33. Який об'єм 10 % розчину сульфатної кислоти ( $\rho=1,07$  г/мл) необхідно взяти для перетворення 0,80 г PbO в PbSO<sub>4</sub>?
34. Скільки мл 0,1 М розчину амоній оксалату необхідно для осадження магнію із 250 мл розчину, який містить в 1 л 0,472 г MgCl<sub>2</sub>, якщо осаджувач взятий у стехіометричному співвідношенні?
35. Скільки мілілітрів 0,2 М барій хлориду необхідно взяти для осадження сірки у вигляді барій сульфату із наважки 1,5 г кам'яного вугілля, яке містить 6 % сірки, якщо осаджувач додати у стехіометричному співвідношенні?
36. Розрахувати константу розчинності CuSCN, якщо в 500 мл води розчиняється  $4,21 \cdot 10^{-6}$  г цієї солі.
37. Технічний кальцій хлорид містить 93 % CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Яку наважку необхідно взяти для одержання 0,7 г осаду CaSO<sub>4</sub>?

### ТЕМИ № 7 – 11. Титриметричні методи аналізу

1. Обчислити молярну масу еквівалента H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при титруванні розчином NaOH.

Розв'язання:

При титруванні розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> розчином NaOH протікає реакція:



Очевидно, що фактор еквівалентності кислоти рівний  $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$  і,

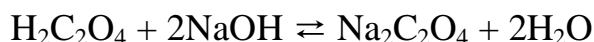
відповідно, молярна маса еквівалента дорвнює:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98,06 = 49,3 \text{ г/моль}$$

2. Наважку H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O масою 0,6000 г розчинили в мірній колбі об'ємом 100,0 мл. На титрування 20,00 мл одержаного розчину витратили 18,34 мл розчину NaOH. Визначити молярну концентрацію NaOH, його титр і титр цього розчину по H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Розв'язання:

Рівняння реакції, яка протікає при титруванні:



Отже фактор еквівалентності оксалатної кислоти дорівнює

$$f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}. \text{ Обчислимо молярну концентрацію еквівалента}$$

одержаного розчину оксалатної кислоти:

$$\begin{aligned} C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}} = \\ &= \frac{0,6000 \cdot 1000}{126,066 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100} = 0,0952 \text{ моль} \cdot \text{екв/л} \end{aligned}$$

Згідно закону еквівалентів:

$$C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_E(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C_E(\text{NaOH}) = \frac{C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{20,00 \cdot 0,0952}{18,34} = 0,1038 \text{ (моль} \cdot \text{екв/л)}$$

Розраховуємо титр розчину NaOH та титр по визначуваній речовині (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_E(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1038 \cdot 39,997}{1000} = 0,004152 \text{ (г/мл)} = 4,152 \text{ (мг/мл)}$$

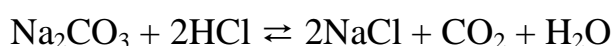
$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{NaOH})} =$$

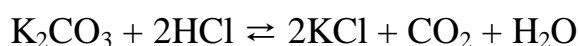
$$= \frac{0,004152 \cdot 90,033 \cdot \frac{1}{2}}{39,997} = 0,004673 \text{ (г/мл)} = (4,673 \text{ мг/мл})$$

3. На взаємодію суміші карбонатів калію і натрію масою 0,4000 г витратили 22,00 мл 0,3000 M розчину HCl. Обчислити масову частку Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в суміші.

Розв'язання:

Згідно рівнянь реакцій:





Фактор еквівалентності калій і натрій карбонатів дорівнює:

$$f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$$

Згідно закону еквівалентів:

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \nu(\text{K}_2\text{CO}_3) f_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{HCl})$$

$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ,  $\nu(\text{K}_2\text{CO}_3)$ ,  $\nu(\text{HCl})$  – кількість молів натрію карбонату, калію карбонату і хлоридної кислоти відповідно

$$\nu(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{22,00 \cdot 0,3000}{1000} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{екв/л}$$

Якщо  $\omega_x$  позначити масову частку (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то  $(100 - \omega_x)$  – масова частка (%)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Отже кількість моль·еквівалентів  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , яка міститься в розчині, рівна:

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{сум}} \cdot \omega_x}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100} = \frac{0,4000 \cdot \omega_x}{105,99 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100} = 7,54 \cdot 10^{-5} \cdot \omega_x$$

$$\nu(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{сум}} \cdot (100 - \omega_x)}{M(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot f(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot 100} = \frac{0,4000 \cdot (100 - \omega_x)}{138,21 \cdot \frac{1}{2} \cdot 100} = 5,78,54 \cdot 10^{-5} \cdot (100 - \omega_x)$$

Прирівнюємо суми кількості моль·еквівалентів натрій і калій карбонатів до кількості моль-еквівалентів хлоридної кислоти:

$$7,54 \cdot 10^{-5} \cdot \omega_x + 5,78 \cdot 10^{-5} \cdot (100 - \omega_x) = 6,6 \cdot 10^{-3}$$

$$7,54 \cdot 10^{-5} \cdot \omega_x - 5,78 \cdot 10^{-5} \cdot \omega_x = 6,6 \cdot 10^{-3} - 5,78 \cdot 10^{-3}$$

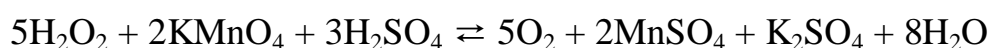
$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \omega_x = 0,82 \cdot 10^{-3}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 46,6 \% \quad \omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 53,4\%$$

**4.** Яка маса гідрогенпероксиду міститься в пробі, якщо на титрування використано 14,50 мл калію перманганату з  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,08376$  г/мл?

Розв'язання:

При перманганатометричному титруванні гідроген пероксиду протікає реакція:



Із рівняння реакції випливає, що  $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$ ,  $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}$ , а  $f_{\text{екв}}(\text{Fe}) = 1$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}) \cdot f(\text{Fe})}{M(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4)} \rightarrow$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot M(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4)}{M(\text{Fe}) \cdot f(\text{Fe})}$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4)}$$

Комбінуючи ці дві рівності одержимо:

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{Fe}) \cdot f(\text{Fe})} =$$

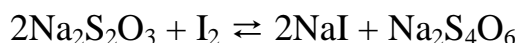
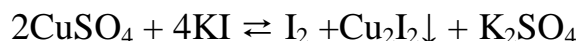
$$= \frac{0,08376 \cdot 34,01 \cdot \frac{1}{2}}{55,847 \cdot 1} = 0,025504 \text{ (гг/мл)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,025504 \cdot 14,50 = 0,3698 \text{ (г)}$$

**5.** Наважку руди, масою 0,6215 г розчинили і купрум перевели у  $\text{Cu}^{2+}$ . Додали до цього розчину надлишок калій йодиду і  $\text{I}_2$ , який виділився в результаті реакції відтитрували 18,23 мл розчину натрію тіосульфату з  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01545$  г/мл. Розрахувати масову частку купруму у руді.

Розв'язання:

Суть йодометричного визначення купруму полягає у таких реакціях:



Таким чином, кількість купруму в розчині еквівалентна кількості виділеного йоду, кількість якого, в свою чергу, еквівалентна витраченому натрій тіосульфату (титрування замісника):

$$v(\text{Cu}) = v(\text{I}_2) \cdot f_{\text{екв}}(\text{I}_2) = v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Оскільки  $f_{\text{екв}}(\text{I}_2) = 1/2$  і  $f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$ ,

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\% = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu})}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot m_{\text{нав}}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{0,01545 \cdot 18,23 \cdot 1 \cdot 63,546}{158,10 \cdot 1 \cdot 0,6215} \cdot 100\% = 18,22\%$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Який об'єм хлоридної кислоти з масовою часткою  $\omega(\text{HCl}) = 30,1\%$ , ( $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$ ) необхідно для приготування 1,0 л розчину з концентрацією 0,10 моль·екв/л?
2. Який об'єм сульфатної кислоти з масовою часткою  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 91,1\%$ , ( $\rho = 1,82 \text{ г/см}^3$ ) необхідно для приготування 1,0 л 0,2 н розчину ( $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ )?
3. Який об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 9,3 % ( $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$ ) потрібно для приготування 50 мл 0,35 M розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
4. Який об'єм розчину натрію карбонату з масовою часткою 15 % ( $\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$ ) потрібно для приготування 200 мл 0,45 M розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?
5. У воді розчинили 28,000 г NaOH і розвели водою до 1,000 л. Яка молярна концентрація одержаного розчину?
6. До 900,0 мл 0,25 M розчину HCl добавили 100,0 мл води. Обчислити молярну концентрацію і титр одержаного розчину.
7. Який об'єм води потрібно додати до 850 мл 0,5300 M розчину HCl, щоб одержати 0,500 M розчин?
8. Визначити концентрацію (моль/л) і титр 20 % розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а також його титр по CaO ( $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,140 \text{ г/см}^3$ ).
9. Обчислити молярну концентрацію і титр розчину HCl, якщо на титрування 25,0 мл 0,075 н розчину бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) витрачено 19,75 мл цієї кислоти.
10. Наважку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  масою 0,6000 г розчинили у мірній колбі об'ємом 250,0 мл. На титрування 20,0 мл одержаного розчину витратили 18,24 мл розчину NaOH. Визначити молярну концентрацію розчину NaOH і його титр по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



11. Обчислити молярну концентрацію КОН, якщо на титрування 15,00 мл його розчину витрачено 18,70 мл розчину НСІ ( $T(\text{НСІ}) = 0,002864$  (мг/мл)).
12. Яку масу ЕДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) необхідно для приготування 250,0 мл 0,010 М розчину?
13. Яку масу металічного цинку ( $\omega(\text{Zn}) = 99,99 \%$ ) необхідно взяти для приготування 100,00 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витрачається 20,00 мл 0,2000 М ЕДТА?
14. При визначенні карбонатної твердості на титрування 200 мл проби води витратили 10,25 мл розчину 0,1 М НСІ. При визначенні загальної твердості, на титрування 10 мл цієї ж води витратили 15,12 мл 0,050 М розчину ЕДТА кислоти. Обчислити карбонатну, загальну і постійну твердість води (ммоль/л).
15. На титрування 20,00 мл розчину  $\text{FeSO}_4$  в сірчаноокислому середовищі витратили 22,50 мл 0,1000 М розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{екв.}} = 1/6$ ). Яку масу (мг) феруму міститься в пробі?
16. Наважку металічної міді масою 0,1530 г розчинили, до розчину добавили надлишок КІ і на титрування  $\text{I}_2$ , який виділився в результаті реакції витратили 24,18 мл розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Обчислити молярну концентрацію еквівалента розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
17. На окиснення наважки  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  масою 0,2000 г в кислому середовищі витратили 25,00 мл розчину  $\text{KMnO}_4$ . Яку концентрацію розчину калій перманганату (моль·екв/л)?

## ТЕМИ № 12-14. Фізико-хімічні методи аналізу

1. Яка оптична густина розчину, якщо його світлопропускання дорівнює 20 %?

Розв'язання:

Зв'язок світло пропускання з оптичною густиною  $A = -\lg T$ , де  $A$  – оптична густина розчину,  $T = \frac{I}{I_0}$ . Коефіцієнтом пропускання прийнято вважати його відсотковий вираз  $T(\%) = T \cdot 100 \%$ .

$$\text{Отже } A = -\lg 0,20 = 0,698$$

2. Молярний коефіцієнт поглинання деякої речовини дорівнює  $3,5 \cdot 10^3$  л/моль·см. Яка концентрація досліджуваного розчину, якщо оптична густина  $A = 0,235$  при товщині поглинаючого шару  $l = 2,0$  см?

Розв'язання:

За основним законом світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера

$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$ , де  $\varepsilon_\lambda$  – молярний коефіцієнт поглинання при довжині хвилі  $\lambda$ ,  $l$  – товщина поглинаючого шару (см),  $C$  – концентрація речовини, яка поглинає (моль/л)

$$C = \frac{A}{\varepsilon_\lambda \cdot l} = \frac{0,235}{3,5 \cdot 10^3 \cdot 2,0} = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

3. При фотометричному визначенні феруму (III) із сульфосаліциловою кислотою при рН 2 методом порівняння одержали такі значення оптичних густин  $A_x = 0,235$ ,  $A_{\text{пор.}} = 0,287$ . Концентрація розчину порівняння  $C_{\text{пор.}} = 2,35$  мкг/мл. Яка концентрація досліджуваного розчину?

Розв'язання:

За основним законом світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера  $A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$

Отже  $A_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x$  і  $A_{\text{пор.}} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_{\text{пор.}}$ . Оскільки вимірювання оптичної густини проводять при постійній величині товщини поглинаючого шару, а значення

молярного коефіцієнта поглинання моносульфосаліцилату феруму (III) є постійною величиною то справедливий вираз

$$\frac{A_x}{A_{\text{пор.}}} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot C_x}{\varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{пор.}}} = \frac{C_x}{C_{\text{пор.}}} \rightarrow \frac{A_x}{A_{\text{пор.}}} \cdot C_{\text{пор.}} = \frac{0,235}{0,287} \cdot 2,35 = 1,92 \text{ мкг/мл}$$

4. При визначенні хрому у стічній воді відібрали по 20,0 мл проби стічної води і помістили в дві мірні колби по 100,0 мл. В одну з колб добавали  $V(\text{Cr}^{3+}) = 5,0$  мл стандартного розчину з  $T(\text{Cr}^{3+}) = 5,2$  мг/мл. В обидві колби добавили необхідні реактиви і окиснили  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Обидва розчини профотометрували при  $\lambda = 370$  нм в кюветах з  $l = 2,0$  см і оптичні густини розчинів дорівнюють  $A_x = 0,325$ ,  $A_{x+\text{доб}} = 0,423$ . Обчислити вміст хрому у досліджуваному розчині (мг/мл).

Розв'язання:

При розрахунку концентрації методом добавок:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x, \quad A_{x+\text{доб}} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (C_x + C_{\text{доб}})$$

$$\frac{A_x}{A_{x+\text{доб}}} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x}{\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (C_x + C_{\text{доб}})} = \frac{C_x}{C_x + C_{\text{доб}}} \rightarrow C_x = \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x} \cdot C_{\text{доб}}$$

Обчислюємо концентрацію добавки і підставляємо у формулу відповідні значення вимірних величин  $C_{\text{доб}} = V(\text{Cr}^{3+}) \cdot T(\text{Cr}^{3+}) = 5,0 \cdot 5,2 = 26,0$  мг.

$$C_x = \frac{0,325}{0,423 - 0,325} \cdot 26,0 = 86,22 \text{ мг}$$

Таким чином, вміст хрому у досліджуваному розчині стічної води

$$\text{дорівнює} \cdot C(\text{Cr}^{3+}) = \frac{86,22 \text{ мг}}{20,0 \text{ мл}} = 4,31 \text{ мг/мл}$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Яка оптична густина розчину, якщо його світлопропускання дорівнює 10 %?
2. Яке світлопропускання розчину (%), якщо його оптична густина дорівнює 0,100?
3. Кювета з якою товщиною поглинаючого шару ( $y$  см) була використана для фотометричних досліджень, якщо оптична густина 0,05 ммоль/л розчину дорівнює 0,110? Молярний коефіцієнт світлопоглинання 2200 л/(моль·см).
4. При фотометруванні розчину в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см одержали оптичну густина 0,110. Яка концентрація досліджуваного розчину ( $y$  ммоль/л), якщо молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює 2200 л/(моль·см)?
5. При фотометруванні 0,05 ммоль/л розчину в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см одержали оптичну густина 0,110. Розрахувати значення молярного коефіцієнта світлопоглинання.
6. Молярний коефіцієнт поглинання моносальфосаліцилату феруму (III) при  $\lambda = 520$  нм становить  $\epsilon = 6 \cdot 10^3$ . Розрахувати концентрацію  $\text{Fe}^{3+}$  (мг/мл) в розчині, якщо оптична густина розчину, виміряна в кюветі  $l = 2,0$  см дорівнює  $A = 0,325$ .
7. Для визначення нікелю з диметилглюксимом наважку сталі масою 0,3000 г розчинили і розчин помістили в колбу об'ємом 100 мл. До 5,0 мл одержаного розчину додали необхідні реактиви, розвели до 50,0 мл і фотометрували при  $l = 1,0$  см,  $\lambda = 520$  нм,  $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ . Розрахувати масову частку (%) нікелю в сталі, якщо оптична густина розчину дорівнює  $A = 0,325$ .
8. Наважку сталі масою  $m$  (г) розчинили в колбі, об'ємом 50,0 мл. Дві проби по 20,0 мл помістили в колби, об'ємом 50,0 мл. В одну колбу добавили розчин, який містить 3,00 мг ванадію. В обидві колби добавили гідрогенпероксид і довели до мітки водою. Розрахувати масову частку ванадію в сталі (%), якщо при фотометруванні розчинів одержали наступні значення оптичної густини  $A_x$  і  $A_{x+\text{доб}}$ :

Варіант	1	2	3	4
$m$ (г)	0,5000	0,6572	0,7468	0,9580
$A_x$	0,200	0,230	0,250	0,280
$A_{x+доб}$	0,480	0,510	0,530	0,560

9. У дві мірні колби об'ємом 100,0 мл помістили по  $V$  мл стічної води. В одну колбу добавили 10,00 мл стандартного розчину  $\text{CuSO}_4$  з  $T(\text{Cu}) = 0,00100$  г/мл. В обидві колби добавили розчину амоніаку, рубеановодневої кислоти і довели водою до мітки. При фотометруванні одержали наступні значення оптичних густин  $A_x$  і  $A_{x+доб}$ . Визначити концентрації купруму (г/мл) в стічній воді для наступних варіантів:

Варіант	1	2	3	4
$V$ мл	10,0	20,0	30,0	40,0
$A_x$	0,240	0,280	0,320	0,400
$A_{x+доб}$	0,380	0,320	0,460	0,540

10. Обчислити оптичну густину розчину, виміряну при 366 нм, що містить за сумісної присутності 0,10 ммоль/л комплексонату плюмбуму та 0,010 ммоль/л комплексонату бісмуту, якщо їх молярні коефіцієнти світлопоглинання дорівнюють: 900 та 10000 відповідно, а товщина поглинаючого шару  $l = 30,0$  мм.

**Завдання для самостійної підготовки до контрольної роботи для студентів  
заочного відділення.**

1. Назвати груповий реактив на II аналітичну групу катіонів і покажіть його дію на прикладі іону  $\text{Ca}^{2+}$  (аміачно-фосфатна класифікація).
2. Назвати груповий реактив на III аналітичну групу катіонів і покажіть його дію на прикладі іону  $\text{Cu}^{2+}$  (аміачно-фосфатна класифікація).
3. Назвати груповий реактив на V аналітичну групу катіонів і покажіть його дію на прикладі одного із катіонів (аміачно-фосфатна класифікація).
4. Характерні реакції на катіони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .
5. Характерні реакції на катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .
6. Характерні реакції на іони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .
7. Характерні реакції на катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .
8. Характерні реакції на катіони  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .
9. Характерні реакції на іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
10. Характерні реакції на катіони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .
11. Характерні реакції на іони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ .
12. Характерні реакції на іони  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
13. Характерні реакції на аніони  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .
14. Характерні реакції на іони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .
15. Характерні реакції на катіони  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
16. Характерні реакції на іони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
17. Характерні реакції на катіони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .
18. Що таке термодинамічна константа рівноваги? Які чинники впливають на неї?
19. Коефіцієнт конкуруючої реакції. Дати його коротку характеристику. Від чого залежить коефіцієнт конкуруючої реакції? Навести приклади.
20. Що таке коефіцієнт активності іону? Дати його коротку характеристику.
21. Показати зв'язок між термодинамічною, реальною та умовною константами рівноваги. Які чинники впливають на реальну та умовну константи?

22. Що таке реальна константа рівноваги? Які чинники впливають на неї?
23. Що таке буферні розчини? Принцип дії буферних розчинів. Як визначають рН буферних розчинів? Навести приклади їх використання.
24. Що таке реакція автопротолізу? Навести приклади. Написати вираз константи автопротолізу.
25. Що таке умовна константа рівноваги? Від чого вона залежить? (гомогенна рівновага).
26. Що таке активність іону? Як пов'язана активність з рівноважною концентрацією?
27. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,01 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , та 0,02 моль  $\text{FeCl}_3$  в 250 мл води.
28. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні по 0,01 моль  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 500 мл води.
29. Розрахувати іонну силу 0,02 М розчину  $\text{MnCl}_2$ .
30. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,02 моль  $\text{BaCl}_2$ , та 0,02 моль  $\text{AlCl}_3$  в 200 мл води.
31. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,2 моль  $\text{BaCl}_2$  та 0,05 моль  $\text{AlCl}_3$  в 250 мл води.
32. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,02 моль  $\text{FeCl}_3$  та 0,1 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 250 мл води.
33. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,1 моль  $\text{CaCl}_2$  та 0,25 моль  $\text{NaCl}$  в 200 мл води.
34. Розрахувати іонну силу 0,1 М водного розчину  $\text{AlCl}_3$ .
35. Розрахувати іонну силу розчину при розчиненні 0,01 моль  $\text{FeCl}_3$  та 0,03 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 500 мл води.
36. Розрахувати іонну силу розчину, який містить 0,1 моль  $\text{K}_2\text{SO}_4$  та 0,05 моль  $\text{BaCl}_2$  в 250 мл розчину.
37. Розрахувати активність іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,1 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , якщо  $\gamma(\text{Na}^+) = 0,31$ , а  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42$ .

38. Розрахувати активність іонів гідроксонію в 0,01 М розчині нітратної кислоти, якщо  $\gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,82$ . Яке рН цього розчину?
39. Розрахувати активність іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$  в 0,02 М розчині  $\text{CaCl}_2$ , якщо  $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,42$ , а  $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,81$ .
40. Розрахувати активність іону  $\text{K}^+$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,1 М розчині  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , якщо  $\gamma(\text{K}^+) = 0,81$ , а  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42$ .
41. Розрахувати активність іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,02 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , якщо  $\gamma(\text{Na}^+) = 0,31$ , а  $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,42$ .
42. Розрахувати активність іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$  в 0,1 М розчині  $\text{CaCl}_2$ , якщо  $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,42$ , а  $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,84$ .
43. Написати рівняння протолізу гідрогенсульфіт-іону в воді.
44. Написати рівняння протолізу гідрогенсульфід-іону в водному розчині.
45. Написати рівняння протолізу форміатної (метанової) кислоти у водному розчині.
46. Написати рівняння протолізу ортофосфатної кислоти у водному розчині.
47. Написати рівняння протолізу гідрогенсульфат-іону у водному розчині.
48. Написати рівняння протолізу гідрогенфосфат-іону у водному розчині.
49. Написати рівняння протолізу сульфід-іону у водному розчині.
50. Написати рівняння протолізу етанової (ацетатної) кислоти у водному розчині.
51. Написати рівняння протолізу карбонатної кислоти у водному розчині.
52. Написати рівняння протолізу етанат-іону у водному розчині.
53. Написати рівняння протолізу гідрогенкарбонат-іону у водному розчині.
54. Написати рівняння протолізу карбонат-іону у водному розчині.
55. Які речовини у водному розчині є кислотами, а які основами згідно теорії Бренстеда-Лоурі:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ? Написати відповідні рівняння реакції протолізу.
56. Які речовини у водному розчині є кислотами, а які основами згідно теорії Бренстеда-Лоурі:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ? Написати відповідні рівняння реакції.



57. Розрахувати рН 0,2 М розчину ацетатної (етанової) кислоти ( $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4,76$ ).
58. Розрахувати рН 0,02 М розчину амоній хлориду ( $pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$ ).
59. Розрахувати рН 0,02 М розчину натрій етанату ( $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$ ).
60. Розрахувати рН 0,5 М розчину форміатної (метанової) кислоти ( $pK_a(\text{CHOOH}) = 3,75$ ).
61. Розрахувати рН розчину, який містить 0,01 моль  $\text{NH}_3$  та 0,01 моль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 200 мл розчину ( $pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$ ).
62. Розрахувати рН розчину, який містить 0,1 моль етанової кислоти та 0,1 М розчин натрій етанату ( $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$ ).
63. Розрахувати рН 0,05 М розчину амоніаку ( $pK_b(\text{NH}_3) = 4,75$ ).
64. Розрахувати рН 0,01 М розчину натрій гідроксиду.
65. Розрахувати рН 0,01 М розчину хлоридної кислоти.
66. Розрахувати рН 0,01 М розчину кальцій гідроксиду.
67. Розрахувати рН 0,01 М розчину сульфатної кислоти.
68. Написати математичний вираз концентраційної константи розчинності для сполуки  $\text{A}_m\text{B}_n$ .
69. Що таке явище солевого ефекту? Що таке вплив одноіменного іону? Як ці два ефекти впливають на розчинність осаду? Наведіть приклади.
70. Написати вираз термодинамічної та концентраційної константи розчинності  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .
71. Написати вираз термодинамічної та концентраційної константи розчинності  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .
72. Розрахувати розчинність  $\text{BaSO}_4$  у воді та в присутності 0,1 М розчину  $\text{NaCl}$  ( $K^T_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).
73. Розрахувати розчинність  $\text{AgCl}$  у воді та в 0,01 М розчині  $\text{NaCl}$  ( $K^T_s(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).
74. Розрахувати розчинність барій хромату у воді та в присутності 0,1 М розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ( $K^T_s(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ).

75. Яка сіль є більш розчинна у воді:  $\text{SrCO}_3$  ( $K_s^T(\text{SrCO}_3) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) чи  $\text{SrSO}_4$  ( $K_s^T(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ) і у скільки разів?
76. Написати вираз константи стійкості для комплексного іону  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .
77. Написати вираз константи стійкості для комплексного іону  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
78. Написати вираз константи стійкості для комплексного іону  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .
79. Написати вираз константи стійкості для комплексного іону  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ .
80. Дати визначення титру та молярної концентрації. Який зв'язок між ними?
81. Що таке первинні стандарти в титриметрії? Які вимоги ставлять до вихідних речовин? Навести приклади.
82. Що таке вторинні стандарти в титриметрії? Навести приклади.
83. Криві титрування в титриметрії. Як будують криві титрування? Як встановлюють точку еквівалентності?
84. Як встановлюють точку еквівалентності в титриметрії. Навести приклади.
85. Що таке інтервал переходу індикатора та показник титрування?
86. Що таке метод протолітометрії? Дати його коротку характеристику.
87. Дати коротку характеристику методу комплексонометрії.
88. Комплексонометричне визначення загальної твердості води?
89. Дати характеристику методу перманганатометрії. Як встановлюють концентрацію калій перманганату?
90. Описати визначення феруму методом перманганатометрії.
91. Написати вираз закону Бугера-Ламберта-Бера та дати коротку його характеристику.
92. Що таке молярний коефіцієнт світлопоглинання?
93. Які методи визначення концентрації є в оптичних методах аналізу? Дати коротку характеристику кожному із них.
94. Призначення світлофільтрів у фотометрії. Як їх вибирають?
95. Визначення феруму фотометричним методом.
96. Дати коротку характеристику методу полуменевої фотометрії.
97. Коротко охарактеризувати суть потенціометричного титрування та описати його переваги над класичними титриметричними методами.

98. Що таке електроди I роду в потенціометрії?
99. Що таке електроди II роду в потенціометрії?
100. Дати коротку характеристику скляного електроду.
101. В чому полягає суть потенціометричного визначення рН?
102. Які методи фізико-хімічного розділення сумішей ви знаєте?