

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійної та контрольної робіт
із навчальної дисципліни

«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДИ»

*(для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання,
спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація
(освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)»)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2018

Методичні рекомендації до виконання самостійної та контрольної робіт із навчальної дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання, спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)») / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад. : О. О. Мураєва, Т. Д. Панайотова, І. С. Зайцева. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018. – 56 с.

Укладачі : канд. хім. наук О. О. Мураєва,
канд. хім. наук Т. Д. Панайотова,
канд. хім. наук І. С. Зайцева

Рецензент К. Б. Сорокіна, кандидат технічних наук, доцент кафедри водопостачання, водовідведення і очистки вод Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24.10.2017.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Завдання 1 Розчини. Способи вираження концентрації розчинів. Водневий показник.....	5
Завдання 2 Фотометричний метод аналізу.....	14
Завдання 3 Рефрактометричний метод аналізу.....	23
Завдання 4 Кондуктометричний метод аналізу.....	34
Завдання 5 Потенціометричний метод аналізу.....	44
Список рекомендованих джерел	54
Додаток А	55
Додаток Б	56

ВСТУП

Дисципліна «Фізико-хімічні методи аналізу води» є складовою частиною сертифікатної програми «Основи аналітичної хімії і фізико-хімічних методів аналізу води». Методичні вказівки до виконання самостійної та контрольної роботи з дисципліни призначені для студентів 1–3 курсів усіх форм навчання, спеціальність 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація (освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)». Студенти очної форми навчання можуть їх використовувати для виконання самостійних робіт з різних розділів курсу фізико-хімічних методів аналізу, а студенти-заочники – для виконання контрольних робіт з цього курсу.

Методичні вказівки включають 5 розділів, що охоплюють практично весь курс фізико-хімічних методів аналізу і два додатки, необхідні для рішення задач. Кожен студент виконує індивідуальний варіант контрольної (самостійної роботи).

Номер варіанта завдання відповідає порядковому номеру студента в груповому журналі академгрупи.

Завдання подані у вигляді задач, перед виконанням яких треба засвоїти певний теоретичний матеріал. Необхідна для цього література наведена наприкінці методичних вказівок. У кожному розділі надано короткі відомості з теоретичних питань і наведені рішення типових задач.

Контрольна робота повинна бути акуратно оформлена в окремому зошиті, для зауважень і позначень рецензента слід залишати широкі поля. Нумери й умови завдань необхідно переписувати в тій послідовності, в якій вони вказані у варіанті контрольної роботи. Робота повинна бути датована, підписана студентом і своєчасно подана на рецензування.

Незараховану роботу, в якій є істотні помилки, слід виконати повторно, відповідно до вказівок рецензента і подати на рецензування разом з незарахованою роботою. Виправлення потрібно виконати в кінці зошита, а не в рецензованому тексті.

Контрольна робота, яка виконана не за своїм варіантом, викладачем не рецензується й не зараховується.

ЗАВДАННЯ 1

РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Концентрація – це найважливіша характеристика будь-якого розчину. Вона визначає вміст речовини в одиниці маси або об'єму розчину (іноді розчинника).

Позначення:

X – розчинена речовина;

$m(X)$ – маса речовини, г;

m_p – маса розчину, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

V_p – об'єм розчину, л;

ρ_p – густина розчину, г/см³;

$n(X)$ – кількість речовини, моль;

$f_{екв}(X)$ – фактор еквівалентності речовини;

$n(f_{екв.}(X)X)$ – кількість речовини еквівалента, моль;

$M(X)$ – молярна маса речовини, г/моль;

$M(f_{екв}(X)X)$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

ІЮПАК рекомендує використовувати кілька способів вираження кількісного складу розчинів, які ґрунтуються на сталості маси розчину, розчиненої речовини, розчинника чи об'єму розчину.

Способи вираження кількісного складу розчинів

1. Масова частка речовини в розчині ($\omega(X)$) – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині до загальної маси цього розчину m_p .

$$\text{Форма запису: } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_p} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_p} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини в частках одиниці або відсотках. Масова частка речовини в розчині у

відсотках (%) називається також **відсотковою** концентрацією й дорівнює масі речовини в 100 г розчину.

Наприклад, масова частка речовини сульфатної кислоти H_2SO_4 у водному розчині дорівнює 20 %. Це означає, що в розчині масою 100 г міститься 20 г H_2SO_4 .

2. Молярна концентрація речовини X у розчині – це відношення кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині до об'єму (V_p) цього розчину.

Молярна концентрація речовини показує скільки молів розчиненої речовини міститься в 1 дм^3 розчину.

В СІ основною одиницею молярної концентрації є моль/ м^3 , а для практичного користування — моль/ дм^3 або моль/л.

Форма запису:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_p} \quad (1.2)$$

Наприклад, молярна концентрація речовини натрій хлориду (NaCl) в розчині записується так:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_p} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(X) \cdot V_p}, \text{ моль/дм}^3.$$

Розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, що дорівнює:

- 1 моль/ дм^3 , називається одномолярним розчином і позначається 1 М розчин;
- 0,1 моль/ дм^3 називається децимолярним розчином (0,1 М розчин);
- 0,01 моль/ дм^3 , називається сантимольярним (0,01 М розчин);
- 0,001 моль/ дм^3 називається мілімолярним (0,001 М розчин).

Для розчинів і газів дозволяється також позначення молярної концентрації речовини за допомогою квадратних дужок, в яких записується формула відповідної речовини. Наприклад, $[\text{O}_2] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Термін «молярна концентрація» повністю охоплює термін «полярність», тому термін «молярність розчину» не рекомендується використовувати. Наприклад, не можна говорити «молярність розчину сульфатної(VI) кислоти (H_2SO_4) 1 М».

Не допускається скорочення M для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації. Не слід писати $C(HCl)=0,1\text{ M}$.

3. Молярна концентрація еквівалента речовини в розчині або нормальна концентрація (застаріла назва «еквівалентна» концентрація) – це відношення числа моль еквівалентів ($n(f_{екв}(X)X)$) речовини в розчині до об'єму цього розчину (V_p). **Форма запису:**

$$c(f_{екв}(X)X) = \frac{n(f_{екв}(X)X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(f_{екв}(X)X) \cdot V_p} \quad (1.3)$$

Одиниця вимірювання молярної концентрації еквівалента є моль/м³, а для практичного користування — моль/дм³ або моль/л.

Наприклад, для сульфатної кислоти молярна концентрація еквівалента записується так: $C(1/2H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(1/2H_2SO_4) \cdot V_p}$.

За рекомендаціями ІЮПАК, якщо 1 моль речовини еквівалента $f_{екв}(X)X$ розчинений в 1 дм³ розчину, то саме цей розчин можна назвати нормальним розчином.

Розчин з $c(f_{екв}(X)X) = 1$ моль/дм³ називається однонормальним розчином речовини X , тобто розчин, що містить 1 моль речовини еквівалента в 1 дм³, з $c(f_{екв}(X)X) = 0,1$ моль/дм³ – децинормальним розчином тощо. Замість позначення одиниці вимірювання кількості речовини еквівалента моль/дм³ допускається скорочення н. або N .

Не допускається скорочення н. або N для позначення одиниць вимірювання молярної концентрації еквівалента. Не слід писати $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1\text{ н}$. Використання термінів «грам-еквівалент» і «грам-еквівалент/літр» також не допускається!

Використання термінів «нормальний» розчин і «нормальна» концентрація має сенс лише тоді, коли фактор еквівалентності менший одиниці. В тих випадках, коли фактор еквівалентності дорівнює одиниці, використовувати терміни «нормальний» розчин і «нормальна» концентрація не рекомендується.

Між молярною концентрацією речовини X в розчині і нормальною концентрацією речовини X в розчині є зв'язок:

$$c(f_{екв}(X)X) = \frac{c(X)}{f_{екв}(X)} \quad (1.4)$$

Наприклад, 1М розчин H_2SO_4 відповідає 2 н. розчину H_2SO_4 ($f_{екв}(H_2SO_4)=1/2$); 0,06 М розчин H_2SO_4 відповідає 0,12 н. розчину H_2SO_4 ($f_{екв}(H_2SO_4)=1/2$); 0,1н. розчин $KMnO_4$ ($f_{екв}(KMnO_4)=1/5$) відповідає 0,02 М розчину $KMnO_4$.

4. Моляльність розчиненої речовини в розчині (застаріла назва «моляльна концентрація» розчиненої речовини) – це відношення кількості речовини $n(X)$ (в молях), що міститься в розчині, до маси m розчинника Y (в кг) цього розчину.

Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \quad (1.5)$$

Одиниця вимірювання моль/кг.

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

$$b(HCl/H_2O) = \frac{n(HCl)}{m(H_2O)} = \frac{m(HCl)}{M(HCl) \cdot m(H_2O)} \text{ моль/кг.}$$

5. Титр розчину – це маса речовини X , яка міститься в 1 $см^3$ розчину.

Форма запису:
$$T(X) = \frac{m(X)}{V_p} \quad (1.6)$$

Одиниці вимірювання: $кг/дм^3$, для практичного користування $г/см^3$ або $г/мл$ (остання – несистемна).

Водневий показник

Водневим показником pH називається від'ємний десятковий логарифм молярної концентрації водневих іонів H^+

$$pH = -\lg[H^+], \quad (1.7)$$

або
$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (1.8)$$

де $[H^+]$ – молярна концентрація іонів водню, моль/л.

Гідроксильним показником pOH називається від'ємний десятковий логарифм молярної концентрації OH^- – іонів

$$pOH = -\lg[OH^-], \quad (1.9)$$

де $[OH^-]$ – молярна концентрація гідроксид – іонів, моль/л.

Добуток молярних концентрацій іонів водню та іонів гідроксилу у воді називається **іонним добутком води K_θ** . При певній температурі K_θ – стала величина. Наприклад, при $25^\circ C$ значення K_θ дорівнює 10^{-14} , тобто

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}. \quad (1.10)$$

Якщо рівняння (4) прологарифмувати і обидві частини рівняння помножити на (-1) , то отримаємо рівняння

$$pH + pOH = 14. \quad (1.11)$$

Величина pH кількісно характеризує кислотність і лужність розчину:

– $pH = 7$ – нейтральне середовище;

– $pH < 7$ – кисле середовище;

– $pH > 7$ – лужне середовище.

Розв'язання типових задач

Приклад 1. У 320 г води міститься 40 г кальцій хлориду, густина розчину дорівнює $1,08 \text{ г/см}^3$. Визначте процентну, молярну й нормальну концентрації, моляльність кальцій хлориду в розчині, а також титр розчину.

Розв'язання: 1. Розрахуємо процентну концентрацію кальцій хлориду в розчині:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m(\text{CaCl}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{40}{40 + 320} \cdot 100\% = 11,1\%,$$

2. Розрахуємо молярну концентрацію кальцій хлориду в розчині ($c(\text{CaCl}_2)$).

Спочатку розрахуємо об'єм розчину:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{40 + 320}{1,08} = 333,3 \text{ мл} = 0,3333 \text{ л}.$$

Тоді молярна концентрація кальцій хлориду буде такою:

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{V_p} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2)V_p} = \frac{40}{111 \cdot 0,3333} = 1,08 \text{ моль/л.}$$

3. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента (нормальну концентрацію) кальцій хлориду в розчині:

$$\begin{aligned} c(\tfrac{1}{2}\text{CaCl}_2) &= \frac{n(\tfrac{1}{2}\text{CaCl}_2)}{V_p} = \\ &= \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\tfrac{1}{2}\text{CaCl}_2) \cdot V_p} = \frac{40}{111 \cdot 0,5 \cdot 0,3333} = 2,16 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Скорочено молярна концентрація еквівалента може записуватися (наприклад, для даної задачі) у вигляді 2,16 н. або 2,16 N.

Молярну концентрацію еквівалента можна розрахувати в інший спосіб, а саме, використовуючи рівняння (1.4), яке описує зв'язок між молярною та нормальною концентраціями:

$$c(\tfrac{1}{2}\text{CaCl}_2) = \frac{c(\text{CaCl}_2)}{f_{\text{екв}}(\text{CaCl}_2)} = \frac{1,08}{\frac{1}{2}} = 2,16 \text{ моль/л.}$$

4. Розрахуємо молярність кальцій хлориду в розчині :

$$b(\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{CaCl}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{M(\text{CaCl}_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40}{111 \cdot 0,32} = 1,13 \text{ моль/кг}$$

5. Розрахуємо титр розчину хлориду кальцію:

$$T(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{V_p} = \frac{40}{333,3} = 0,12 \text{ г/см}^3.$$

Задача 2. Опишіть приготування 500 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти з 37 % розчину цієї кислота, густина якого 1,19 г/см³. Розрахуйте рН приготованого розчину.

Розв'язання

1. Виходячи з рівняння

$$c(f_{\text{екв}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{екв}}(X)X)}{V_p} = \frac{m(X)}{M(f_{\text{екв}}(X)X) \cdot V_p}$$

розрахуємо масу наважки HCl , яка необхідна для приготування 500 мл 0,1 н. розчину HCl :

$$m(HCl) = C(HCl) \cdot M(HCl) \cdot f_{екв}(HCl) \cdot V = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ г},$$

де $M(HCl) = 36,5 \text{ г/моль}$; $f_{екв}(HCl) = 1$.

2. Розрахуємо масу 37 % розчину, що містить 1,825 HCl , виходячи з рівняння

$$\omega(HCl) = \frac{m(HCl)}{m_p} \cdot 100,$$

$$m_p = \frac{m(HCl) \cdot 100}{\omega} = \frac{1,825 \cdot 100}{37} = 4,93 \text{ г}.$$

3. Розрахуємо об'єм 37 % розчину, який потрібен для приготування 500 мл 0,1 н. розчину:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} = \frac{4,93}{1,19} = 4,14 \text{ мл}.$$

Для приготування 500 мл 0,1н. розчину HCl із 37 % розчину необхідно: циліндром відміряти 4,14 мл 37 % розчину HCl , обережно перенести цей об'єм у мірну колбу на 500 мл, долити невеликий об'єм дистильованої води в колбу, ретельно перемішати і потім довести загальний об'єм розчину до 500 мл дистильованою водою.

4. Розрахуємо рН 0,1 н. розчину HCl . Оскільки $f_{екв}(HCl) = 1$, то молярна концентрація буде тотожна нормальній концентрації HCl в розчині. Тоді, виходячи з того, що хлоридна кислота – сильний електроліт (ступінь дисоціації $\alpha = 1$), водневий показник розраховується так

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C(HCl) = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Контрольні задачі

1. Опишіть приготування 200 мл 0,01 н. розчину H_3PO_4 з 2%-ної кислоти ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН отриманого розчину, якщо $K_{Д(1)}(H_3PO_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$.

2. Опишіть приготування 200 мл 0,01 н. розчину H_2SO_4 з 5%-ного розчину кислоти ($\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН цього розчину.

3. До 200 мл 10%-ного розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,045 \text{ г/см}^3$) додали 100 мл 5%-ного розчину ($\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$). Визначте процентну, молярну, молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти в отриманому розчині і його рН.

4. Опишіть приготування 0,2 л 0,01 н. розчину КОН з 2%-ного розчину ($\rho = 1,013 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН цього розчину.

5. До 300 мл 2 %-ного розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) додали 250 мл 5 %-ного розчину ($\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте процентну, молярну, молярну концентрації еквівалента нітратної кислоти в отриманому розчин, а також рН цього розчину.

6. До 1 л 0,5 М розчину сульфатної кислоти додали 500 мл води. Розрахуйте молярну та молярну концентрацію еквівалента сульфатної кислоти в розчині, а також його рН.

7. Опишіть приготування 200 мл 0,01 н. розчину хлоридної кислоти з 1 н. розчину HCl. Розрахуйте рН отриманого розчину.

8. Опишіть приготування 500 мл 0,1 н. розчину NaOH з 2 н. розчину NaOH. Скільки грамів NaOH міститься в 500 мл 0,1 н. розчину? Розрахуйте рН отриманого розчину.

9. Скільки мл 96%-ної сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для приготування 500 мл 0,1 н. розчину? Розрахуйте рН отриманого розчину.

10. З розчину, що містить 0,2 г NaOH у 100 мл розчину, розведенням 1:1 приготували 100 мл розчину. Визначте молярну концентрацію NaOH у цьому розчині і рН розчину.

11. Обчисліть масу барій сульфату, яка утвориться при зливанні 200 см³ 0,5 М розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 150 см³ 2М розчину BaCl_2 .

12. Визначити молярну та нормальну концентрації 5 %-ного розчину H_3PO_4 ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН цього розчину. $K_{\text{д(1)}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$.

13. Опишіть приготування 0,1 н. розчину *KOH* з 10 % розчину ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН отриманого розчину.

14. Визначити рН, молярну та нормальну концентрації 2 %-ного розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$).

15. Опишіть приготування 200 мл 0,1 М розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію еквіваленту H_2SO_4 у розчині та рН цього розчину.

16. До 2 л 5 %-ного розчину гідроксиду калію ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) додали 1 л води. Розрахуйте процентну, молярну, молярну концентрацію еквівалента KOH в отриманому розчині та рН розчину.

17. Скільки 2 М розчину HCl (мл) потрібно додати до 1 дм^3 0,15 М розчину HCl , щоб отримати 0,2 М розчин? Чому дорівнює рН отриманого розчину?

18. Опишіть приготування 2 дм^3 0,01 н. розчину хлоридної кислоти з 36%-ної кислоти ($\rho = 1,179 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте рН цього розчину.

19. Із 10 г NaOH приготували 1 л розчину ($\rho = 1,179 \text{ г/см}^3$). Розрахуйте молярну, молярну концентрацію еквівалента, процентну концентрацію NaOH у розчині та його рН.

20. Опишіть приготування 500 мл 0,1 н. розчину мурашиної кислоти з 10 % -ного розчину кислоти ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$). Чому дорівнює рН отриманого розчину, якщо константа дисоціації мурашиної кислоти 10^{-3} ?

21. Який об'єм 20 %-ного розчину H_2SO_3 ($\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$) потрібно взяти для приготування 2 л розчину з молярною концентрацією еквівалента речовини 0,01н.? $K_{d1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,4 \cdot 10^{-3}$.

22. Розрахуйте молярну, молярну концентрацію еквівалента 10 %-го розчину гідроксиду амонію ($\rho = 1,109 \text{ г/см}^3$). Визначте рН цього розчину, якщо $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

23. До 200 мл 5 %-го розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$) додали 2 л води. Розрахуйте процентну, молярну, молярну концентрацію еквівалента нітратної кислоти в отриманому розчині та його рН.

24. До 100 мл 10 %-ного розчину гідроксиду натрію ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) додали 200 мл води. Розрахуйте процентну, молярну, молярну концентрацію еквівалента NaOH в отриманому розчині та його рН.

25. Титр розчину сульфатної кислоти $0,0063 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте для цього розчину рН, молярну і нормальну концентрації сульфатної кислоти в розчині.

ЗАВДАННЯ 2

ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні світлопоглинання у видимій частині спектру речовинами (іонами).

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на **головному законі світлопоглинання – законі Бугера – Ламберта - Бера**.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C \ell}, \quad (2.1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

I – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину;

ε – молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см;

C – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

ℓ – товщина поглинаючого шару, см.

У логарифмічній формі рівняння (2.1) має наступний вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \ell. \quad (2.2)$$

Пропускання T дорівнює

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у долях}) \quad \text{або} \quad \text{у відсотках} \quad \tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною (D)** і розраховується як

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (2.4)$$

Беручи до уваги рівняння (2) і (4), отримуємо рівняння **закону Бугера-Ламберта-Бера** у формі, придатній для практичного застосування

$$D = \varepsilon C \ell. \quad (2.5)$$

Способи визначення концентрації речовин у фотометрії

1. Метод градуювального (калібрувального) графіка.

Алгоритм визначення концентрації:

- готують 4–6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- при певних світлофільтрі й товщині кювети виміряють пропускання кожного стандартного розчину відносно розчину порівняння, а також розчину, який досліджують (τ_X);
- за рівнянням (4) розраховують оптичну густину кожного стандартного розчину й розчину, який досліджують (D_X);
- для стандартних розчинів будують градуювальний графік залежності оптичної густини від концентрації $D = f(C)$ (рис. 2.1) і за D_X знаходять C_X .

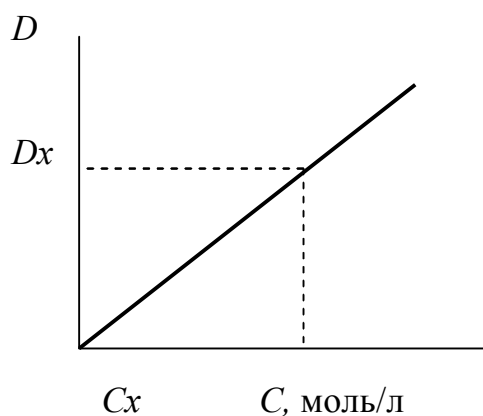


Рисунок 2.1 – Градуювальний графік

Інтервал концентрацій стандартних розчинів має бути таким, щоб концентрація розчину, який досліджують, знаходилася в його середині, а значення оптичної густини було в межах 0,1-1,0 (менше помилка, максимальне відтворення).

Примітка. Як розчин порівняння можна використовувати:

- розчинник (наприклад, дистильована вода);
- розчинник з реактивами, окрім компонента, що визначають;
- досліджуваний розчин без реагентів.

2. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину ($D_{ст.}$) і розчину, який досліджують (D_x)

Цей метод розрахунку концентрації речовин застосовується лише тоді, коли відомо, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується безперечно:

– проводять вимір оптичної густини стандартного розчину ($D_{ст.}$) і розчину, який досліджують (D_x):

$$D_{ст.} = \varepsilon C \ell$$

$$D_x = \varepsilon C_x \ell$$

Якщо $\ell = const$ і $\varepsilon = const$, то

$$\frac{D_{ст.}}{D_x} = \frac{C_{ст.}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{D_x \cdot C_{ст.}}{D_{ст.}}.$$

3. Метод домішок

Цей метод застосовують для врахування впливу домішок:

- визначають оптичну густину D_x розчину речовини з концентрацією C_x ;
- додають до розчину відому кількість цієї ж речовини ($C_{x+ст.}$) і знову визначають оптичну густину ($D_{x+ст.}$).

Оптична густина розчину, який досліджують,

$$D_x = \varepsilon C_x \ell.$$

Оптична густина розчину зі стандартною домішкою

$$D_{x+ст.} = \varepsilon (C_x + C_{ст.}) \ell$$

Тоді

$$\frac{D_x}{D_{x+ст.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст.}} \Rightarrow C_x = \frac{D_x C_{ст.}}{D_{x+ст.} - D_x}.$$

Розв'язання типових задач

Задача № 1. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу міді (II) з аміаком при $\lambda = 590$ нм дорівнює 20000. Який мінімальний вміст міді (у %) можна визначити в наважці 0,5 г, розчиненої в 50 см³ розчину в кюветі товщиною 2 см, якщо мінімальне значення оптичної густини, яке можна виміряти на ФЕК, дорівнює 0,02?

Розв'язання

1. Використовуючи рівняння

$$D = \varepsilon C \ell$$

розрахуємо мінімальну молярну концентрацію міді за умов, що $D_{\min} = 0,02$; $\varepsilon = 20000$; $\ell = 2$ см.

$$C(\text{Cu}^{2+})_{\min.} = \frac{D}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{0,02}{20000 \cdot 2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. Визначимо масу міді в 1 л

$$m(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+})_{\min.} \cdot M \cdot V = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 64 \cdot 1 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

3. Розрахуємо масу міді в 50 мл

$$1000 \text{ мл} - 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

$$50 \text{ мл} - X \text{ (г)}$$

$$X = \frac{3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{1000} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

4. Розрахуємо мінімальний процентний вміст міді в наважці:

$$\omega = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\% = \frac{1,6 \cdot 10^{-6}}{0,5} \cdot 100\% = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ \%}.$$

Задача № 2. Наважку сталі 0,2500 г розчинили в суміші кислот. Об'єм розчину довели дистильованою водою до 100 см³. Для визначення вмісту титану (IV)) до 25 см³ отриманого розчину додали пероксид водню, фосфатну кислоту і розбавили до 50 см³. Оптична густина отриманого жовтого розчину дорівнює 0,22. До другої порції (25 см³) додали розчин, який містить 0,2 мг титану і обробили аналогічно першому розчину. Оптична густина цього розчину 0,5. Розрахуйте масову долю титану в сталі.

Розв'язання

Для визначення маси титану слід скористатися методом домішок. Згідно з головним законом світлопоглинання можна записати два рівняння:

$$D_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot \ell - \text{оптична густина розчину, який досліджують}$$

$$D_{x+ст.} = \varepsilon \cdot (C_x + C_{ст.}) \cdot \ell - \text{оптична густина розчину зі стандартною домішкою.}$$

Оскільки ε і ℓ незмінними величинами для обох розчинів, то можна визначити C_x за таким рівнянням:

$$\frac{D_x}{D_{x+CT.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{CT.}} \Rightarrow C_x = \frac{C_x D_{CT.}}{D_{x+CT.} - D_x}$$

$$C_x = \frac{0,22 \cdot 0,2}{0,5 - 0,22} = 0,1571 \text{ мг.}$$

Оскільки для аналізу було використано аліквотну частину розчину, яка дорівнює 1/4 від усієї проби, отже повний вміст титану буде дорівнювати

$$m(Ti) = 0,1571 \cdot 4 = 0,6284 \text{ мг} = 0,6284 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Розрахуємо масову долю титану в сталі:

$$\omega = \frac{m(Ti)}{m(стали)} \cdot 100\% = \frac{0,6284 \cdot 10^{-3}}{0,2500} \cdot 100\% = 0,25\% .$$

Контрольні задачі

1. Обчисліть коефіцієнт молярного поглинання комплексу міді (II), якщо оптична густина розчину, що містить 0,4 мг міді (II) в 250 см^3 розчину при товщині кювети 1 см, дорівнює 0,15.

2. Коефіцієнт молярного поглинання KMnO_4 при довжині хвилі 546 нм дорівнює 2420. Оптична густина досліджуваного розчину в кюветі товщиною 2 см дорівнює 0,80. Чому дорівнює процентна концентрація KMnO_4 у розчині, якщо густина розчину $1,1 \text{ г/см}^3$.

3. Лікарський препарат вагою 0,1321 г, який містить атропін, розчинили в мірній колбі на 100 мл і довели водою до позначки. До 1 мл отриманого розчину додали 4 мл розчину альдегіду, нагріли. Після цього додали 10 мл води. Оптична густина отриманого розчину атропіну $D = 0,54$. Разом з цим на ФЕК були визначені оптичні густини стандартних розчинів атропіну:

C, мг/л	0,02	0,06	0,10	0,12	0,16	0,200
D	0,08	0,261	0,412	0,510	0,653	0,842

Розрахуйте масову частку атропіну в препараті.

4. При фотометричному визначенні свинцю у воді для стандартних розчинів свинцю (II) були отримані наступні дані:

Вміст свинцю, %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
τ , %	100	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5

Визначте вміст у воді свинцю (в %, моль/л), якщо пропускання досліджуваної води 62%, а густина цього розчину $\rho = 1,03 \text{ г/см}^3$.

5. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу берилія з ацетилацетоном у хлороформі при 290 нм дорівнює 30000. Який мінімальний вміст берилія (у %) можна визначити в наважці 1 г, розчиненій в 50 см^3 розчину, в кюветі товщиною 5 см, якщо мінімальне значення оптичної густини, яке можна виміряти на ФЕК, дорівнює 0,02?

6. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм дорівнює 6000. Розрахуйте оптичну густина $3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ розчину комплексу, виміряну при 580 нм у кюветі товщиною 2,0 см. Чому дорівнює пропускання цього розчину?

7. Пропускання досліджуваного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ склало 75%. Після додавання до кювети 1 мл стандартного 0,015 н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (при тій же товщині кювети) пропускання розчину стало 65%. Визначте вміст $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у досліджуваному розчині (мг/л).

8. 0,1854 г препарату, що містить трифтазин, вмістили в мірну колбу на 100 мл і довели до позначки водою. 2 мл отриманого розчину вмістили в колбу на 100 мл і знову довели водою до позначки. До 3 мл цього розчину додали 3 мл води і виміряли оптичну густина ($D = 0,62$). Розрахуйте масову частку трифтазину в препараті. Оптична густина стандартних розчинів трифтазину наступна:

C, мг/л	2	4	6	8	10	14	18	20
D	0,094	0,190	0,290	0,384	0,482	0,661	0,861	0,963

9. Для побудови калібрувального графіка при визначенні марганцю відібрали 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 і 15 мл 0,0125 н. розчину KMnO_4 і розбавили водою до 100 мл. Пропускання цих розчинів склало відповідно 42,5; 64,5; 59,0; 62,5; 47,0 і 42,5%. Наважку сталі 0,5 г розчинили та після окислення марганцю до

перманганату калію розбавили водою до 50 мл. Пропускання отриманого забарвленого розчину склало 55,5%. Визначте вміст марганцю в сталі (у %).

10. Для побудови калібрувального графіка при визначенні вмісту міді (II) в розчині були отримані наступні дані:

Вміст міді, мг/л	0,1	0,2	0,5	0,75	1,0
Пропускання τ , %	67,5	57,0	34,5	28,5	15,0

Визначте вміст міді (II) в досліджуваному розчині, якщо пропускання його дорівнює 45,5%.

11. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу заліза (III) з сульфосаліциловою кислотою при довжині хвилі $\lambda = 416$ нм дорівнює 4500. Визначте, яку наважку $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ потрібно розчинити в 50 мл води, щоб з 5 мл цього розчину (після відповідної обробки й розведення до 25 мл) був отриманий забарвлений розчин, оптична густина якого в кюветі товщиною 1 см дорівнювала б 1,2.

12. Для визначення заліза (III) в руді у вигляді роданідного комплексу був отриманий калібрувальний графік по залізу (III):

Вміст Fe^{3+} , мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптична густина D	0,15	0,29	0,43	0,61	0,74	0,90

Наважку руди 0,253 г розчинили в кислоті і після відповідної обробки отримали 100 мл забарвленого розчину роданіду заліза (III), оптична густина якого 0,56. Визначте вміст заліза в руді (в %).

13. Коефіцієнт молярного поглинання свинцю (IV) з дитизоном при $\lambda = 485$ нм дорівнює 68000. Чому дорівнює оптична густина розчину, що містить 3 мкг PbO_2 в 5 см³ при вимірюванні в кюветі товщиною 1 см? Яке пропускання цього розчину?

14. При фотометричному визначенні заліза (III) у воді за реакцією з сульфосаліциловою кислотою для стандартних розчинів заліза (III) були отримані наступні дані:

Вміст заліза, %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
τ , %	100	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5

Визначте вміст заліза у воді, якщо пропускання розчину, що досліджують 72%.

15. Титан (IV) утворює з пероксидом водню в кислому середовищі комплексний іон жовтого кольору. При цьому оптична густина розчину, що містить 1 мг титану в 50 мл, дорівнює 0,27 при товщині кювети 2 см. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання пероксидного комплексу титану.

16. Молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу нікелю (II) з α -бензоїлдіоксимом при довжині хвилі 406 нм дорівнює 12000. Визначте мінімальну концентрацію нікелю (в мг/мл), яка може бути визначена фотометричним методом у кюветі товщиною 5 см, якщо мінімальна оптична густина, що фіксується приладом, 0,02.

17. При фотометричному визначенні нікелю (II) були приготовлені стандартні розчини NiSO_4 і виміряні їх оптичні густини:

Вміст нікелю, моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0
Оптична густина D	0,231	0,465	0,690	0,940

Побудуйте графік залежності оптичної густини від концентрації; визначте вміст нікелю у воді, якщо оптична густина проби води дорівнює 0,54. Вміст нікелю визначте в моль/л і мг/л.

18. Пропускання розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з концентрацією 4,48 мкг/мл, виміряне в кюветі товщиною 1 см при 520 нм, дорівнює 30,9%. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

19. Для визначення вмісту кобальту в технічному зразку, наважку зразка масою 0,4250 розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. Оптична густина цього розчину 0,446 при товщині кювети 1 см і молярному коефіцієнті поглинання $3,64 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте масову частку кобальту в технічному зразку.

20. Наважку сталі 0,3 г розчинили в суміші кислот. Розчин розбавили в мірній колбі місткістю 100 см^3 . До 25 см^3 отриманого розчину додали для визначення заліза (III) роданід калію (KSCN), розбавили до 50 см^3 . Оптична густина отриманого червоного розчину дорівнює 0,27. До іншої порції розчину (25 см^3) додали розчин, що містить 0,25 мг заліза і обробили аналогічно першому

розчину. Оптична густина цього розчину 0,6. Чому дорівнює масова частка заліза в сталі?

21. Для визначення у воді вісмуту (II) до 10 см³ розчину додали для підкислення HNO₃, реактив на вісмут - вісмутол (I), розбавили до 50 см³ і виміряли оптичну густина D = 1,250 при $\lambda = 440$ нм і товщині кювети 2 см. Оптична густина стандартного розчину, отриманого обробкою 1 см³ 10⁻⁴ М розчину Bi(NO₃)₂ · 5H₂O в аналогічних умовах дорівнює 0,2. Який вміст вісмуту в розчині (мг/дм³)? Чи придатна вода для питних цілей, якщо ГДК = 0,5 мг/дм³?

22. Для визначення міді в кольоровому сплаві з наважки 0,300 г після розчинення і обробки аміаком було отримано 250 мл забарвленого розчину аміакату міді (II), оптична густина якого в кюветі товщиною 1 см була 0,250. Визначте вміст міді в сплаві (%), якщо молярний коефіцієнт поглинання аміакату міді дорівнює 400.

23. Молярний коефіцієнт поглинання дитізонату міді (II) у CCl₄ при 550 нм дорівнює 4,52 · 10⁴. Яку масову долю (%) міді можна визначити з дитізоном, якщо з наважки зразка сплаву масою 1,0 г отримують 25 мл розчину дитізонату міді в CCl₄, оптична густина якого 0,02 при товщині кювети 5 см?

24. Пропускання розчину з концентрацією речовини 3,2 мг Al³⁺ у 100 см³ розчину при 480 нм у кюветі товщиною 2 см дорівнює 35%? Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини.

25. При фотометричному визначенні вмісту заліза (III) методом порівняння оптична густина стандартного розчину, який містить 0,175 мг Fe³⁺, дорівнює 0,248. Яка масова доля заліза в руді, якщо її наважку масою 0,200 г розчинили і довели об'єм розчину дистильованою водою до 100 см³. Для аналізу відібрали 0,5 см³, оптична густина отриманого розчину 0,2?

ЗАВДАННЯ 3

РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Рефрактометрія – це метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

При падінні променя світла на межу розподілу двох прозорих середовищ відбувається часткове відбиття світла від поверхні розподілу й часткове поширення світла в іншому середовищі (рис. 1).

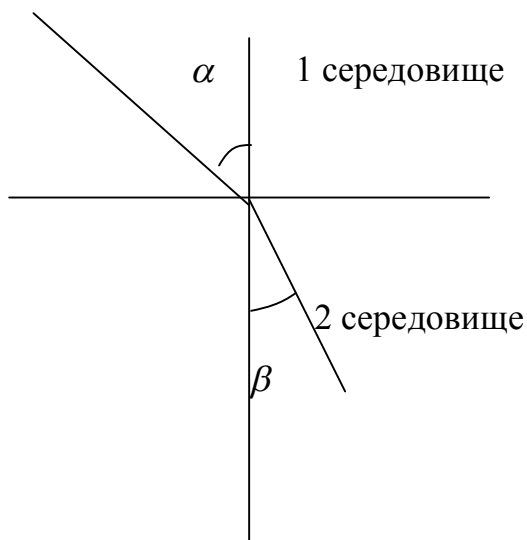


Рисунок 3.1 – Заломлення світла на межі двох середовищ

Світло як електромагнітне випромінювання при проходженні крізь будь-яке середовище взаємодіє з частками речовини і змінює свою швидкість (найбільша швидкість світла у вакуумі $= 3 \cdot 10^{10}$ см/с). Тому напрям променя світла в іншому середовищі змінюється відповідно до закону заломлення:

$$n_{2-1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (3.1)$$

де n_{2-1} – відносний показник заломлення другого середовища відносно першого;

α – кут падіння; β – кут заломлення.

Показник заломлення відносно вакууму має назву **абсолютного показника заломлення**. Згідно з хвильовою теорією світла він дорівнює відношенню швидкості світла у вакуумі (C_0) до швидкості світла в іншій середовищі (V):

$$n_{абс} = \frac{C_0}{V}. \quad (3.2)$$

Відносний показник заломлення – це відношення швидкостей поширення світлових хвиль у двох різних середовищах:

$$n_{2-1} = \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.3)$$

або з урахуванням рівняння (3.2), відношення абсолютних показників заломлення двох середовищ:

$$n_{2-1} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.4)$$

На практиці вимірюють показник заломлення рідких і твердих речовин відносно повітря:

$$\begin{aligned} n_{2-повітря} &= \frac{n_2}{n_{повітря}}; \\ n_{повітря} &= \frac{C_0}{V_{повітря}} = 1,00027; \\ n_{2-повітря} &= \frac{n_2}{1,00027} = n_2 = n. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Таким чином, згідно з (3.5) показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою n .

У разі збільшення довжини хвилі й температури показник заломлення зменшується. Зменшення n при зростанні температури зумовлено зменшенням густини розчину.

Визначення концентрації речовин за показником заломлення

Визначення концентрації речовини X за даними вимірювання показників заломлення здійснюється двома методами:

1. Метод градуювального (калібрувального) графіка

- готують 4 – 6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- вимірюють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують (n_X);
- для стандартних розчинів будують градуювальний графік залежності показника заломлення від концентрації $n = f(C)$ (рис. 3.2) і за n_X знаходять C_X .

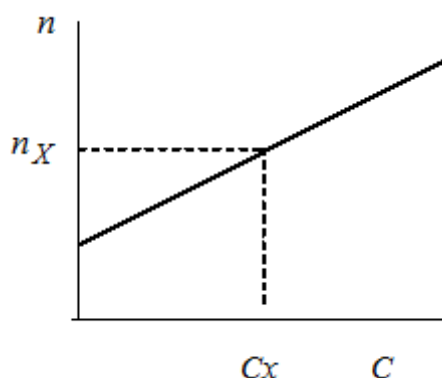


Рисунок 3.2 – Градуювальний графік

2. Розрахунковий метод

Для розчинів різних речовин у широкому діапазоні концентрацій залежність показника заломлення від концентрації розчину може бути як лінійною, так і нелінійною. Якщо в якомусь інтервалі концентрацій ця залежність лінійна, то рівняння залежності n від концентрації розчину має вигляд

$$n = n_0 + F \cdot C, \quad (3.6)$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор F характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1%.

Таким чином, концентрацію речовини C можна розрахувати, виходячи з формули (3.6):

$$C = \frac{n - n_0}{F}. \quad (3.7)$$

Рефрактометричний фактор F знаходять експериментально. Для цього вимірюють значення показників заломлення n_1 і n_2 двох розчинів з вмістом визначаємої речовини відповідно C_1 і C_2 (у %), після чого розраховують F :

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}. \quad (3.8)$$

Значення n_1 і n_2 вибирають таким чином, щоб n досліджуваного розчину знаходилося як найближче до n_1 і n_2 , а сам інтервал $n_2 - n_1$ був невеликим.

Залежність показника заломлення від температури

Залежність показника заломлення від температури

$$n_D^{20} = n_D^t + (t - 20) \cdot 0,0035, \quad (3.9)$$

де n_D^{20} – показник заломлення при 20°C ;

n_D^t – показник заломлення при температурі t ;

0,0035 – поправка до показника заломлення при зміні температури на 1°C .

Розв'язання типових задач

Задача 1. Для визначення складу водного розчину етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) були визначені показники заломлення водних розчинів етанолу різної концентрації:

C , г/100 мл	5	10	15	20	25
n_D^{20}	1,3362	1,3396	1,3433	1,3470	1,3504

Визначте вміст етанолу у воді (г/100 мл, моль/л), якщо показник заломлення досліджуваного розчину 1,3450.

Розв'язання. За даними таблиці будуємо градувальний графік у координатах $n = f(C)$ (рис. 3.3).

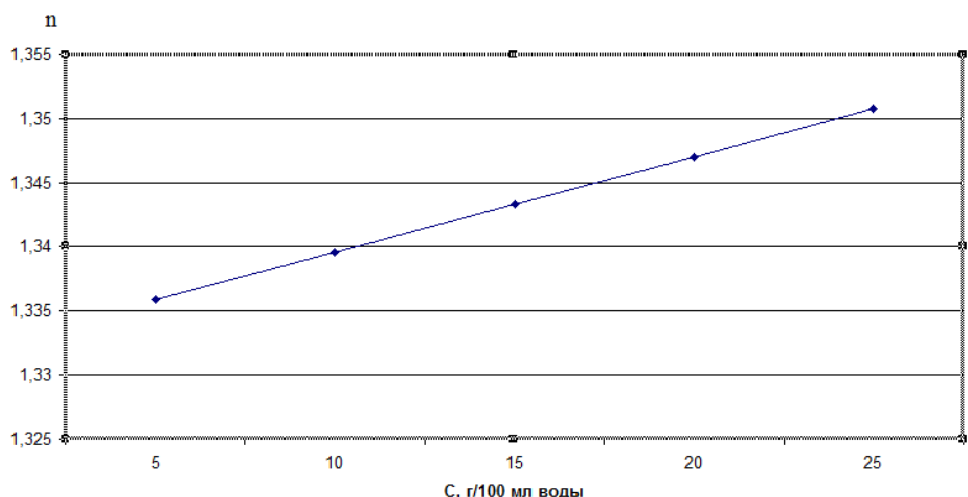


Рисунок 3.3 – Залежність показника заломлення водних розчинів етанолу від концентрації.

За графіком (рис. 3.3) знаходимо $C_X = 17$ г/100 мл. Молярну концентрацію спирту у воді розраховуємо за формулою

$$C(\text{етанол}) = \frac{m_{\text{етанол}}}{M \cdot V_p} = \frac{17}{46,07 \cdot 0,1} = 3,69 \text{ моль/л},$$

де M – молярна маса етанолу, що дорівнює 46,07 г/моль.

Задача 2. Визначте молярну концентрацію розчину ацетону (C_3H_6O), показник заломлення якого при 20°C дорівнює 1,3477, а густина розчину $0,941 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення чистої води при 20°C 1,3333, стандартних 10 і 30% розчинів ацетону відповідно 1,3403 і 1,3537. Залежність n_D від концентрації лінійна.

Розв'язання

Оскільки залежність показника заломлення n від концентрації ацетону в розчині C має лінійний характер, то концентрацію ацетону в розчині, що досліджують, можна розрахувати за формулою

$$C = \frac{n - n_0}{F}, \quad (3.9)$$

де n – показник заломлення розчину, що досліджують

n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

Для цього, спочатку розрахуємо рефрактометричний фактор F за рівнянням:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}, \quad (3.10)$$

де відповідно n_1 і n_2 – показники заломлення 10 і 30 % розчинів.

Отже

$$F = \frac{1,3537 - 1,3403}{30 - 10} = 0,00067$$

Розрахуємо за рівнянням (3.9) концентрацію ацетону в розчині, що досліджували:

$$C = \frac{1,3477 - 1,3333}{0,00067} = 21,5\%$$

Розрахуємо молярну концентрацію ацетону в розчині:

$$C(\text{ацетон}) = \frac{m(\text{ацетон})}{M \cdot V_p} = \frac{21,5 \cdot 0,941 \cdot 1000}{58 \cdot 100} = 3,49 \text{ моль/л},$$

де m – маса ацетону, г;

M – молярна маса ацетону, що дорівнює 58 г/моль;

0,941 – густина розчину, що досліджують.

Задачу можна було вирішити і в інший спосіб, аналогічно як і задачу 1, тобто шляхом побудови градувального графіка.

Контрольні задачі

1. Для визначення складу водних розчинів пропанолу ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) були визначені концентраційні залежності показників заломлення стандартних розчинів пропанолу при 20°C:

Вміст пропанолу, %	0	10	20	30	40
n_D	1,3333	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639

Визначте вміст пропанолу в розчинах, показники заломлення яких 1,3478 й 1,3615. Розрахуйте молярну концентрацію пропанолу в першому і другому розчинах, якщо їх густина дорівнює 0,980 і 0,935 г/см³ відповідно.

2. Визначте молярну концентрацію розчину етиленгліколю ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), показник заломлення якого 1,3542, а густина розчину 1,0253 г/см³. Показник

заломлення чистої води при 20°C 1,3333, стандартних 10 і 50 % розчинів етиленгліколю відповідно 1,3224 і 1,3728. Залежність n_D від концентрації лінійна.

3. Показник заломлення 19,25 %-ного розчину оцтової кислоти при 20°C дорівнює 1,3468. Густина цього розчину 1,023 г/см³. Визначте молярну концентрацію оцтової кислоти в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,3385, приймаючи до уваги, що між концентрацією оцтової кислоти і показником заломлення в цьому інтервалі концентрацій має місце лінійна залежність. Показник заломлення води при 20°C 1,3330.

4. При 20°C показник заломлення 10 і 20 %-них водних розчинів сахарози (C₁₂H₂₂O₁₁) відповідно 1,3478 і 1,3638. Визначте молярну концентрацію сахарози в розчині, показник заломлення якого 1,3557, приймаючи до уваги, що між концентрацією сахарози і показником заломлення в цьому інтервалі концентрацій має місце лінійна залежність. Густина досліджуваного розчину 1,075 г/см³. Показник заломлення води 1,3330.

5. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення стандартних водних розчинів ацетону при різній концентрації:

Вміст ацетону, %	10	20	30	40	50
n_D	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624

За калібрувальним графіком визначте вміст ацетону в розчині, показник заломлення якого 1,3500. Складіть математичне рівняння залежності показника заломлення ацетону від концентрації.

6. Виходячи з того, що між показником заломлення і концентрацією існує лінійна залежність, визначте молярну концентрацію гліцерину у воді, якщо показник заломлення цього розчину дорівнює 1,3575, а показник заломлення стандартного 40 %-ного розчину гліцерину 1,3841; показник заломлення води 1,3330. Густина досліджуваного й стандартного 40 %-ного розчинів відповідно 1,047 і 1,099 г/см³.

7. Для визначення складу водних розчинів метилового спирту (CH_3OH) були визначені показники заломлення стандартних водних розчинів метилового спирту різної концентрації:

Вміст спирту, %	0	10	20	30	40
n_D	1,3333	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419

За калібрувальним графіком визначте вміст метилового спирту, показники заломлення яких 1,3375 і 1,3410. Складіть математичне рівняння залежності показників заломлення метилового спирту від концентрації.

8. При 17°C показник заломлення розчину, що містить 60 г карбонату натрію в 1000 мл водного розчину, дорівнює 1,3456. Визначте процентний вміст карбонату натрію в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,3432. Густина досліджуваного розчину $1,2 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення води 1,3325. Залежність між показником заломлення і концентрацією вважати лінійною.

9. Для побудови калібрувального графіка при рефрактометричному визначенні гліцерину відміряні наступні об'єми води й гліцерину і визначені показники заломлення одержаних сумішей:

Об'єм води, мл	10	8	6	4	2	0
Об'єм гліцерину, мл	0	2	4	6	8	10
n_D	1,3330	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,477

Побудуйте калібрувальний графік залежності показника заломлення від вмісту гліцерину (у ваг. %), якщо густина гліцерину $1,26 \text{ г/см}^3$. Визначте вміст гліцерину в сумішах, показник заломлення яких 1,4050 і 1,4580.

10. Показник заломлення 18 %-ного розчину пропіонової кислоти ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) при 20°C дорівнює 1,3584. Визначте молярну концентрацію пропіонової кислоти в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,3427 (густина розчину $1,08 \text{ г/см}^3$), приймаючи, що між концентрацією пропіонової кислоти й показником заломлення існує лінійна залежність. Показник заломлення води 1,3333.

11. Визначте молярну концентрацію КОН у водному розчині, показник заломлення якого при $17,5^{\circ}\text{C}$ дорівнює 1,3447 (густина розчину $1,19\text{ г/см}^3$). Показник заломлення стандартного розчину, який містить 80 г КОН в 1 дм^3 розчину, дорівнює 1,3480. Показник заломлення води при 20°C 1,3330. Залежність показника заломлення від концентрації можна вважати лінійною.

12. Показник заломлення 40 %-ного розчину оцтової кислоти при 20°C дорівнює 1,3599. Визначте молярну концентрацію оцтової кислоти в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,3473 приймаючи до уваги, що між концентрацією оцтової кислоти й показником заломлення в цьому інтервалі концентрацій має місце лінійна залежність. Густина досліджуваного розчину $1,026\text{ г/см}^3$. Показник заломлення чистої води при 20°C дорівнює 1,3330.

13. Для визначення складу водно-гексанових розчинів були визначені показники заломлення стандартних розчинів гексану у воді:

Вміст гексану, %	10	20	30	40	50
n_D	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Визначте вміст гексану у воді (% і мг/л), якщо показник заломлення розчину, що досліджують, 1,3460, а густина розчину $1,06\text{ г/см}^3$.

14. Показники заломлення 10 % і 40 % розчинів гліцерину у воді відповідно дорівнюють 1,3448 і 1,3841. Розрахуйте молярну концентрацію гліцерину у воді, якщо показник заломлення його розчину дорівнює 1,3575, а густина розчину $1,047\text{ г/см}^3$. Залежність показника заломлення від концентрації вважати лінійною.

15. Показник заломлення 10 %-ного розчину бутанової кислоти ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) при 20°C дорівнює 1,3475. Визначте молярну концентрацію бутанової кислоти в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,3405, густина розчину $1,05\text{ г/см}^3$. Показник заломлення води при 20°C дорівнює 1,3333. Залежність показника заломлення від концентрації вважати лінійною.

16. Для визначення складу суміші вода – оксалатна кислота були визначені такі показники заломлення стандартних розчинів:

Вміст оксалатної кислоти, %	0	10	20	30	40
n_D	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

За калібрувальним графіком визначте вміст оксалатної кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) у водному розчині (у % і мг/л), показник заломлення якого 1,3500. Густина цього розчину $1,048 \text{ г/см}^3$. Складіть математичне рівняння залежності показника заломлення оксалатної кислоти від концентрації.

17. Показник заломлення 20 %-го розчину янтарної (бутандіової) кислоти дорівнює 1,3582. Визначте молярну концентрацію розчину янтарної кислоти, показник заломлення якого дорівнює 1,3392, приймаючи до уваги, що між концентрацією янтарної кислоти й показником заломлення в цьому інтервалі концентрацій має місце лінійна залежність. Густина досліджуваного розчину $1,0520 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення чистої води при 20°C дорівнює 1,3330.

18. Для визначення складу водних розчинів бутилового спирту були визначені показники заломлення стандартних розчинів:

Вміст спирту, %	0	10	20	30	40
Показник заломлення	1,3333	1,3521	1,3632	1,3790	1,3802

Побудуйте калібрувальний графік і визначте вміст бутилового спирту в розчинах, показники заломлення яких 1,3640 і 1,3810.

19. При 20°C показник заломлення 20 %-ного водного розчину фруктози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 1,3275. Визначте молярну концентрацію фруктози в розчині, показник заломлення якого 1,3808, приймаючи до уваги, що між концентрацією фруктози й показником заломлення в цьому інтервалі концентрації має місце лінійна залежність. Густина досліджуваного розчину $1,125 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення води 1,3330.

20. Показник заломлення 40 %-ного розчину сахарози ($C_{12}H_{22}O_{11}$) при $20^{\circ}C$ дорівнює 1,4016. Густина цього розчину $1,176 \text{ г/см}^3$. Визначте молярну концентрацію сахарози в розчині, показник заломлення якого дорівнює 1,36385, приймаючи, що між концентрацією оцтової кислоти й показником заломлення в цьому інтервалі концентрації має місце лінійна залежність. Густина розчину, що досліджують $1,082 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення води 1,3330.

21. Показник заломлення 20,3 %-ного розчину мурашиної кислоти ($HCOOH$) при 20° дорівнює 1,3584. Визначте молярну концентрацію мурашиної кислоти в розчині, показник заломлення якої дорівнює 1,3427 (густина $1,023 \text{ г/см}^3$), приймаючи, що між концентрацією мурашиної кислоти і показником заломлення має місце лінійна залежність. Показник заломлення води 1,3333.

22. Для визначення складу суміші вода - етанол при $20^{\circ}C$ були визначені такі показники заломлення стандартних розчинів етанолу:

Вміст етанолу, %	0	10	20	30	40
n_D	1,3333	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580

Визначте вміст етанолу (у % , мг/л) в розчині, показник заломлення якого 1,3508. Густина розчину $0,965 \text{ г/см}^3$.

23. Показники заломлення 10 % і 40 % водних розчинів сахарози у воді відповідно дорівнюють 1,3478 і 1,4016. Густина цих розчинів $1,038$ і $1,176 \text{ г/см}^3$ відповідно. Розрахуйте молярну концентрацію гліцерину у воді, якщо показник заломлення його розчину дорівнює 1,3638, а густина розчину $1,081 \text{ г/см}^3$. Залежність показника заломлення від концентрації вважати лінійною.

24. Для визначення вмісту етиленгліколю ($C_2H_4(OH)_2$) у водному розчині при $20^{\circ}C$ були визначені концентраційні залежності показників заломлення стандартних розчинів етиленгліколю:

Вміст етиленгліколю %	0	10	20	30	40
n_D	1,33330	1,35242	1,35238	1,36253	1,37275

Визначте вміст етиленгліколю в розчинах, показники заломлення яких 1,34856 й 1,36456. Розрахуйте молярну концентрацію етиленгліколю в першому і другому розчинах, якщо їх густина дорівнює $1,012$ і $1,038 \text{ г/см}^3$ відповідно.

25. Показники заломлення 10 % і 20 % водних розчинів ізопропанолу (C_3H_7OH) у воді при 20^0 С відповідно дорівнюють 1,3421 і 1,3512. Густина цих розчинів 0,9816 і 0,9696 г/см³ відповідно. Розрахуйте молярну концентрацію ізопропанолу у воді, якщо показник заломлення його розчину дорівнює 1,3495, а густина розчину 0,9712 г/см³. Залежність показника заломлення від концентрації вважати лінійною.

ЗАВДАННЯ 4

КОНДУКТOMETРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Питома електропровідність

Електропровідність розчину зумовлена наявністю в ньому іонів. Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм під впливом електричного поля характеризує електропровідність (W). Значення електричної провідності розчину є зворотним до значення його електричного опору (R , Ом):

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}. \quad (4.1)$$

У системі СІ величина Ом⁻¹ має назву Сіменс ($См$).

Відомо, що електричний опір металів

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (4.2)$$

де ρ – питомий опір, Ом•м (таблична стала для кожного металу).

ℓ – довжина провідника, м;

S – площа поперечного перерізу провідника, м².

Для розчинів ℓ – відстань між електродами, м; S – площа поперечного перерізу електродів, м².

Величину($\acute{\epsilon}$), зворотну питомому опору (ρ), називають **питомою електропровідністю**:

$$\acute{\epsilon} = \frac{1}{\rho}. \quad (4.3)$$

Беручи до уваги рівняння (4.2), питома електропровідність набуває вигляду

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}. \quad (4.4)$$

Її вимірюють у $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) і вона дорівнює електричній провідності об'єму розчину, що знаходиться між паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного і мають площу поверхні 1 м^2 . Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр (см^3). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (або $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}$) і становитиме електричну провідність 1 См^3 розчину, що знаходиться між двома електродами з площею поверхні 1 см^2 і віддаленими один від одного на відстань 1 см. Рівняння (4.4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Згідно з законом Ома

$$I = \frac{U}{R}, \quad (4.5)$$

де I – сила струму, А; U – напруга, В.

Якщо підставити R з рівняння (4.5) у (4.4), то отримаємо

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{I}{U}. \quad (4.6)$$

За умови, що $S = 1 \text{ м}^2$, $\ell = 1 \text{ м}$ і $U = 1 \text{ В}$ стає очевидним фізичний сенс питомої електропровідності κ – це електропровідність, яка чисельно дорівнює силі струму I , що проходить крізь шар розчину з поперечним перерізом 1 м^2 , при дії градієнта потенціалу 1 В на одиницю довжини.

У будь-якому розчиннику за умови сталої температури питома електропровідність визначається двома чинниками, а саме - швидкістю руху іонів та їх концентрацією в розчині

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (U_K + U_A) \cdot 1000, \quad (4.7)$$

де C – молярна концентрація еквівалента, моль/л;

α – ступінь дисоціації електроліту;

F – число Фарадея, Кл/моль;

U_K, U_A – абсолютні швидкості руху катіону та аніону відповідно, $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Беручи до уваги, що іонні рухливості катіону (λ_+) і аніону (λ_-) визначаються, як $\lambda_+ = F \cdot U_K$; $\lambda_- = F \cdot U_A$, то рівняння (4.7) можна записати у вигляді

$$\kappa = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (4.8)$$

Оскільки для сильних електролітів $\alpha = 1$, то

$$\kappa = C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot 1000. \quad (4.9)$$

Еквівалентна електропровідність

Під еквівалентною електропровідністю (λ) розуміють провідність об'єму розчину, що містить 1 моль-екв електроліту, який знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 м. Одиниця вимірювання λ $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$.

Еквівалентна й питома електропровідності зв'язані рівнянням

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000} \quad (4.10)$$

де κ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; C – молярна концентрація еквіваленту, *моль/л*.

Під еквівалентом розуміють частки з одиничним зарядом, наприклад, K^+ , Cl^- , $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{3}Al^{3+}$. Підставивши рівняння (4.8) в (4.10) отримуємо

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \text{ – для слабких електролітів;} \quad (4.11)$$

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \text{ – для сильних електролітів.} \quad (4.12)$$

Електропровідність безмежно розведеного розчину, в якому передбачаються повна дисоціація електроліту ($\alpha = 1$) й відсутність сил електростатичної взаємодії між іонами, має назву **граничної еквівалентної електропровідності** (λ_0), за умови безмежного розведення розчину:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (4.13)$$

де λ_{0+} , λ_{0-} – граничні рухливості іонів, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$.

Рівняння (4.13) є математичним виразом закону Кольрауша.

Для слабких електролітів співвідношення еквівалентної електропровідності для розчину певної концентрації λ до граничної еквівалентної електропровідності λ_0 дорівнює ступеню дисоціації електроліту

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (4.14)$$

Значення $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$ для різних електролітів при 25^0C наведені в таблиці А.1 (дод. А).

Кондуктометричне титрування

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. В методі кондуктометричного титрування вимірюють електропровідність розчину (W) після кожного додавання невеликих порцій розчину титранту і будують криву титрування $W - V$ (титранта). Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Наприклад, при титруванні сильної кислоти HCl сильним лугом $NaOH$ крива кондуктометричного титрування має вигляд, наведений на (рис. 4.1).

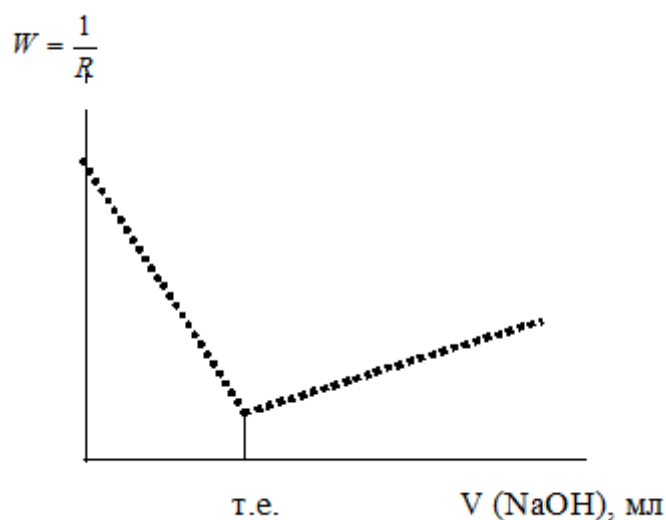


Рисунок 4.1 – Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти HCl сильним лугом $NaOH$.

Взагалі для побудови кривої титрування часто не обов'язково розраховувати значення електропровідності, а можна обмежитися величиною $1/R$, що обернено пропорційна до W (див. рівняння (4.1)).

Розв'язання типових задач

Задача 1. Опір 0,05 н. розчину K_2SO_4 в комірці з електродами площею $2,54 \text{ см}^2$ і відстанню між ними 0,65 см дорівнює 5,61 Ом. Визначте еквівалентну електропровідність розчину K_2SO_4 . Розрахунки здійсніть, використовуючи систему одиниць СІ.

Розв'язання:

1. Розрахуємо питому електропровідність 0,05 н. розчину K_2SO_4 :

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R} = \frac{0,65 \cdot 10^{-2}}{5,61 \cdot 2,54 \cdot 10^{-4}} = 4,56 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

2. Розрахуємо еквівалентну електропровідність розчину:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000} = \frac{4,56}{0,05 \cdot 1000} = 0,0912 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}.$$

Задача 2. Питома електропровідність 0,0109 н. розчину NH_4OH дорівнює $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Визначте ступінь і константу дисоціації NH_4OH .

Розв'язання

1. Розрахуємо еквівалентну електропровідність розчину:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = \frac{1,02 \cdot 10^{-1} \cdot 1000}{0,0109} = 9,36 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}.$$

2. Розрахуємо граничну еквівалентну електропровідність λ_0 розчину за умови безмежного розведення, як суму граничних рухливостей іонів NH_4^+ і OH^- , згідно з даними таблиці А.1 (див. Додаток А) :

$$\lambda_0 = \lambda_{0+}(NH_4^+) + \lambda_{0-}(OH^-).$$

Для NH_4^+ -іона $\lambda_{0+}(NH_4^+) = 76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$;

для OH^- іона $\lambda_{0-}(OH^-) = 205 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$

Отже

$$\lambda_0 = 76 + 205 = 281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$$

3. Розрахуємо ступінь дисоціації NH_4OH за рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{9,36}{281} = 0,033$$

4. Розрахуємо константу дисоціації NH_4OH за рівнянням

$$K_d = C \cdot \alpha^2.$$

де C -молярна концентрація NH_4OH у розчині, моль/дм³;

Оскільки $f_{екв.}(NH_4OH) = 1$, то молярна концентрація тотожна молярній концентрації еквівалента. Таким чином, остаточно:

$$K_d = 0,0109 \cdot (0,033)^2 = 1,2 \cdot 10^{-5}.$$

Контрольні задачі

Для рішення задач значення $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$ при 25^0 C ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$) наведені в таблиці А.1 (Додаток А).

1. Опір 0,1 н. розчину натрій хлориду в комірці з електродами площею $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ і відстанню між ними 0,0075 м дорівнює 46,8 Ом. Визначте питому й еквівалентну електропровідність розчину натрій хлориду.

2. Еквівалентна електропровідність барій хлориду дорівнює $123,94 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$. Визначте опір у комірці, заповненій 0,01 н. розчином барій хлориду, якщо площа електродів $0,865 \text{ см}^2$, а відстань між ними 0,258 см.

3. При титруванні 100 мл розчину оцтової кислоти 0,5 М розчином їдкого натру були отримані наступні результати:

Об'єм 0,5 М розчину NaOH, мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Опір, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Визначте молярну й процентну концентрації оцтової кислоти в розчині. Густина розчину 1,03 г/см³.

4. Опір 10 %-ного розчину сульфатної кислоти в кондуктометричній комірни 0,342 Ом. Розрахуйте питому й еквівалентну електропровідність цього розчину, якщо площа електродів 5,25 см², а відстань між ними 0,65 см. Густина розчину 1,0198 г/см³.

5. При титруванні 50 мл хлоридної кислоти 2 М розчином їдкого калію були отримані наступні результати:

Об'єм 2 М розчину KOH, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
$\kappa \cdot 10^{-2}$, Ом ⁻¹ · м ⁻¹	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Визначте молярну й процентну концентрацію хлоридної кислоти. Густина розчину хлоридної кислоти 1,079 г/см³.

6. Еквівалентна електропровідність $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. розчину оцтової кислоти при 25°C дорівнює 48,1 Ом⁻¹ · см² · моль-екв⁻¹. Визначте ступінь і константу дисоціації оцтової кислоти, якщо гранична еквівалентна електропровідність оцтової кислоти при безмежному розведенні дорівнює 390,6 Ом⁻¹ · см² · моль-екв⁻¹.

7. Залежність питомої електропровідності водних розчинів фторидної кислоти від концентрації наведена в таблиці :

Концентрація HF, моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\kappa \cdot 10^4$ Ом ⁻¹ · см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21	36

Побудуйте графік залежності питомої електропровідності від концентрації. Визначте за графіком молярну концентрацію HF в розчині, питома

електропровідність якого дорівнює $11 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Скільки грамів HF міститься в 1 м^3 стічної води?

8. Питома електропровідність $0,05 \text{ М}$ розчину оцтової кислоти дорівнює $3,24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Розрахуйте ступінь і константу дисоціації оцтової кислоти, а також pH цього розчину. Гранична еквівалентна електропровідність цього розчину за умови безмежного розведення дорівнює $347,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$.

9. Розрахуйте питомий опір розчину сульфатної кислоти з титром $0,245 \text{ г/см}^3$, якщо була отримана наступна залежність питомої електропровідності від концентрації розчину:

$C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л	2	4	6	8	10
κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	7,90	10,55	12,40	13,40	12,51

10. Розрахуйте константу дисоціації амоній гідроксиду, якщо еквівалентна електропровідність $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину амоній гідроксиду дорівнює $12,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$

11. Визначте еквівалентну електропровідність розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 9% , якщо були отримані наступні дані:

$C(\text{HCl})$, моль/л	1	2	4	6	8	10
κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	8,72	10,81	13,00	14,32	13,4	10,85

Густина розчину $1,042 \text{ г/см}^3$.

12. Залежність електропровідності розчинів натрій хлориду від концентрації характеризується наступними даними:

$\omega, \%$	5	10	20	25
Електропровідність, $W, \text{Ом}^{-1}$	0,0430	0,0779	0,1255	0,1340

Побудуйте графік залежності $W = f(\omega)$. Визначте молярну й процентну концентрації натрій хлориду в розчині; електропровідність якого $0,065 \text{ Ом}^{-1}$, густина розчину $1,07 \text{ г/см}^3$.

13. При кондуктометричному титруванні $2,5 \text{ см}^3$ ацетату кальцію $1,5 \text{ н.}$ розчином натрій оксалату отримані наступні дані:

$V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{см}^3$	0,5	1,0	2,0	3,5	4,0	5,0
$W, \text{Ом}^{-1}$	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Визначте молярну й відсоткову концентрації ацетату кальцію, Густина розчину $1,06 \text{ г/см}^3$.

14. При кондуктометричному титруванні 50 см^3 суміші хлоридної та оцтової кислоти 1 М розчином калій гідроксиду отримані наступні результати:

$V \text{ KOH}, \text{см}^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
$W, \text{Ом}^{-1}$	4,0	3,21	1,85	1,0	1,22	1,48	1,50	1,51	1,50

За графіком знайдіть дві точки еквівалентності і визначте співвідношення кислот у суміші (у відсотках).

15. При кондуктометричному титруванні натрій сульфату $0,1 \text{ М}$ розчином барій ацетату знайдено наступну залежність між електропровідністю розчину W й об'ємом доданого титранту V :

$V \text{ титранта}, \text{см}^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$W, \text{Ом}^{-1}$	4,0	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

За графіком визначте вміст сульфату натрію (моль/л, мг/л).

16. Для водного розчину хлориду калію знайшли наступні залежності питомої електропровідності від масової частки:

Масова частка, %	5	10	15	20	25
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,092	0,180	0,260	0,336	0,402

Побудуйте графік і визначте молярну концентрацію KCl в розчині, питома електропровідність якого дорівнює $0,22 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Густина розчину $1,02 \text{ г/см}^3$.

17. Знайти опір розчину нітратної кислоти (Ом), якщо площа електродів дорівнює $11,2 \text{ см}^2$, відстань між електродами $0,65 \text{ см}$, питома електропровідність $0,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

18. Залежність електропровідності розчинів кальцій хлориду від концентрації характеризується наступними даними:

$\omega, \%$	10	20	30
Електропровідність, $W, \text{Ом}^{-1}$	0,0748	0,1077	0,1150

Побудуйте графік залежності $W = f(\omega)$. Визначте молярну й процентну концентрації кальцій хлориду в розчині; електропровідність якого $0,095 \text{ Ом}^{-1}$, густина розчину $1,065 \text{ г/см}^3$.

19. Визначте значення еквівалентної електропровідності 5% розчину нітрату магнію (густина розчину $1,038 \text{ г/см}^3$) при 18°C , якщо питома електропровідність цього розчину дорівнює $4,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

20. При вимірі питомої електропровідності розчинів CaCl_2 були отримані наступні дані:

Масова частка $\text{CaCl}_2, \%$	0,5	2,5	5	7,5	10
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	7,0	2,92	1,80	1,28	0,94

Побудуйте графік і знайдіть нормальну концентрацію CaCl_2 в розчині, питома електропровідність якого $2,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Густина цього розчину $1,06 \text{ г/см}^3$.

21. При кондуктометричному титруванні $0,05 \text{ М}$ розчину натрій сульфату $0,8 \text{ М}$ розчином барій гідроксиду знайдено наступну залежність:

$V \text{ Ba(OH)}_2, \text{ см}^3$	1	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$W, \text{Ом}^{-1}$	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Побудувати графік і визначити об'єм натрій сульфату, який взяли для аналізу.

22. Визначте питому електропровідність $0,01 \text{ М}$ розчину оцтової кислоти, якщо її константа дисоціації дорівнює $1,74 \cdot 10^{-5}$.

23. 2,5381 г проби, що містить гідроксид натрію та анілін, внесли до мірної колби на 100 мл, довели до позначки дистильованою водою, відібрали 15 мл і провели кондуктометричне титрування 0,1 М розчином HCl, результати якого наведені в таблиці:

$V(HCl),$ мл	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
$\kappa \cdot 10^{-5}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	6,64	5,97	5,21	4,48	3,71	3,68	3,82	4,06	4,25	4,50	4,68	5,30	5,95	6,63	7,28	7,91

Визначте масову частку гідроксиду натрію і аніліну в пробі.

24. Еквівалентна електропровідність 0,01 н. розчину натрій сульфату $163,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$. Розрахуйте, яким був опір розчину, якщо площа електродів $1,2485 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, а відстань між ними $4,56 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

25. Для різних концентрацій NaOH у воді отримали наступні еквівалентні електропровідності розчинів:

C, моль/л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$\lambda, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв.}^{-1}$	219	213	206	203	197

Визначте масову частку NaOH у розчині, питома електропровідність якого $0,045 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

ЗАДАНИЕ 5

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (E) гальванічних елементів:

$$E = \varphi_{\text{кат.}} - \varphi_{\text{ан.}}, \quad (5.1)$$

де $\varphi_{\text{кат.}}$ і $\varphi_{\text{ан.}}$ – потенціали катода і анода гальванічного елемента.

Залежність потенціалу електрода від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окислювальної і

відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma_{Ox}}{[Red] \cdot \gamma_{Red}}, \quad (5.2)$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал, В;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);,0

F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

a_{Ox}, a_{Red} – активності окислювальної і відновлювальної форм відповідно;

$[Ox], [Red]$ – молярні концентрації окислювальної і відновлювальної форм;

$\gamma_{Ox}, \gamma_{Red}$ – коефіцієнти активності.

При температурі 298,15 К і підстановці значень усіх сталих у (5.2) рівняння Нернста набуває вигляду

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma_{Ox}}{[Red] \cdot \gamma_{Red}} \quad (5.3)$$

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з **індикаторного електрода**, потенціал якого залежить від концентрації визначаемого іону, та **електрода порівняння**, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється при вимірюваннях. У потенціометрії використовують два головних класу індикаторних електродів:

1. Електроди, на міжфазній межі яких перебігають реакції за участю електронів. Такі електроди мають назву електронообмінних.

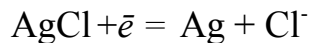
2. Електроди, на міжфазній межі яких протікають іонообмінні реакції. Такі електроди мають назву мембранних або іонообмінних, або іон-селективних.

В якості електродів порівняння найчастіше використовують хлоридсрібний і каломельний електроди.

Хлоридсрібний електрод можна представити у вигляді схеми:



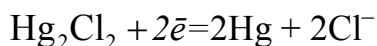
тобто він представляє собою срібний дріт, вкритий шаром AgCl і занурений зазвичай у насичений розчин KCl. На хлоридсрібному електроді перебігає реакція



Каломельний електрод можна представити у вигляді схеми:



На електроді перебігає реакція;



Потенціал як хлоридсрібного так і каломельного електродів залежить виключно від концентрації (активності) іонів хлору.

Стандартні електродні потенціали хлоридсрібного й каломельного електродів при 25⁰С наступні:

Хлоридсрібний електрод $\text{KCl}(\text{нас.}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ +0,2224 В.

Насичений каломельний електрод $\text{KCl}(\text{нас.}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ +0,2415 В.

Одномолярний каломельний електрод $1\text{M KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ +0,2828 В

Децимолярний каломельний електрод $0,1\text{M KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ +0,3365 В.

Величина стандартних потенціалів хлоридсрібного й каломельного електродів залежить від **температури** [4]. Для хлоридсрібного електрода ця залежність описується рівнянням

$$\varphi^0_{\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2,$$

а для насиченого каломельного електрода вона має вигляд

$$\varphi^0_{\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25).$$

Потенціометричні методи аналізу поділяють на два методи. Перший метод – **пряма потенціометрія** (іонометрія), другий метод – **потенціометричне титрування**.

Метод прямої потенціометрії ґрунтується на прямому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації визначаємого іона, для цього для серії стандартних розчинів проводять вимірювання електрорушійної сили Е; будують калібрувальний графік залежності Е від концентрації стандартних

розчинів (С) визначаємого іону. Потім виміряють E досліджуємого розчину і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначаємого іона.

При потенціометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) електрорушійної сили поблизу точки еквівалентності. В ході титрування вимірюють і записують E комірки після додавання кожного певного об'єму титранту. За цими даними будують криву титрування – графік залежності E від об'єму титранту (V), або рН від (V) - (рис. 5.1, а, б). Для більш точного знаходження точки еквівалентності будують диференційну криву титрування – залежність $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ від об'єму титранту V або $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ від об'єму титранту V (рис. 5.2, а, б).

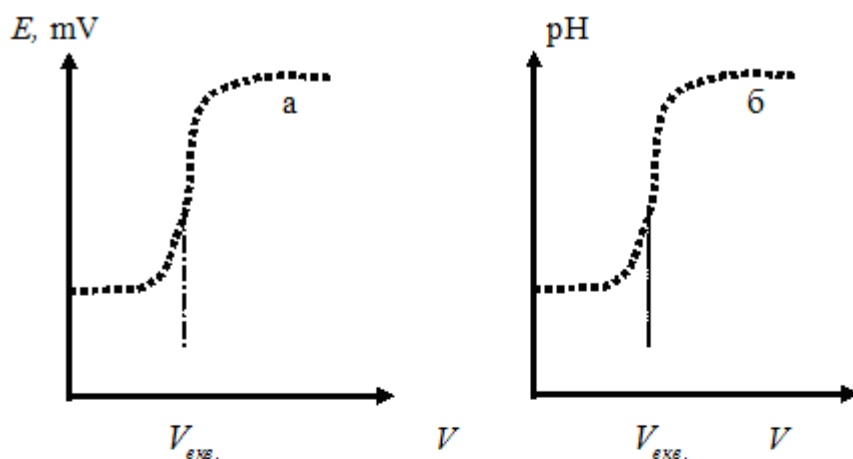


Рисунок 5.1 – Інтегральна крива при потенціометричному титруванні

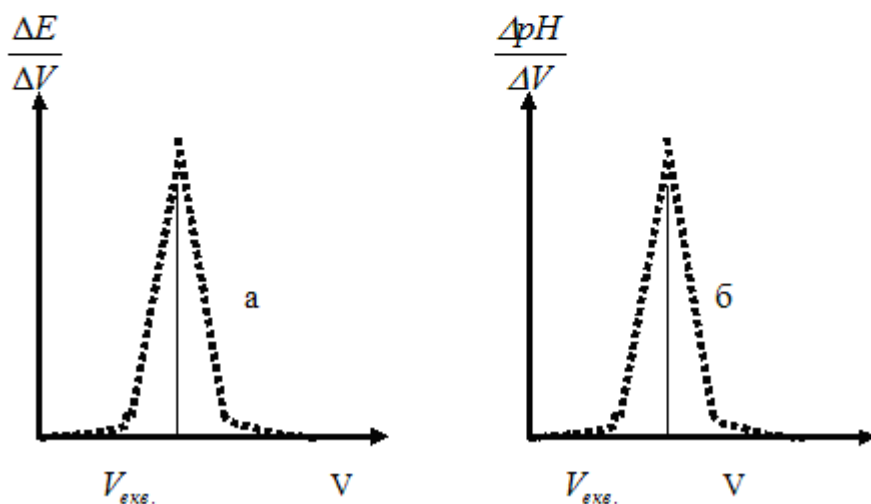


Рисунок 5.2 – Диференційна крива при потенціометричному титруванні

Розрахунок концентрації визначаємого іона (речовини) здійснюють, як у звичайному титриметричному методі аналізу.

Приклади рішення задач

Приклад 1. Обчислити потенціал мідного електроду в 0,1 М розчині хлориду міді при 30°C.

Розв'язання. Потенціал мідного електрода розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C(\text{Cu}^{2+}) \quad (1)$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал, В;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К;

F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;

$C(\text{Cu}^{2+})$ – молярна концентрація іонів Cu^{2+} , моль/л;

Величина $\frac{2,3RT}{F}$ при 30°C дорівнює 0,060; $\varphi^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34$ В

(див. табл.1 Б, Додаток Б).

Розрахуємо потенціал мідного електрода за рівнянням (1):

$$\varphi = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,1 = 0,340 + 0,030(-1) = 0,340 - 0,03 = 0,31 \text{ В.}$$

Приклад 2. Розрахуйте потенціал цинкового електроду, зануреного при 25°C у розчин цинк сульфату, відносно насиченого хлоридсрібного електроду, якщо в 100 мл розчину міститься 1,6150 г ZnSO_4 .

Розв'язання. Потенціал одного електроду відносно другого визначають як різницю потенціалів цих електродів. Величина потенціалу одного електроду відносно другого є електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС) і позначається літерою Е.

Отже, для елемента, що складений з цинкового й хлоридсрібного електродів, Е слід розраховувати за формулою

$$E = \varphi_{xc} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}, \quad (1)$$

де φ_{xc} – потенціал хлоридсрібного електрода (електрод порівняння) є величиною сталою і дорівнює при 25^0C $+0,2224$ В (див. табл. 1Б, дод. Б) $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}$ – потенціал цинкового електрода, В.

Для визначення потенціалу цинкового електрода φ_{Zn} розрахуємо спочатку молярну концентрацію іонів Zn^{2+} у розчині за наступним рівнянням

$$C(Zn^{2+}) = C(ZnSO_4) = \frac{m(ZnSO_4)}{M \cdot V},$$

де $m(ZnSO_4)$ – маса $ZnSO_4$, г;

M – молярна маса $ZnSO_4$, що дорівнює 161,5 г/моль;

V – об'єм розчину, $дм^3$.

Отже

$$C(Zn^{2+}) = C(ZnSO_4) = \frac{1,6150}{161,5 \cdot 0,1} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо потенціал цинкового електрода за рівнянням Нернсту:

$$\begin{aligned} \varphi_{Zn^{2+}/Zn} &= \varphi_0 + \frac{0,059}{2} \lg C(Zn^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= -0,76 - 0,0295 = -0,7895 \text{ В.} \end{aligned}$$

Розрахуємо електрорушійну силу елемента

$$E = 0,2224 - (-0,7895) = 1,0119 \text{ В.}$$

Контрольні задачі

Для рішення задач у табл. 1Б (Додаток Б) наведені значення стандартних електродних потенціалів

1. Різниця потенціалів між водневим електродом і насиченим каломельним електродом, зануреними в кислий розчин, становить 0,435 В при 25^0C . Визначте рН розчину.

2. При потенціометричному титруванні 50 мл оцтової кислоти 0,1н. розчином NaOH отримані такі дані:

V(NaOH),мл	0	10	25	40	49	49,9	50	50,1	51	60	75
pH	2,88	4,16	4,76	5,36	6,45	7,46	8,73	10,0	11,0	12,0	12,3

Розрахуйте концентрацію оцтової кислоти (у моль/л і мг/л).

3. ЕРС ланцюга $Pt, H_2 | CH_3COOH || 0,1M KCl, Hg_2Cl_2 | Hg$

при 30°C дорівнює 0,498 В. Визначте pH розчину.

4. Аналізуємий розчин HCl розбавили в мірній колбі до 100 мл. 20 мл цього розчину відтитрували потенціометричним методом 0,1 М розчином NaOH.

Побудуйте криві титрування в координатах pH-V і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, визначте масу HCl у

вихідному розчині (мг) за такими даними:

V(NaOH),мл	1,30	1,50	1,60	1,65	1,68	1,70	1,72	1,74	1,80
pH	1,78	3,03	3,34	3,64	4,03	6,98	9,96	10,36	10,66

5. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в розчин, що містить 0,2 моль $AgNO_3$ в 500 см^3 розчину, відносно насиченого хлоридсрібного електрода, потенціал якого при 25°C дорівнює +0,2224 В.

6. Розрахуйте потенціал залізного електрода при 25°C, зануреного в розчин залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (маса солі 20,5 г, об'єм розчину 100 мл) відносно каломельного електрода (0,1 н. KCl), потенціал якого 0,3365 В.

7. Аналізуємий розчин HCl розбавили в мірній колбі до 100 мл і аліквоту об'ємом 20 мл відтитрували потенціометрично 0,1 М розчином NaOH. Побудуйте криву титрування в координатах pH-V і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, визначте масу HCl в розчині

(мг) за такими даними:

V(NaOH), мл	1,5	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

8. Проба води містить нітрат-іони. Для їх визначення склали гальванічний елемент з індикаторного нітрат-селективного електрода й хлоридсрібного електрода порівняння. Виміряли електрорушійну силу (E) п'яти еталонних розчинів з відомою концентрацією нітрат-іонів і отримали наступні результати:

$C(NO_3^-)$, моль/л	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
E , мВ	330	275	225	170	120

В тих же умовах виміряли E проби води - вона дорівнює 250 мВ. Методом градувального графіка визначте вміст нітрат-іонів (моль/л, мг/л) у воді..

9. Розрахуйте потенціал платинового електрода, зануреного в розчин $FeSO_4$, на 99% відтитрованого $KMnO_4$, якщо стандартний електродний потенціал пари Fe^{3+} / Fe^{2+} дорівнює 0,77 В.

10. 1,0344 г препарату, що містить дикумарин (молярна маса дорівнює 336,30 г/моль), розчинили в 25 мл піридину і провели потенціометричне титрування 0,1024 М розчином NaOH. При цьому використовували скляний і насичений хлоридсрібний електроди.

$V(NaOH)$, мл	17,0	18,0	19,0	19,4	19,6	19,8	20,0	20,2	20,4	20,6	20,8	21,0	22,0
E , мВ	42	24	-6	-14	-27	-31	-42	-61	-124	-168	-176	-182	-190

Розрахуйте масову частку дикумарину в препараті.

11. Із мірної колби об'ємом 100 мл, що містить суміш хлоридної і оцтової кислот, відібрали аліквотну частину об'ємом 20 мл і відтитрували потенціометричним методом 0,1012 М розчином NaOH. На кривій титрування спостерігали два стрибка потенціалу: при $V_1 = 18,96$ мл і $V_2 = 21,83$ мл. Розрахуйте вміст кислот у мірній колбі.

12. 25 мл розчину хлоридної кислоти розбавили дистильованою водою до 100 мл. 20 мл цього розчину відтитрували потенціометричним методом 0,1 М розчином гідроксиду натрію і отримали наступні результати:

$V(NaOH)$, мл	18	19	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	1,49	11,68

Визначте молярну концентрацію хлоридної кислоти у вихідному розчині.

13. Розрахуйте потенціал алюмінієвого електрода в розчині, що містить 13,35 г алюміній хлориду в 500 мл розчину, відносно водневого електрода й насиченого хлоридсрібного електрода, потенціал якого при 25⁰С дорівнює 0,2224 В.

14. Побудуйте криву потенціометричного титрування в координатах рН-V і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, визначте концентрацію розчину CH₃COOH (г/л), якщо при титруванні

10 мл цієї кислоти 0,1 М KOH отримали наступні результати:

V(KOH), мл	15	18	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	21
pH	5,22	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

15. ЕРС ланцюга Pt, (H₂) | H₃BO₃ || 1М KCl, Hg₂Cl₂ | Hg при 25°C дорівнює 0,594 В. Визначте рН розчину.

16. Аналізуємий розчин метиламіну CH₃NH₂ об'ємом 20 мл розбавили в мірній колбі до 100 мл. 10 мл цього розчину в потенціометричний спосіб відтитрували 0,1 М розчином HCl і отримали наступні результати:

V(HCl), мл	10,0	12,	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
pH	10,4	10,12	9,56	9,28	8,42	6,02	3,52	2,85	2,55

Побудуйте криву потенціометричного титрування в координатах рН-V і

$\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, визначте концентрацію метиламіну (моль/л) у вихідному розчині.

17. Платиновий електрод, занурено в розчин, що містить 15,8 г KMnO₄ і 2,23 г MnSO₄ · 4H₂O в 0,5 дм³ розчину; рН = 1. Розрахуйте потенціал платинового електрода відносно стандартного водневого електрода.

18. Наважку Na₂CO₃ масою 0,2812 г розчинили в мірній колбі місткістю 50 мл і довели об'єм розчину до позначки льодяною оцтовою кислотою.

При потенціометричному титруванні 5 мл цього розчину хлорною кислотою (HClO_4) у безводній оцтовій кислоті були отримані наступні результати:

$V(\text{HClO}_4)$, мл	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,4
E , мВ	431	439	450	465	490	523	550	566	576

Розрахуйте молярну концентрацію еквіваленту HClO_4 .

19. Наважку срібного сплаву масою 2,157 г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100 мл. У результаті потенціометричного титрування 25 мл цього розчину 0,12 М розчином NaCl отримали наступні дані:

$V(\text{NaCl})$, мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,10	20,50	21,0
E , мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудуйте криві потенціометричного титрування в координатах $E-V$ і $\frac{\Delta E}{\Delta V}-V$, визначте масову частку (%) срібла в сплаві.

20. Розрахуйте потенціал кадмієвого електрода, зануреного в 0,05 н. розчин нітрату кадмію, відносно водневого й хлоридсрібного електрода при 25°C.

21. При потенціометричному титруванні 50 мл гідроксиду натрію 0,1 М розчином хлоридної кислоти одержані наступні дані:

$V(\text{HCl})$, мл	0	10	20	30	40	49	49,9	50	50,1	51	60	70
pH	13	12,9	12,7	12,5	12,3	11	10	7	4	3	2	1,8

Побудуйте криві титрування в координатах $\text{pH}-V$ і $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}-V$, визначте концентрацію NaOH (у моль/л і г/л).

22. Розрахуйте вміст хрому в сталі (в %) за результатами потенціометричного титрування, якщо в наважці сталі масою 2,5 г хром окислили до хромової кислоти (H_2CrO_4), а потім відтитрували 0,103 н. розчином сульфату заліза (II).

V , мл	0	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,0	37,0	37,5	38,0	38,3	38,4	39,0	43,0	45,0
E , В	0,65	0,70	0,800	0,820	0,860	0,879	0,885	0,887	0,887	0,885	0,884	0,505	0,495	0,480	0,470

23. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного в 20 см³ 0,1 М розчину Н₃РО₄, при титруванні кислоти 0,1 М розчином NaOH. Додано титранту: а) 10 см³; б) 20 см³.

24. Визначте концентрацію іонів міді в розчині, якщо рівноважний потенціал мідного електрода в розчині CuSO₄ при температурі 25⁰С дорівнює 0,281 В, а стандартний потенціал $\varphi^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0,34$ В.

25. Побудуйте криву потенціометричного титрування в координатах рН-V і $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$, визначте концентрацію розчину СН₃СООН (г/л), якщо при титруванні 10 мл цієї кислоти 0,1 Н KOH отримали наступні результати:

V(KOH), мл	10	13	14	14,50	14,9	15	15,1	15,5	16,00
рН	5,05	5,56	5,88	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Мураєва О. О. Конспект лекцій «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – «Гідротехніка (водні ресурси)») / О. О.Мураєва; Харків. нац. ун-т. міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. – 65 с. Режим доступу :

http://cdo.kname.edu.ua/file.php/965/Tema0/Konspekt_lekcii_z_PHMA_otr.pdf

2. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 245 с.

3. Васильев В. П. Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989.– 384 с.

4. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные методы анализа). / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2001.–559 с.

5. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М. : Высшая школа, 1991. – 256 с.

6. Васильев В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов. / В. П. Васильев, Р. П. Морозов, Л. А. Кочергина; под. ред. В. П.Васильева. – М. : Дрофа, 2006. – 414 с.

7. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія : підручник / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – Київ : Медицина, 2009.– 416 с.

ДОДАТОК А

Таблиця А.1 – Значення $\lambda_{0+}, \lambda_{0-}$ при 25^0C ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$)

Катіони	λ_{0+}	Аніони	λ_{0-}
H^{+}	362	OH^{-}	205
K^{+}	76	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	83
NH_4^{+}	76	Br^{-}	81
$\frac{1}{2} Pb^{2+}$	73	$\frac{1}{3} PO_4^{3-}$	80
$\frac{1}{3} Fe^{3+}$	68	I^{-}	80
Ag^{+}	64	Cl^{-}	79
$\frac{1}{2} Zn^{2+}$	56	NO_3^{-}	74
$\frac{1}{2} Mg^{2+}$	55	$\frac{1}{2} CO_3^{2-}$	70
Na^{+}	52	CH_3COO^{-}	41

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.1 – Стандартні електродні потенціали при 25⁰С

Електрод	Електродна реакція	Φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + \bar{e} = Li	-3,05
K ⁺ /K	K ⁺ + \bar{e} = K	-2,93
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + \bar{e} = Cs	-2,92
Ra ²⁺ /Ra	Ra ²⁺ + 2 \bar{e} = Ra	-2,91
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 \bar{e} = Ba	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 \bar{e} = Ca	-2,87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + \bar{e} = Na	-2,71
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3 \bar{e} = La	-2,52
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 \bar{e} = Mg	-2,36
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2 \bar{e} = Be	-1,85
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 \bar{e} = Al	-1,66
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2 \bar{e} = Ti	-1,63
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2 \bar{e} = V	-1,19
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} = Mn	-1,18
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2 \bar{e} = Cr	-0,91
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} = Zn	-0,76
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 \bar{e} = Cr	-0,74
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} = Fe	-0,44
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} = Cd	-0,40
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 \bar{e} = Co	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} = Ni	-0,25
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3 \bar{e} = Mo	-0,20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 \bar{e} = Sn	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 \bar{e} = Pb	-0,13
W ³⁺ /W	W ³⁺ + 3 \bar{e} = W	-0,05
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 \bar{e} = Fe	-0,04
2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2 \bar{e} = H ₂	0
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2 \bar{e} = Ge	+0,01
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3 \bar{e} = Sb	+0,20
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3 \bar{e} = Bi	+0,23
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} = Cu	+0,34
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + \bar{e} = Cu	+0,52
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + \bar{e} = Ag	+0,80
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2 \bar{e} = Hg	+0,85
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2 \bar{e} = Pd	+0,99
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 \bar{e} = Pt	+1,20
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 \bar{e} = Au	+1,50
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + \bar{e} = Au	+1,70

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації
до виконання самостійної та контрольної робіт
із навчальної дисципліни

«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДИ»

*(для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання,
спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, спеціалізація
(освітня програма) «Гідротехніка (водні ресурси)»)*

Укладачі : **МУРАЄВА** Ольга Олексіївна,
ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна,
ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерний набір *О. О. Мураєва*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2018, поз. 173 М

Підп. до друку 30.05.2018	Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі.	Ум. друк. арк. 2,0.
Тираж 50 пр.	Зам. № .

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.