



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський державний університет харчування та торгівлі

# **ХІМІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ**

Частина 1

Методичні вказівки до самостійної підготовки  
та виконання лабораторних робіт

для студентів спеціальності 076 «Підприємництво, торгівля  
та біржова діяльність»

Харків  
ХДУХТ  
2017

Методичні вказівки до самостійної підготовки та виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності 076 «Підприємництво, торгівля та біржова діяльність» з курсу «Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів» [Електронний ресурс] / укладачі І. С. Пілюгіна, Н. О. Отрошко. – Електрон. дані. – Х.: ХДУХТ, 2016. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Назва з тит. екрана.

Укладачі: ст. викл. І. С. Пілюгіна,  
канд. хім. наук, доц. Н. О. Отрошко

Рецензент: канд. техн. наук, доц. О. Ф. Аксьонова

Кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування

Схвалено методичною комісією вищого навчального закладу за спеціальністю 076 «Підприємництво, торгівля та біржова діяльність»  
(шифр, назва)

Протокол від «16» грудня 2016 року № 2

Схвалено вченою радою ХДУХТ  
Протокол від «28» грудня 2016 року № 9

Схвалено редакційно-видавничою радою ХДУХТ  
Протокол від «26» грудня 2016 року № 5

© Пілюгіна І. С., Отрошко Н. О.,  
укладачі, 2017  
© Харківський державний університет  
харчування та торгівлі, 2017

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА.....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ I. ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ.....</b>	<b>8</b>
<b>Тема 1. Правила поведінки та порядок роботи в хімічній лабораторії....</b>	<b>8</b>
1.1. Загальні вимоги.....	8
1.2. Техніка безпеки та протипожежна безпека.....	9
1.3. Перша допомога під час нещасних випадків.....	10
1.4. Робочий журнал.....	11
<i>Запитання до теми 1</i> .....	15
<b>Тема 2. Розчини та теорія електролітичної дисоціації.....</b>	<b>16</b>
ЛР 1. Порівняння хімічної активності кислот. Зміщення рівноваги дисоціації слабких електролітів.....	17
ЛР 2. Водневий показник.....	19
<i>Запитання та вправи до теми 2</i> .....	21
<b>Тема 3. Рівновага в розчинах координаційних (комплексних) сполук.....</b>	<b>23</b>
ЛР 3. Добування та властивості комплексних сполук.....	24
<i>Запитання та вправи до теми 3</i> .....	25
<b>Тема 4. Якісний хімічний аналіз катіонів та аніонів .....</b>	<b>26</b>
ЛР 4. Вивчення властивостей катіонів I–V аналітичних груп.....	30
ЛР 5. Якісні реакції на катіони I та II аналітичних груп.....	32
ЛР 6. Аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи .....	35
<i>Запитання та вправи до теми 4</i> .....	38
<b>Тема 5. Титриметричний аналіз.....</b>	<b>39</b>
ЛР 7. Визначення масової частки етанової кислоти.....	44
ЛР 8. Визначення та усунення тимчасової твердості води.....	46
ЛР 9. Визначення загальної твердості води.....	51
<i>Запитання та вправи до теми 5</i> .....	54
<b>РОЗДІЛ II. ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....</b>	<b>55</b>
<b>Тема 6. Спектральні та оптичні методи дослідження.....</b>	<b>55</b>
ЛР 10. Визначення імовірної структурної формули органічної речовини рефрактометричним методом .....	56
ЛР 11. Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотометричним методом.....	60
<i>Запитання та вправи до теми 6</i> .....	65

<b>Тема 7. Потенціометричний аналіз.....</b>	<b>66</b>
ЛР 12. Визначення концентрації хлоридної кислоти методом потенціометричного титрування .....	69
ЛР 13. Визначення концентрації нітрат-іонів методом прямої потенціометрії в продуктах рослинного походження.....	72
<i>Запитання та вправи до теми 7</i> .....	74
<b>Тема 8. Поверхневі явища.....</b>	<b>75</b>
ЛР 14. Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів сталагмометричним методом .....	75
ЛР 15. Визначення каратиноїдного складу олій методом тонкошарової хроматографії .....	79
<i>Запитання та вправи до теми 8</i> .....	82
<b>Список рекомендованої літератури.....</b>	<b>83</b>
<b>Додаток А.....</b>	<b>84</b>

## ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів» являє собою інтегрований курс, який складається з трьох розділів: «Загальні основи аналітичної хімії», «Фізична хімія сировини та товарів», «Органічна хімія», які викладаються з урахуванням сучасного рівня розвитку хімічної науки та вимог до підготовки висококваліфікованих товарознавців.

Практикум з дисципліни «Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів» (частина 1), який охоплює матеріал першого та другого розділів, укладено відповідно до робочої програми дисципліни.

Перша тема докладно знайомить студентів з основним посудом хімічної лабораторії та технікою виконання експерименту. Велику увагу приділено правилам поведінки в хімічній лабораторії та техніці безпеки. Друга – восьма теми є основними, в них подана більша частина університетського курсу аналітичної та фізичної хімії. У другій темі ретельно розглянуто теоретичні основи хімії. Матеріал другої та третьої тем є зв'язуючою ланкою між шкільним та університетським курсами хімії. Четверта тема присвячена основам якісного хімічного аналізу. У п'ятій темі розглянуто найбільш розповсюджені хімічні методи кількісного аналізу. Шоста і сьома теми знайомлять студентів с групами оптичних і електрохімічних методів аналізу. Восьма тема присвячена вивченню поверхневих явищ і дає студентам уявлення про метод хроматографії.

Кожна з тем починається з невеликого теоретичного вступу, який містить відомості, що є необхідними для подальшого виконання лабораторних робіт і самостійного розв'язання задач. Практикум містить ретельно підібрані описи 15 лабораторних робіт з загальної хімії, якісного аналізу, хімічних методів кількісного аналізу та фізико-хімічних методів аналізу. Запитання, наведені після кожної теми, дозволять студентам самостійно перевірити ступінь засвоєння матеріалу.

У розділі «Додатки» міститься довідковий матеріал, який є необхідним для обробки результатів дослідів.

Наприкінці методичних вказівок наведено список рекомендованої літератури.

## ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розвиває теоретичні основи аналізу та розробляє методи відкриття, ідентифікації, визначення і розділення хімічних елементів та їх сполук, визначення складу, будови і реакційної здатності макроформ організації речовин як хімічних систем.

Теоретичну основу аналітичної хімії складають основні закони природознавства, а саме: періодичний закон Д.І. Менделєєва, закони збереження маси речовини та енергії, постійності складу речовини, діючих мас та ін.

*Предметом* аналітичної хімії є закономірності перетворення речовин як хімічних систем і методи їх дослідження, відкриття та встановлення нових закономірностей і співвідношень між хімічними елементами; вдосконалення існуючих і розробка нових, більш швидких і точних методів аналізу; розвиток теоретичних основ методів аналізу.

*Об'єктом* вивчення аналітичної хімії є реакційна хімічна система, яка виражає особливу форму існування хімічних динамічних систем.

*Категоріями* аналітичної хімії є склад, будова та реакційна здатність (властивості) речовини як системи, на основі яких ґрунтується одержання та використання речовини.

Основу курсу з аналітичної хімії складають хімічні методи аналізу речовин. Вони ґрунтуються на хімічних реакціях (обміну та осадження, кислотно-основних, гідролізу; окисно-відновних, комплексоутворення тощо), під час проведення яких виникає аналітичний сигнал (утворення осадів, забарвлення сполук, виділення газів). Хімічні перетворення, які використовують у процесі аналізу, називають *аналітичними реакціями*. Речовини, що визивають хімічні перетворення, називають *реактивами* або *реагентами*. Випробування на смак, а також реакції, які супроводжуються вибухом, у хімічному аналізі не використовуються. У класичних методах кількісного хімічного аналізу аналітичним сигналом є маса осаду (*гравіметричний аналіз*) або об'єм реактиву, витрачений на аналіз (*титриметричний аналіз*).

Фізична хімія сировини та товарів – наука, що пояснює хімічні явища та встановлює їх закономірності на основі загальних

принципів фізики. Ця дисципліна є фундаментальною дисципліною в хімічній підготовці студентів факультету управління торговельно-підприємницькою та митною діяльністю, на якій ґрунтується засвоєння дисциплін товарознавства, спецкурсів.

*Предметом вивчення* фізичної хімії є закономірності, що визначають напрямок та швидкість хімічних процесів; вплив на хімічні процеси фізичних умов; взаємозв'язок між будовою речовини та її хімічною здатністю.

*Об'єктом вивчення* фізичної хімії є будь-яка система в якій протікають хімічні реакції, дисперсні харчові системи і гідролоїди.

Фізична хімія розглядає дві основні групи питань:

1. Вивчення будови і властивостей речовин і його складових частин.

2. Вивчення процесів взаємодії речовин.

Знання та вміння, які студенти отримують у процесі вивчення аналітичної, фізичної та органічної хімії лежать в основі широко поширених фізико-хімічних методів аналізу.

Класичні методи аналізу не завжди задовольняють вимогам практики, у багатьох випадках фізико-хімічні та фізичні методи аналізу мають переваги перед хімічними методами внаслідок низьких величин межі виявлення – до  $10^{-5}$ – $10^{-10}\%$ ; їх експересності; оскільки дозволяють проводити *дистанційний аналіз*; дають можливість автоматизувати або сам аналіз, або деякі його стадії; допускають виконання аналізу *недеструкційними методами* (без розкладу досліджуваного зразка); дозволяють (за допомогою методів *локального аналізу*) визначити не загальну кількість компонента у пробі, а його розподіл по поверхні та ін. Використання фізичних і фізико-хімічних методів значно розширює можливості аналізу, але саме хімічні методи залишаються основою для їх розробки і тому, як і раніше, мають вирішальне значення в аналітичній практиці.

# РОЗДІЛ I

## ЗАГАЛЬНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

### Тема 1

#### Правила поведінки та порядок роботи в хімічній лабораторії

Хімічний аналіз можна проводити тільки у лабораторії за наявності певного устаткування. Хімічна лабораторія повинна бути просторою, обладнаною спеціальними меблями та витяжною шафою, контрольно-вимірювальними приладами, які встановлюють в окремі кімнати. Перед виконанням хімічного аналізу необхідно ознайомитися з правилами техніки безпеки, оскільки невиконання їх може стати причиною отримання неточних результатів, а також призвести до нещасних випадків. Отже, хімічний аналіз можна виконувати тільки після досконалого вивчення питань техніки безпеки в хімічній лабораторії.

#### 1.1. Загальні вимоги

Під час виконання робіт у хімічній лабораторії слід дотримуватись наступних правил:

1. Утримувати робоче місце у чистоті та порядку, проводити експерименти у чистому посуді.

2. Сухі речовини відбирати чистим шпателем. Під час відливання рідин зі склянок етикетка повинна знаходитись на верхньому боці ємкості (під рукою), щоб запобігти забрудненню краплями, що стікають.

3. Надлишок твердих та рідких реактивів не можна повертати у склянки, де вони зберігаються.

4. Пробки та кришки з банок з реактивами слід класти на стіл у перегорнутому вигляді, тобто поверхнею, яка не стикається з речовиною. При цьому важливо не переплутати пробки від різних ємкостей.

5. Реактиви загального використання (у тому числі ті, що знаходяться у витяжній шафі) не можна відносити на своє робоче місце.

6. Залишки металів після проведення дослідів слід збирати у спеціальну банку. Залишки концентрованих кислот, лугів, горючих речовин (наприклад, органічних розчинників) зливати у склянки,



що стоять у витяжній шафі. Дорогі реактиви (наприклад, солі коштовних металів) не викидати, а збирати у спеціальну ємкість.

7. Битий посуд, використані фільтри, індикаторний папір та інше викидати в урни для сміття.

8. Забороняється виконувати досліди, які не описані у лабораторній роботі.

9. Щоб запобігти забруднення та ушкодження одягу реактивами в лабораторії слід знаходитись у халаті. Під час роботи з концентрованими кислотами, лугами, лужними металами та іншими речовинами, що мають збільшену хімічну активність, застосовувати захисні окуляри.

10. Для ополіскування вимитого посуду та приготування водних розчинів слід використовувати дистильовану воду.

## **1.2. Техніка безпеки та протипожежна безпека**

Основні правила техніки безпеки та протипожежної безпеки під час роботи у хімічній лабораторії зводяться до наступних положень:

1. Не можна захарашувати проходи між столами та робочі місця зайвими предметами.

2. Досліди з отруйними речовинами та речовинами, які мають неприємний запах, а також з концентрованими розчинами кислот та лугів слід проводити тільки у витяжній шафі; з легкозаймистими рідинами – на безпечній відстані від відкритого вогню та нагрівальних приладів.

3. Під час переливання реактивів, нагріванні рідин чи сплавленні речовин забороняється нахилитись над отворами посудин, щоб уникнути попадання бризок в очі, на шкіру чи на одяг.

4. Під час нагрівання розчину у пробірці її отвір слід направляти у протилежний від себе та працюючих поблизу сусідів бік, тому що під час місцевого перегріву рідини можливе її викидання.

5. Під час ідентифікації речовини за запахом не слід впритул нахилитись над горлом посудини і сильно вдихати пари, що виділяються; посудину слід тримати на відстані, а пари рідини разом з повітрям спрямувати до себе легким рухом долоні та обережно понюхати.

6. У лабораторії заборонено їсти, палити, громко розмовляти, брати речовини чи торкатись до них руками, чи пробувати на смак.

7. Заборонено працювати в лабораторії наодинці, обов'язковою є присутність іншої особи (для надання працюючому допомоги у разі нещасного випадку, пожежі тощо).

8. Концентровані кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.

9. Під час розведення концентрованої сульфатної кислоти слід вливати кислоту у воду, щоб уникнути розбризкування або навіть вибуху.

10. Під час розведення концентрованої сульфатної кислоти, виготовлення хромової суміші, змішування речовин, що супроводжується виділенням теплоти, слід користуватися тонкостінними колбами або фарфоровим посудом (для сильних лугів), бо товстостінний скляний посуд (склянки, банки тощо) внаслідок нагрівання може пошкодитися. Під час розведення і змішування великих кількостей зазначених речовин слід ставити посуд (колбу, склянку) в емальований таз.

11. Забороняється включати та виключати без дозволу викладача рубильники та інші електричні вимикачі.

12. Під час включення електроприладу в мережу з'єднувальний шнур спочатку слід підключити до приладу, а потім до розетки. Під час виключення приладу операції зі шнуром проводити в зворотному порядку.

13. Слід обережно поводитися з відкритим полум'ям і нагрівальними приладами.

14. Під час гасіння пожежі в лабораторії використовувати вуглекислотні вогнегасники, пісок, воду, листовий азбест.

15. У разі загоряння і виникнення полум'я необхідно обезточити робоче місце, відключити газовий стояк і гасити вогонь наявними засобами пожежотушіння в залежності від природи вогнища (горючі рідини слід тушити твердою вуглекислою, піском чи листом азбесту; лужні метали – сухим піском; фосфор – водою чи мокрим піском).

16. У випадку неможливості ліквідації полум'я власноруч слід негайно звернутися по допомогу.

### **1.3. Перша допомога під час нещасних випадків**

1. У всіх випадках поранення – глибокому порізу, отруєнні, опіках тощо – необхідно негайно звернутися до лікаря. По можливості слід надати першу допомогу потерпілому.

2. У разі порізу склом слід видалити уламки скла з рани, змазати уражене місце 3%-м спиртовим розчином йоду та перев'язати бинтом, щоб припинити кровотечу.

3. У випадку отруєння шкідливими газами слід негайно припинити дослід і відкрити вікна та двері. Потерпілого винести на свіже повітря, розстебнути одяг, дати понюхати вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. У разі неглибокого отруєння хлором або парою брому дати понюхати суміш етилового та нашатирного спиртів.

4. У випадку отруєння йодом потерпілому дати випити крохмаль з водою, молоко, міцний чай або розчин питної соди.

5. Під час отруєння лугами (їдким натром) необхідно випити молока або 2%-ї оцтової чи цитратної кислоти. Не рекомендується давати блювотних засобів.

6. У разі отруєння кислотами (хлоридною, сульфатною) дати потерпілому води з розтертою крейдою, попелом, 1%-й розчин натрій гідрогенкарбонату, вапняну воду. Не слід давати блювотних засобів і промивати шлунок.

7. Під час опіків рану треба обробити 2%-м розчином калій перманганату, таніном або маззю від опіків.

8. Якщо на шкіру потрапили бризки кислоти або лугу, то уражене місце слід промити великою кількістю води, після чого – 3%-м розчином питної соди або 2%-м розчином оцтової кислоти відповідно.

9. Якщо краплі кислоти чи лугу потрапили на слизову оболонку ока, то слід відразу промити ушкоджене око великою кількістю води кімнатної температури, після чого закапати 1–2 краплі касторової олії та звернутися до окуліста.

## **1.4. Робочий журнал**

Умови проведення усіх дослідів, опис дій та спостережень експериментатора, розрахунки, графіки та висновки лабораторної роботи повинні бути відображеними у робочому журналі. Для робочого лабораторного журналу зручно використовувати загальний зошит у клітину. Найменування журналу повинно включати прізвище та ініціали студента, номер групи та назву практикуму. Оформлення слід здійснювати тільки чорнилами, стисло, чітко, акуратно.

Отримані результати слід заносити тільки до лабораторного журналу. Використання чернеток не допускається.

Під час оформлення результатів лабораторної роботи слід дотримуватись наступного порядку викладення відомостей:

- 1) дата виконання та назва лабораторної роботи;
- 2) стислий зміст теоретичної частини;
- 3) зміст експериментальної частини:
  - послідовність операцій та умови проведення дослідів;
  - схема приладу чи установки;
  - якісні візуальні ознаки експерименту (зміна забарвлення в реакційній системі, описи газів, осадів, що виділились);
  - кількісні характеристики дослідів;
  - рівняння реакцій зі стехіометричними коефіцієнтами;
  - графіки експериментальних залежностей.
  - висновки;
- 4) відповіді на контрольні запитання.

### **Оформлення результатів лабораторних робіт з якісного аналізу**

Під час оформлення результатів лабораторних робіт з якісного аналізу використовують наступні умовні позначення:

P – осад;

F – розчин чи центрифугат;

rP – частина осаду;

rF – частина розчину чи центрифугату;

P → F – розчинення осаду;

↑ – виділення газу;

↓ – випадіння осаду;

$[\text{AgCl}_3]^{2-}$  – комплексний іон;

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  – комплексна сіль;

$C_{\text{CrO}_4^{2-}}$  – концентрація іону;

[ ] – рівноважна концентрація (цей знак застосовується для написання рівноважних концентрацій іонів та молекул, що беруть участь у реакції);

$[\text{SO}_4]^{2-}$  – рівноважна концентрація іону;

K – константа рівноваги, наприклад, константа іонізації води  
 $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ;

$DP_{AgCl}$  – добуток розчинності солі або сполуки;

$S_{Zn(OH)_2}$  – розчинність солі або сполуки.

Результати лабораторних робіт слід заносити до табл. 1.1, яку необхідно оформлювати наступним чином

Таблиця 1.1

### Результати експерименту

Номер досліджу №	Іон, який визначають, чи речовина	Реагент	Результати, що спостерігають	Висновки та рівняння
1	2	3	4	5
1	$Ag^+$ $AgCl\downarrow$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$	$HCl$ $NH_3$ $HNO_3$	$P_6.$ $P_6. \rightarrow F$ $F \rightarrow P_6.$	$Ag^+ + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + H^+$ $AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$ $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$

Як приклад, у таблиці наведено запис результатів досліджу «Осадження аргентум хлориду та вивчення його властивостей».

У графі 2 слід вказати формулу частинки, що переважає в умовах досліджу, в графі 3 – формулу реактиву та його молярну концентрацію (якщо вона відома). Для скороченого запису результатів спостережень в графі 4 слід використовувати такі позначення: P – осад, pP – частина осаду, F – розчин чи центрифугат (фільтрат), pF – частина розчину чи центрифугату,  $\uparrow$  – виділення газів,  $P \rightarrow F$  – розчинення осаду. Колір осадів чи розчинів позначати скорочено у вигляді підстрокових індексів. У графі 5 слід записувати рівняння реакцій.

Лабораторні роботи з вивчення аналітичних реакцій катіонів чергуються з виконанням контрольних задач із визначення конкретних груп катіонів у розчині, що аналізують.

Результати лабораторних робіт з систематичного аналізу суміші катіонів слід заносити до таблиці, яку необхідно оформлювати у вигляді нижченаведеної табл. 1.2.

Таблиця 1.2

## Аналіз розчину на присутність катіонів I аналітичної групи

№ операції	Речовина	Реагент	Результат спостережень	Рівняння реакції	Висновок	Склад	
						осаду	фільтрату
1	pF	2н. HCl	P <sub>б.</sub>	$\text{Ag}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{H}^+$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow + 2\text{H}^+$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{H}^+$	У розчині присутні катіони I групи	AgCl PbCl <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–
2	P <sub>1</sub>	дист. H <sub>2</sub> O	P <sub>б.</sub>	–	–	AgCl PbCl <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–
3	P <sub>2</sub>	дист. H <sub>2</sub> O гаряча	pP → F	–	–	AgCl Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>
4	F <sub>3</sub>	KI	P <sub>ж.</sub>	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{KI} \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow + 2\text{K}^+$	є Pb <sup>2+</sup> -катіони	PbI <sub>2</sub>	–
5	P <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	P <sub>б.</sub> → P <sub>ч.</sub>	$\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl},$ $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{HgNH}_2]\text{Cl} + \text{Hg}\downarrow.$	є Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -катіони	Hg	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
6	pF <sub>5</sub>	KI	P <sub>ж.</sub>	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KI} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KCl} + \text{NH}_3$	є Ag <sup>+</sup> -катіони	AgI	–
7	pF <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	P <sub>б.</sub>	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	є Ag <sup>+</sup> -катіони	AgCl	–

Висновок: у розчині були присутні Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-катіони.

## Оформлення результатів лабораторних робіт з кількісного аналізу

Під час оформлення результатів лабораторних робіт з кількісного аналізу особливу увагу слід звернути на оформлення експериментальної частини. Під час проведення визначень титриметричними методами обов'язково слід записувати вихідні дані титрування (концентрації та об'єми вихідних розчинів, назву та кількість індикатору, умови проведення – нагрівання, певне значення рН розчину та ін.), результати проведених розрахунків і статистичної обробки результатів. Наприклад, під час встановлення молярної концентрації еквівалента натрій гідроксиду за приготуванням розчином щавлевої кислоти, оформлення результатів повинно мати наступний вигляд:

Вихідні дані:	Результати титрування:
$C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль/л	$V_1(\text{NaOH}) = 9,80$ мл
$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10,00$ мл	$V_2(\text{NaOH}) = 9,80$ мл
Індикатор: фенолфталеїн	$\underline{V_3(\text{NaOH})} = 9,90$ мл
	$\bar{V}(\text{NaOH}) = 9,83$ мл

Розрахунки:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{NaOH})} = \frac{0,1000 \cdot 10}{9,83} = 0,1017 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1017 \cdot 40}{1000} = 0,004068 \text{ г/мл}$$

### Запитання до теми 1

1. Яких правил роботи з сильнодіючими та отруйними речовинами слід дотримуватися в лабораторії?
2. Які досліди необхідно проводити у витяжній шафі?
3. Яким чином проводять розчинення речовин, що супроводжується сильним розігрівом (наприклад, сульфатної кислоти)?
4. Який посуд не слід використовувати для нагрівання розчинів на електроплиті? Чому?
5. Яку допомогу необхідно надати потерпілому у разі:  
а) поранення; б) отруєння бромом чи хлором; в) отруєння йодом; г) отруєння лугами, кислотами; д) опіків?

## Тема 2

### Розчини та теорія електролітичної дисоціації

Під час змішування двох і більше речовин можуть утворюватися або нові сполуки, як результат перебігу хімічної реакції, або суміші, що можна розділити на вихідні складові частини за допомогою простих фізичних або механічних методів. Такі суміші називають *дисперсними системами*, і вони можуть бути неоднорідними (гетерогенними) та однорідними (гомогенними).

**Розчин** – гомогенна суміш двох і більше компонентів, відносна кількість яких може безперервно змінюватись у різних межах.

З точки зору термодинаміки всі компоненти розчину рівноцінні, але на практиці використовують поняття «розчинник» і «розчинена речовина».

**Розчинник** – компонент, який знаходиться в надлишку або існує у тому ж агрегатному стані, що й утворений розчин. Інші компоненти розчину відносять до **розчинених речовин**.

Для позначення складу розчинів використовують різні величини. Найбільш розповсюдженими є масова частка, молярна частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, молярна концентрація.

За агрегатним станом розрізняють *газові, рідкі й тверді* розчини. Як відомо, гази завжди самодовільно змішуються і утворюють гомогенні системи. Прикладом газового розчину є повітря. До твердих розчинів відноситься велика кількість металевих сплавів, наприклад сплав золота і срібла. Вивченням твердих розчинів займається *кристалохімія*.

Утворення рідких розчинів звичайно супроводжується процесом сольватації. Під *сольватацією* розуміють сукупність енергетичних і структурних змін, які відбуваються у розчині. В результаті міжмолекулярних та іон-молекулярних взаємодій у розчині виникають сполуки – *сольвати*, які являють собою частки розчиненої речовини, що оточені певним числом молекул розчинника (*сольватною оболонкою*). Сольватація дуже сильно проявляється у водних розчинах і особливо у розчинах електролітів. У цьому випадку її називають *гідратацією*. Вона є причиною утворення аквакомплексів і кристалогідратів.



Розчинені речовини можна класифікувати за їх вихідним агрегатним станом: газу, рідини, тверді сполуки, а також за властивостями, які вони виявляють у розчинах: електроліти і неелектроліти.

**Електроліти** – речовини, які у розчині або розплаві самодовільно частково або повністю розпадаються на іони – заряджені частинки, які здатні до самостійного існування.

**Електролітична дисоціація** – процес розпаду полярної речовини у розчині або розплаві на іони.

Оскільки електролітична дисоціація – процес оборотний, то в розчинах електролітів є як іони, так і молекули. Тому розчини електролітів характеризуються *ступенем дисоціації*. За ступенем дисоціації електроліти поділяють на *сильні, слабкі та середньої сили*.

## Лабораторна робота № 1

### Порівняння хімічної активності кислот.

#### Зміщення рівноваги дисоціації слабких електролітів

**Обладнання та хімічний посуд.** Лабораторні штативи з пробірками (3 шт.), водяна баня, спиртівка, мікрошпателі, скляні палички.

**Реактиви та матеріали.** Мармур, гранульований цинк, натрій етанат  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (крист.), амоній хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (крист.). *Розчини:* хлоридна кислота  $\text{HCl}$  (2 н.), хлоридна кислота  $\text{HCl}$  (0,1 н.), етанова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2 н.), етанова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н.); розчин амоніаку (амоній гідроксид)  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н). *Індикатори:* розчини фенолфталеїну, метилового оранжевого.

Мета роботи – порівняти хімічну активність кислот; вивчити умови зміщення рівноваги дисоціації слабких електролітів.

#### Дослід 1. Взаємодія хлоридної та етанової кислот із мармуром

Послідовність проведення:

В одну пробірку вносять 3–4 краплі 2 н. розчину хлоридної кислоти, в іншу – стільки ж 2 н. розчину етанової (оцтової) кислоти. Поміщають в кожну пробірку приблизно однакові за розміром шматочки мармуру.

Оформлення результатів:

Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій.

Який газ виділяється?

В якій пробірці процес відбувається більш енергійно?

Від концентрації яких іонів залежить швидкість виділення газу?

У розчині якої кислоти концентрація цих іонів більша?

## **Дослід 2. Взаємодія хлоридної та етанової кислот із цинком**

Послідовність проведення:

В одну пробірку на третину її об'єму наливають 2 н. розчин хлоридної кислоти, в іншу – стільки ж 2 н. розчину етанової кислоти. У кожну пробірку поміщають приблизно однакові за розміром шматочки цинку. Який газ виділяється?

Оформлення результатів:

Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій.

В якому випадку газ виділяється більш енергійно?

## **Дослід 3. Вплив солі слабкої кислоти на дисоціацію цієї кислоти**

Послідовність проведення:

У дві пробірки вносять по 5–7 крапель 0,1 н. розчину етанової кислоти. У кожну пробірку вносять одну краплю метилового оранжевого. Одну пробірку з етановою кислотою залишають як еталонну, а в іншу поміщають декілька кристалів натрій етаноату ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) і перемішують скляною паличкою.

Оформлення результатів:

Під дією яких іонів метиловий оранжевий стає рожевим?

Порівняти колір добутого розчину з кольором розчину в контрольній пробірці.

На зміну концентрації яких іонів указує зміна кольору метилового оранжевого?

Написати рівняння дисоціації етанової кислоти і вираз її константи дисоціації.

Пояснити, як зміщується рівновага дисоціації кислоти, якщо додати натрій етаноат.

Як змінюється при цьому ступінь дисоціації етанової кислоти і концентрація іонів  $\text{H}^+$ ?

#### Дослід 4. Вплив солі слабкої основи на дисоціацію цієї основи

Послідовність проведення:

У дві пробірки вносять по 5–7 крапель 0,1 н. розчину амоніаку (аміаку). У кожену пробірку вносять одну краплю розчину фенолфталеїну. Одну пробірку з розчином амоніаку залишають як контрольну, а в іншу додають декілька кристалів амоній хлориду й перемішати розчин скляною паличкою.

Оформлення результатів:

Під впливом яких іонів фенолфталеїн стає червоним?

Порівняти колір добутого розчину з кольором розчину в контрольній пробірці.

Написати схему рівноваги в розчині амоніаку.

Як зміщується рівновага в цьому розчині після додавання амоній хлориду?

Чому інтенсивність забарвлення фенолфталеїну зменшується?

### Лабораторна робота № 2

#### Водневий показник

**Обладнання та хімічний посуд.** Лабораторний штатив із пробірками.

**Реактиви та матеріали.** *Індикатори:* розчини фенолфталеїну, метилового оранжевого, метилового червоного, лакмусу, бромтимолового синього, алізаринового жовтого, індигокарміну; універсальний індикаторний папір. *Розчини:* хлоридна кислота  $\text{HCl}$  (0,1 н.), етанова кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н.); розчин амоніаку (амоній гідроксид)  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н.), натрій гідроксид  $\text{NaOH}$  (2 н.); вода водопровідна і дистильована.

Мета роботи – ознайомитись з індикаторним методом визначення рН, відомими кислотно-основними індикаторами; визначити за допомогою цього методу рН досліджуваних розчинів.

**Водневий показник (рН)** – десятковий логарифм концентрації гідроген-катіонів, взятий з протилежним знаком.

## Дослід 1. Визначення концентрації іонів Гідрогену (рН) за допомогою індикаторів

У роботі використовують наступні індикатори: метиловий оранжевий, метиловий червоний, бромтимоловий синій, фенолфталеїн, алізариновий жовтий, індигокармін. Аналіз починають попереднім визначенням інтервалу рН досліджуваного розчину.

Послідовність проведення:

Наливають 1–2 мл досліджуваного розчину в пробірку та додають фенолфталеїн. Якщо розчин залишається безбарвним, то його значення рН < 8,2 (табл. 2.1). Тому для наступного аналізу слід користуватися індикаторами, інтервали переходу яких мають значення рН < 8,2.

В окремих порціях розчину послідовно спостерігають зміну забарвлення кожного з індикаторів, відповідно порівнюючи з наведеним у таблиці, і визначають величину рН розчину. Якщо досліджуваний розчин у пробі з фенолфталеїном забарвлюється на малиновий колір (тобто рН > 10), визначення проводять індикаторами, з інтервалом переходу більше, ніж 10.

Оформлення результатів:

Отримані результати оформити у вигляді табл. 2.1.

Таблиця 2.1

### Результати експерименту

№ п/п	Індикатори	Інтервал переходу при рН	Забарвлення індикаторів	Забарвлення досліджуваного розчину	Значення рН розчину
1	Метиловий оранжевий	3,1–4,4	червоне–жовте		
2	Метиловий червоний	4,4–6,2	червоне–жовте		
3	Бромтимоловий синій	6,0–7,6	жовте–синє		
4	Фенолфталеїн	8,2–10,0	безбарвне–червоне		
5	Алізариновий жовтий	10,1–12,0	жовте–бузкове		
6	Індигокармін	11,6–14,0	блакитне–жовте		

Обчислити відповідну концентрацію іонів Гідрогену й гідроксид-іонів.

## Дослід 2. Визначення рН розчинів універсальним індикатором

Послідовність проведення:

Визначають рН водопровідної і дистильованої води; 0,1 н. розчинів хлоридної і етанової кислот; натрій і амоній гідроксидів.

Для визначення рН у досліджуваній розчин додають 1–2 краплі універсального індикатору й порівнюють одержане забарвлення зі шкалою кольорів універсального індикатору.

Оформлення результатів:

Визначити рН цих розчинів. Обчислити відповідні концентрації іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ .

Отримані результати оформити у вигляді табл. 2.2.

Таблиця 2.2

### Результати експерименту

№ п/п	Досліджуваний розчин	Водневий показник рН	Концентрація гідроген-іонів, моль/л	Значення рОН

### Запитання та вправи до теми 2

1. Розрахуйте рН наступних розчинів, вважаючи, що  $\text{HCl}$  та  $\text{NaOH}$  дисоціюють повністю:

- 0,1 н.  $\text{HCl}$ ;
- 0,05 н.  $\text{HCl}$ ;
- 0,01 н.  $\text{NaOH}$ ;
- 0,2 н.  $\text{NaOH}$ ;
- 0,1 н.  $\text{HCN}$  (ступінь дисоціації 0,01%);
- 0,1 н. розчин амоніаку  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ступінь дисоціації 1%).

2. рН одного розчину дорівнює 2, а іншого 6. У літрі якого розчину концентрація іонів  $\text{H}^+$  більша і у скільки разів?

3. Розрахуйте концентрацію іонів  $\text{H}^+$  та рН у розчинах, якщо концентрація  $\text{OH}^-$  іонів (моль/л) дорівнює: а)  $10^{-8}$ ; б)  $10^{-11}$ ; в)  $10^{-2}$ ; г)  $4 \cdot 10^{-3}$ .

4. Яким буде ступінь дисоціації ( $\alpha$ ) етанової кислоти в 0,01 н. розчині, якщо його рН=5?

5. Чому дорівнює рН в 0,1 н. розчині  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , якщо ступінь дисоціації кислоти ( $\alpha$ ) дорівнює 0,01?

4. Розрахуйте молярну концентрацію одноосновної кислоти НА у розчині, якщо:

а) рН = 4,  $\alpha = 0,01$ ;

б) рН = 3,  $\alpha = 1\%$ ;

в) рН = 5,8,  $\alpha = 0,001$ .

7. Зазначте реакцію середовища (кисла, нейтральна, лужна) та знайдіть концентрацію іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  у розчинах, рН яких дорівнює:

а) 3; б) 9; в) 7; г) 1,6; д) 10,5.

8. Розрахуйте рН наступних розчинів:

а) 0,2 н.  $\text{HCl}$ ;

б) в 0,2 н.  $\text{HClO}$  (ступінь дисоціації 0,045%);

в) 0,3 н.  $\text{KOH}$ ;

г) якщо відомо, що в 10 мл розчину міститься 0,03 г  $\text{KOH}$ .

9. Визначте молярну концентрацію розчину хлоридної кислоти, рН якої дорівнює 1. Чому дорівнює концентрація гідроксильних іонів в цьому розчині?

10. Визначте скільки треба взяти натрій гідроксиду, щоб приготувати 0,5  $\text{дм}^3$  2 М розчину.

11. Яку масу динатрій сульфату необхідно взяти для приготування:

а) 350 г розчину з масовою часткою 5%;

б) 350 мл 0,1 М розчину;

в) 500 мл 0,2 н. розчину.

12. Визначте масову частку нітратної кислоти у розчині, якщо до 500 г її розчину з масовою часткою 32% додати 1 л води?

### Тема 3

## Рівновага в розчинах координаційних (комплексних) сполук

Термін «комплексні сполуки» запропонував В. О. Кістяківський у 1890 році, майже водночас з В. Оствальдом і А. Вернером. В. О. Кістяківський розглядав комплексні сполуки як продукти з'єднання двох солей, що мають спільні аніони й не розкладаються на прості іони навіть у розведених кислотах.

Координаційна (комплексна) сполука складається з *центрального атома, лігандів та зовнішньосферної частинки.*

**Комплекси** – складні групи, що утворились внаслідок координації біля якогось атома двох або більше інших іонів чи молекул.

За зарядом комплекси можуть бути трьох типів: катіонні, аніонні, нейтральні.

**Реакції комплексоутворення** – реакції, під час яких утворюються комплекси.

Комплекси можуть утворюватись не лише в розчинах, тобто в рідкій фазі, а й у газовій і твердій фазах, на поверхні твердого тіла тощо.

Якщо сполуки містять одну або декілька координаційних сфер (комплексів), то вони називаються *координаційними*. Реакції комплексоутворення є звичайними хімічними реакціями.

Утворення комплексів може здійснюватись за рахунок чи донорно-акцепторної, чи електростатичної взаємодії, чи у загальному випадку тою й іншою одночасно.

У хімічному аналізі комплексні сполуки застосовують для виявлення, розділення, маскуванню різних іонів.

## Лабораторна робота № 3

### Добування та властивості комплексних сполук

**Обладнання та хімічний посуд.** Лабораторні штативи із пробірками, скляні палички, водяна баня

**Реактиви та матеріали.** *Розчини:* купрум(II) сульфат  $\text{CuSO}_4$  (1 н.), барій хлорид  $\text{BaCl}_2$ , 25% розчин амоніаку  $\text{NH}_4\text{OH}$ , калій гексаціаноферат(II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , гранульоване олово.

Мета роботи – ознайомитись з методами одержання та властивостями комплексних сполук.

#### Дослід 1. Добування комплексної сполуки тетраамінкупрум(II) сульфату

Послідовність проведення:

У дві пробірки вносять по 10 крапель 1 н. розчину купрум(II) сульфату і додають в одну з них 2 краплі барій хлориду. На присутність якого іону вказує утворений осад? В іншу пробірку вносять шматочок гранульованого олова й спостерігають виділення на його поверхні червонуватого нальоту міді.

Добувають комплексну сполук Купруму, для чого вносять в пробірку 15–16 крапель розчину купрум(II) сульфату і додають по краплях 25% розчин амоніаку (аміаку). Спостерігають розчинення утвореного спочатку осаду дикупрум(II) дигідроксид сульфату і зміну кольору розчину після утворення комплексу тетраамінкупрум(II) сульфату.

Добутий розчин розливають у дві пробірки й проводять реакції, аналогічні здійсненим перетворенням з розчином купрум (II) сульфату (мідного купоросу).

Чи випадає осад при додаванні барій хлориду? Чи виділяється мідь на гранулі олова?

Оформлення результатів:

Написати рівняння всіх проведених реакцій.

Написати координаційну формулу комплексної сполуки і рівняння її електролітичної дисоціації.

Відповісти на поставлені питання.



## Дослід 2. Комплексні сполуки в реакціях обміну

Послідовність проведення:

У пробірку до 4–5 крапель розчину купрум(II) сульфату додають такий самий об'єм розчину комплексної солі  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

Оформлення результатів:

Відмити колір осаду утвореного купрум(II) гексацианоферату(II).

Написати молекулярне та іонне рівняння реакції.

### Запитання та вправи до теми 3

1. Дайте визначення понять і наведіть приклади: координаційного числа, донорного атома, дентатності ліганду, внутрішньої координаційної сфери, зовнішньої координаційної сфери, комплексу, координаційної сполуки.

2. Визначте ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в наступних комплексних сполуках та назвіть їх:

- а)  $K[AuBr_4]$ ;
- б)  $K_2[Cd(CN)_4]$ ;
- в)  $K[PtNH_3Cl_5]$ ;
- г)  $H[Co(H_2O)_2(CN)_4]$ .

3. Напишіть рівняння дисоціації у розчині комплексних іонів наступних сполук та вирази констант нестійкості комплексних іонів:

- а)  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;
- б)  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;
- в)  $Na_2[MoF_6]$ ;
- г)  $K_2[Zr(OH)_4]$ .

4. В якій сполуці заряд іона-комплексоутворювача найменший?

- а)  $K[Cr(SO_4)_2]$ ;
- б)  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;
- в)  $[Pt(NH_3)_2]Cl_4$ ;
- г)  $H[AuCl_4]$ .

## Тема 4

### Якісний хімічний аналіз катіонів та аніонів

Якісний хімічний аналіз – це перший розділ аналітичної хімії.

Завдання якісного аналізу – визначення «якості» речовини, виявлення та ідентифікація структурних елементів (атомів, атомних частинок, молекул, молекулярних частинок, функціональних груп тощо), які входять до складу хімічної сполуки, що досліджують.

Досліджуючи якусь нову сполуку, насамперед, визначають, з яких елементів (або іонів) вона складається, а потім визначають кількісні співвідношення, в яких ці елементи (або іони) знаходяться. Таким чином, якісний аналіз, як правило, робиться перед кількісним аналізом.

У загальному випадку хімічний аналіз складається з наступних етапів:

- 1.) переведення досліджуваної речовини у розчин;
- 2.) відокремлення елементів, що визначають від інших, та їх концентрування;
- 3.) якісні виявлення і кількісне визначення.

Для відокремлення, концентрування і визначення елементів застосовують хімічні реакції різних типів (осадження, комплексоутворення, окисно-відновні тощо).

Серед фізичних, фізико-хімічних та хімічних методів аналізу останні вважаються класичними, добре перевірені і складають основу курсу аналітичної хімії. Першим етапом визначення складу речовин є проведення хімічної реакції. Кінцевий етап визначення полягає в спостереженні зовнішнього ефекту хімічної реакції (якісний аналіз).

**Аналітичні реакції** – хімічні процеси, які використовують у процесі аналізу.

**Реактиви (реагенти)** – речовини, що визивають хімічні перетворення.

В якісному аналізі мають справу, як правило, з водними розчинами електролітів, тобто солей, основ та кислот, які дисоціюють на іони. Можна стверджувати, що кожен іон має властивості, які він зберігає незалежно від присутності у розчині інших іонів. Таким чином, реакції, що перебігають у розчинах між електролітами, – це реакції іонів. Тому за допомогою аналітичних реакцій виявляють не хімічні сполуки, а утворені ними катіони та аніони.

Найбільш розповсюдженими є приблизно 25 катіонів і стільки ж аніонів. Тільки середніх солей вони утворюють більше 600. Але для

виявлення будь-якої з них, як правило, достатнім є знання реакцій тільки п'ятдесяти найважливіших іонів.

Якісне виявлення іонів у розчині можна виконувати *дробним* (кожний іон виявляють характерними реакціями в присутності інших іонів) або *систематичним* (складну суміш іонів розділяють на окремі групи, в межах яких виявляють окремі іони) методами аналізу.

У зв'язку з застосуванням різних групових реагентів сформувались різні *аналітичні класифікації катіонів за групами* або різні хімічні методи якісного аналізу катіонів: сірководневий (сульфідний), амоніачно-фосфатний, кислотно-основний, карбонатний, біфталатний, сульфідно-основний, тіоацетамідний. Найбільш поширеними є три аналітичні класифікації катіонів за групами: сірководнева (сульфідна), амоніачно-фосфатна, кислотно-основна.

Аналітична класифікація катіонів за групами базується на хімічних властивостях катіонів і тісно пов'язана з їх електронною будовою та положенням відповідних елементів у періодичній системі. Будь-яка класифікація катіонів за групами базується на їх подібності або відмінності по відношенню до дії певних аналітичних реагентів і властивостях продуктів аналітичних реакцій (розчинність у воді, у кислотах та лугах, у розчинах деяких реагентів, здатність до комплексоутворення, окисно-відновні властивості).

Застосування групових реагентів на практиці дозволяє підрозділити багато катіонів на аналітичні групи. Однак, не існує така аналітична класифікація катіонів, яка охоплювала би усі відомі катіони чи катіони усіх металів.

Для зручності проведення аналізу катіони поділяють на окремі аналітичні групи.

**Аналітична група** – це група катіонів, яка з певним реактивом (за певних умов) дає подібні аналітичні реакції.

**Кислотно-лужна класифікація катіонів за групами** базується на використанні в якості групових реагентів водних розчинів кислот та основ – хлоридної кислоти  $\text{HCl}$ , сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , натрій гідроксиду  $\text{NaOH}$  чи калій гідроксиду  $\text{KOH}$  (у присутності гідроген пероксиду  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) й амоніаку  $\text{NH}_3$ .

Ця класифікація менш досконала, ніж сірководнева, і розроблена менш детально, однак під час її використання не потрібно одержувати та застосовувати токсичний сірководень.

За кислотно-основною класифікацією катіони розподіляють на шість аналітичних груп (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

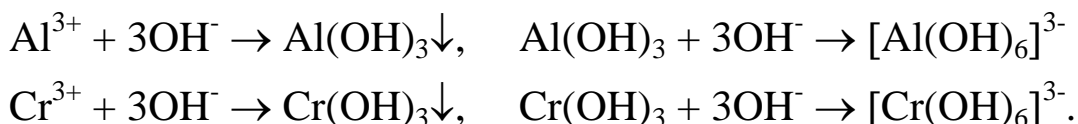
**Кислотно-основна класифікація катіонів**

Група	Катіони	Груповий реагент	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	2 н. розчин $\text{HCl}$	Осад $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Хлориди не розчиняються у воді
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	2 н. розчин $\text{H}_2\text{SO}_4$	Осад $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$	Сульфати не розчиняються (або погано розчиняються) у воді та кислотах
III	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn(IV)}$ , $\text{As(III)}$ , $\text{As(V)}$	Надлишок 4 н. розчину $\text{NaOH}$ або $\text{KOH}$	Розчин $\text{ZnO}_2^{2-}$ , $\text{AlO}_2^-$ , $\text{CrO}_2^-$ , $\text{SnO}_2^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$	Гідроксиди розчиняються у надлишку їдких лугів
IV	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb(III)}$ , $\text{Sb(V)}$	Надлишок 25% розчину $\text{NH}_3$	Осад $\text{Mg(OH)}_2$ , $\text{Mn(OH)}_2$ , $\text{Bi(OH)}_3$ , $\text{Fe(OH)}_2$ , $\text{Fe(OH)}_3$ , $\text{Sb(OH)}_3$ , $\text{HSb(OH)}_6$	Гідроксиди не розчиняються у надлишку їдких лугів
V	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	Надлишок 25% розчину $\text{NH}_3$	Розчин $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Hg(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Cd(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Co(NH}_3)_4^{2+}$ , $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}$	Гідроксиди розчиняються у надлишку розчину амоніаку з утворенням амоніакатів
VI	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	немає	-	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді

До *першої аналітичної групи* відносять аргентум(I)-, меркурій(I)-, плюмбум(II)-катиони ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Груповим реагентом на катиони першої аналітичної групи є водний розчин хлоридної кислоти. Груповий реагент осаджує з водних розчинів катиони першої аналітичної групи у вигляді осадів малорозчинних у воді хлоридів.

До *другої аналітичної групи* відносять кальцій(II)-, стронцій(II)-, барій(II)-катиони ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Груповий реагентом на катиони другої аналітичної групи є водний розчин сульфатної кислоти. Під час дії групового реагенту катиони другої аналітичної групи осаджуються у вигляді малорозчинних у воді сульфатів. Кальцій сульфат, стронцій сульфат і барій сульфат практично нерозчинні у розбавлених кислотах і лугах. Барій сульфат розчиняється у концентрованій сульфатній кислоті з утворенням кислої солі барій гідрогенсульфату  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ . Кальцій сульфат розчиняється у водному розчині амоній сульфату  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  з утворенням комплексної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ .

До *третьої аналітичної групи* відносять катиони  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{IV})$ ,  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{As}(\text{V})$ . Груповим реагентом є водний розчин натрій гідроксиду  $\text{NaOH}$  (або калій гідроксиду  $\text{KOH}$ ) у присутності перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Під час дії групового реагенту катиони третьої аналітичної групи осаджуються з водного розчину у вигляді амфотерних гідроксидів, які розчиняються у надлишку лугу з утворенням гідросокомплексів, наприклад:



Осади гідроксидів катіонів третьої аналітичної групи не розчиняються у водному амоніаку, за винятком цинк(II) гідроксиду, який розчиняється у водному розчині амоніаку з утворенням амоніачного комплексу  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

До *четвертої аналітичної групи* відносять катиони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sb}(\text{V})$ . Груповим реагентом є водний розчин лугу або 25% водний розчин амоніаку. Під час дії групового реагенту катиони четвертої аналітичної групи осаджуються з водного розчину у вигляді гідроксидів. Гідроксиди катіонів четвертої аналітичної групи не розчиняються у надлишку групового реагенту на відміну від катіонів третьої аналітичної групи.

До *п'ятої аналітичної групи* відносять катиони  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Груповим реагентом є 25% водний розчин амоніаку. Під

час дії групового реагенту на водні розчини, що містять катіони п'ятої аналітичної групи, спочатку виділяються осаді різного складу, які потім розчиняються у надлишку групового реагенту (осаді сполук кобальту і меркурію розчиняються в надлишку водного розчину амоніаку тільки за присутності амоній-катіонів).

До шостої аналітичної групи відносять катіони  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ . Груповий реагент відсутній. Катіони цієї групи не осаджуються ні мінеральними кислотами, ні лугами.

## Лабораторна робота № 4

### Вивчення властивостей катіонів I–V аналітичних груп

**Обладнання і хімічний посуд.** Платиновий (або ніхромовий) дріт, порцелянова чашка, скляні палички, штативи із пробірками.

**Реактиви і матеріали.** Розчини: 2 н. хлоридна кислота  $HCl$ , 2 н. сульфатна кислота  $H_2SO_4$ , 4 н. натрій гідроксид  $NaOH$  (або калій гідроксид  $KOH$ ), 25% розчин амоніаку  $NH_3 \cdot H_2O$ , аргентум нітрат  $AgNO_3$ , плюмбум етаноат  $(CH_3COO)_2Pb$ , барій хлорид  $BaCl_2$ , кальцій хлорид  $CaCl_2$ , стронцій нітрат  $Sr(NO_3)_2$ , алюміній нітрат  $Al(NO_3)_3$ , цинк хлорид  $ZnCl_2$ , хром(III) хлорид  $CrCl_3$ , ферум(II) сульфат  $FeSO_4$ , ферум(III) хлорид  $FeCl_3$ , магній хлорид  $MgCl_2$ , манган(II) нітрат  $Mn(NO_3)_2$ , купрум(II) сульфат  $CuSO_4$ , кадмій(II) нітрат  $Cd(NO_3)_2$ , нікол сульфат  $NiSO_4$ , кобальт(II) нітрат  $Co(NO_3)_2$

Мета роботи – оволодіти навиками напівмікроаналізу, виробити вміння аналізувати і систематизувати одержані результати, ознайомитись із загальноаналітичними реакціями катіонів першої – п'ятої аналітичних груп.

### Дослід 1. Взаємодія катіонів першої аналітичної групи з груповим реактивом

Послідовність проведення:

У три пробірки наливають по 1 мл розчинів солей аргентуму, плюмбуму та меркурію(I) і додають по 1 мл розведеної хлоридної кислоти (2 н.). Осаді, що утворились, відстоюють 1...2 хв, поділяють кожен на дві пробірки і перевіряють на розчинність у гарячій воді та розчині амоніаку. У пробірку з прозорим амоніачним розчином аргентуму додають 2 н. розчин  $HNO_3$ . У присутності катіонів  $Ag^+$  випадає білий осад аргентум хлориду.

## **Дослід 2. Взаємодія катіонів другої аналітичної групи з груповим реактивом**

Послідовність проведення:

У три пробірки наливають по 1 мл розчинів солей барію(II), стронцію(II) та кальцію(II) і додають по 1 мл розчину сульфатної кислоти (2 н.). Випадіння білого осаду свідчить про наявність у розчині катіонів другої аналітичної групи. Досліджують осад на розчинність у розведених кислотах і концентрованій сульфатній кислоті.

## **Дослід 3. Взаємодія катіонів третьої аналітичної групи з груповим реактивом**

Послідовність проведення:

У три пробірки наливають по 1 мл розчинів солей цинку(II), алюмінію(III), хрому(III) і додають краплями розчин натрій гідроксиду. Досліджують осад на розчинність у надлишку розчину натрій гідроксиду та розчині хлоридної кислоти.

## **Дослід 4. Взаємодія катіонів четвертої аналітичної групи з груповим реактивом**

Послідовність проведення:

У чотири пробірки наливають по 1 мл розчинів солей феруму(II), феруму(III), магнію(II), мангану(II) і доливають по 1 мл 25% розчину амоніаку або натрій гідроксиду. Відмічають колір одержаних осадів і перевіряють осад на розчинність в амоніаку та лузі.

## **Дослід 5. Взаємодія катіонів п'ятої аналітичної групи з груповим реактивом**

Послідовність проведення:

У п'ять пробірок наливають по 0,25...0,5 мл розчинів солей купруму(II), кадмію(II), нікелю(II), кобальту(II) і доливають по 0,25...0,5 мл розчину натрій гідроксиду, перемішують скляною паличкою. Звертають увагу на характер і колір осадів, досліджують осад на розчинність у хлоридній кислоті й амоніаку.

Оформлення результатів:

Вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій заносять до табл. 4.2.

## Результати експериментів

№ досліджу	Іон, який визначають або речовина	Реагент	Результати спостережень	Висновки та рівняння

Відповіді на запитання:

Які катіони належать до першої аналітичної групи? Дайте характеристику катіонів цієї групи.

Які катіони належать до другої аналітичної групи? Опишіть дію сульфатної кислоти на катіони цієї групи.

Які катіони належать до третьої аналітичної групи? Яка речовина є груповим реагентом на катіони цієї групи? Що таке амфотерність?

Які катіони належать до четвертої аналітичної групи? Дайте групову характеристику.

Які катіони належать до п'ятої аналітичної групи? Що об'єднує ці катіони в одну групу?

## Лабораторна робота № 5

## Якісні реакції на катіони першої та другої аналітичних груп

**Обладнання і хімічний посуд.** Платиновий (або ніхромовий) дріт, порцелянова чашка, скляні палички, штативи із пробірками.

**Реактиви і матеріали.** Розчини: 4 н. натрій гідроксид NaOH, аргентум нітрат AgNO<sub>3</sub>, плюмбум етаноат (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb, барій хлорид BaCl<sub>2</sub>, кальцій хлорид CaCl<sub>2</sub>, стронцій нітрат Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, калій йодид KI, натрій бромід NaBr, дикалій хромат K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, дикалій дихромат K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, динарій сульфід Na<sub>2</sub>S.

Мета роботи – оволодіти навиками напівмікроаналізу, виробити вміння аналізувати і систематизувати одержані результати, ознайомитись із загальноаналітичними і специфічними реакціями катіонів першої та другої аналітичних груп.

## Дослід 1. Якісні реакції на катіони першої аналітичної групи

## 1.) Взаємодія з натрій гідроксидом

Послідовність проведення:

У дві пробірки наливають по 1 мл розчинів солей аргентуму та плюмбуму і додають краплинами розчин натрій гідроксиду.



Спостерігають випадіння білих осадів відповідних гідроксидів. Аргентум гідроксид швидко розкладається з утворенням бурого осаду аргентум оксиду, а плюмбум гідроксид розчиняється з утворенням комплексної сполуки.

*2.) Взаємодія з дикалій хроматом і дикалій дихроматом*

Послідовність проведення:

У дві пробірки наливають по 1 мл розчинів солей аргентуму та плюмбуму і додають по 1 мл розчину дикалій хромату. Спостерігають випадіння червоного осаду аргентум хромату та жовтого осаду плюмбум хромату. Аналогічно проводять дослід з дикалій дихроматом.

*3.) Взаємодія з калій йодидом і натрій бромідом*

Послідовність проведення:

У дві пробірки наливають по 1 мл розчину солі аргентуму, додають по 1 мл розчинів калій йодиду та натрій броміду. Спостерігають випадіння блідо-жовтих осадів. Аналогічно проводять реакцію з розчином солі плюмбуму.

## **Дослід 2. Виявлення катіонів I–II групи за забарвленням полум'я**

Послідовність проведення:

Платинову дротинку змочують розчином барій хлориду і вносять у безбарвне полум'я. Спостерігають за зміною кольору полум'я. Дротинку промивають дистильованою водою і проводять аналогічні дослідження з розчинами солей кальцію та стронцію.

## **Дослід 3. Якісні реакції на барій(II)-катіони**

*1.) Взаємодія з натрій сульфатом*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі барію(II) додають 1 мл розчину динатрій сульфату. Спостерігають утворення білого дрібнокристалічного осаду барій сульфату. Досліджують осад на розчинність у розведених кислотах і концентрованій сульфатній кислоті.

*2.) Взаємодія з дикалій дихроматом(VI)*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі барію(II) додають 1 мл розчину дикалій дихромату(VI), перемішують і додають 2 н. розчин натрій ацетату доти, доки оранжевий колір розчину (над осадом) не зміниться на

жовтий. У присутності барій(2+)-іонів випадає жовтий осад, нерозчинний у етановій кислоті.

#### **Дослід 4. Якісні реакції на стронцій(II)-катіони**

##### *1.) Взаємодія з гіпсовою водою*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі стронцію(II) додають близько 1 мл гіпсової води, нагрівають на водяній бані і спостерігають утворення осаду. Під час проведення досліду обов'язково слід дотримуватись наступних умов: а) реакцію з гіпсовою водою проводять лише за відсутності барій-катіонів; б) нагрівання прискорює випадіння осаду; в) осад  $\text{SrSO}_4$  з'являється не відразу, тому суміш повинна постояти 10...15 хв.

##### *2.) Взаємодія з амоній оксалатом*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі стронцію(II) додають близько 1 мл розчину амоній оксалату. Спостерігають випадіння білого кристалічного осаду.

#### **Дослід 5. Якісні реакції на кальцій(II)-катіони**

##### *1.) Взаємодія з натрій сульфатом*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі кальцію(II) додають 1 мл розчину динатрій сульфату. Спостерігають утворення білого осаду кальцій сульфату. Досліджують осад на розчинність у розведених кислотах та концентрованій сульфатній кислоті.

##### *2.) Взаємодія з амоній оксалатом*

Послідовність проведення:

До 1 мл розчину солі кальцію(II) додають близько 1 мл розчину амоній оксалату. Спостерігають випадіння білого дрібнокристалічного осаду. Досліджують осад на розчинність в ацетатній та мінеральних кислотах.

Оформлення результатів:

Вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій заносять до табл. 4.3.

## Результати експериментів

№ досліджу	Іон, який визначають або речовина	Реагент	Результати спостережень	Висновки та рівняння

Відповісти на запитання:

Укажіть найважливіші малорозчинні у воді солі аргентуму. Опишіть реакції, характерні для аргентум-катіонів.

Перелічіть найважливіші малорозчинні сполуки плюмбуму(II). Опишіть способи їх добування і розчинення.

Опишіть реакції, характерні для меркурій(I)-катіонів.

Укажіть найважливіші важкорозчинні у воді солі катіонів II групи і способи їх розчинення.

## Лабораторна робота № 6

## Аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи

**Обладнання і хімічний посуд.** Центрифуга, штатив із пробірками, скляні палички.

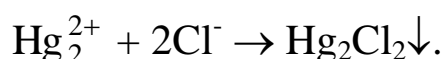
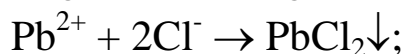
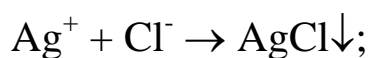
**Реактиви і матеріали.** *Розчини:* 2 н. хлоридна кислота HCl, калій йодид KI, амоніак NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, нітратна кислота HNO<sub>3</sub>, дистильована вода H<sub>2</sub>O.

Мета роботи – ознайомитись з систематичним ходом аналізу, визначити якісний склад суміші катіонів першої аналітичної групи

Немає жодного реактиву, яким би можна було виявити той чи інший катіон першої аналітичної групи в присутності інших катіонів. Тому для аналізу катіонів першої аналітичної групи необхідно поступово виділити кожний катіон із суміші, а потім його виявляти.

Послідовність проведення:

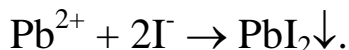
1. У пробірку вміщують частину досліджуваного розчину (приблизно 2 мл) і додають 2 н. розчин хлоридної кислоти:



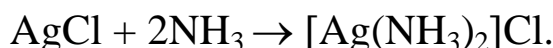
Утворений осад хлоридів центрифугують і промивають холодною водою. Центрифугат і промивні води не використовують.

2. Промитий осад обробляють гарячою водою: плюмбум(II) хлорид переходить у розчин, а аргентум хлорид і димеркурій(I) дихлорид залишаються в осаді.

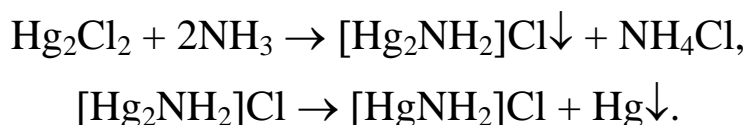
3. У центрифугаті відкривають катіон  $Pb^{2+}$ . Краще це зробити за допомогою калій йодиду. За наявності іону  $Pb^{2+}$  утворюється жовтий осад  $PbI_2$ :



4. В осаді виявляють катіони  $Ag^+$  та  $Hg_2^{2+}$ . Для цього до осаду додають краплями розчин амоніаку. Аргентум хлорид під дією амоніаку переходить у розчин у вигляді комплексного амоніакату  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ :

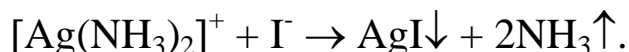


Якщо присутні катіони  $Hg_2^{2+}$ , осад почорніє внаслідок виділення металічної ртуті:

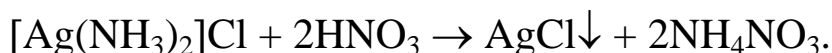


Осад, який містить комплексну сіль  $[HgNH_2]Cl$  і металічну ртуть відокремлюють.

5. Центрифугат ділять на дві частини, до однієї з них додають калій йодид, до іншої – нітратну кислоту. За наявності іонів  $Ag^+$  у першому випадку утворюється жовтий осад аргентум йодиду  $AgI$ :



У другому випадку утворюється білий осад аргентум хлориду  $AgCl$ :



Оформлення результатів:

Вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій заносять до табл. 4.4.

Таблиця 4.4

**Аналіз суміші катіонів першої аналітичної групи**

№ операції	Речовина	Реагент	Результат спостережень	Рівняння реакції	Висновок	Склад	
						осаду	фільтрату

За одержаними результатами зробити висновок про склад досліджуваного розчину.

Відповісти на запитання:

У чому полягає відмінність систематичного ходу аналізу від дробного?

Якими приладами та хімічним посудом слід користуватись під час проведення систематичного ходу аналізу?

Які типи реакцій використовують під час проведення систематичного ходу аналізу?

Яким чином можна відділити осад від розчину?

За допомогою якого реактиву можна осадити катіони першої аналітичної групи?

Яким чином можна з суміші осадів аргентум, плюмбум та меркурій(І) хлоридів відділити та перевести у розчин плюмбум(ІІ)-катіони?

Чи можна за допомогою розчину амоніаку розділити аргентум хлорид і меркурій хлорид? До якого типу відносяться реакції, які при цьому перебігають. Назвіть сполуки, що утворюються.

За допомогою якого реагенту проводять відкриття плюмбум(ІІ)-катіонів у розчині?

Які реагенти можуть бути використані для виявлення аргентум-катіонів у розчині?

Яким чином можна підтвердити наявність меркурій(І)-катіонів у розчині?

#### Запитання та вправи до теми 4

1. Що є основною задачею якісного аналізу?
2. Назвіть етапи хімічного аналізу.
3. Дайте визначення наступним поняттям: аналітична реакція, реагент.
4. Які вимоги висувають до реакцій, що застосовують для виявлення іонів?
5. Які існують способи виконання аналітичних реакцій?
6. Яких умов слід дотримуватись під час проведення аналітичних реакцій?
7. Що таке чутливість реакції?
8. Якими величинами можна кількісно охарактеризувати чутливість реакції?
9. Які фактори впливають на чутливість реакції?
10. Що таке специфічні та селективні реакції?
11. Назвіть методи якісного аналізу.
12. У чому полягає сутність дробного аналізу?
13. Які типи реакцій застосовуються під час проведення систематичного ходу аналізу?
14. Що таке аналітична група катіонів?
15. Які існують класифікації катіонів за групами?

## Тема 5

### Титриметричний аналіз

Титриметричний, або об'ємний, метод аналізу – це метод аналізу, в якому вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, витрачений на взаємодію з іоном, який визначають, і за рівнянням реакції обчислюють кількість речовини. В об'ємному аналізі виготовлення робочих розчинів і точне вимірювання об'єму розчинів має основне значення.

**Робочий розчин (титрований розчин)** – розчин реактиву відомої концентрації.

**Титрування** – це процес додавання робочого розчину до розчину речовини, яку визначають.

Титрують до досягнення *точки еквівалентності* (ТЕ).

**Точка еквівалентності** – момент, коли кількість реактиву, яка є в об'ємі робочого розчину, стане еквівалентною кількості речовини, яку визначають.

Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів.

У хімічних методах *індикаторами* називають речовини, що мають здатність змінювати свій колір після введення робочого розчину в еквівалентній кількості.

Практично неможливо підібрати індикатор, який показував би кінець титрування в точці еквівалентності.

**Кінцева точка титрування (КТТ)** – момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення.

Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності. Чим більше ці точки різняться між собою, тим більшою є помилка титрування. Необхідно підбирати такий індикатор й умови титрування, щоб кінцева точка титрування була якнайближчою до точки еквівалентності.

Об'ємний аналіз порівняно з гравіметричним є більш універсальним; великою перевагою цього методу є використання

різноманітних типів хімічних реакцій. Об'ємно-аналітичні визначення займають мало часу. Завдяки швидкості й універсальності ці методи широко застосовуються.

Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення, методи об'ємного аналізу поділяють на:

- 1) метод нейтралізації, або методи кислотно-основного титрування (ацидиметрія, алкаліметрія);
- 2) редоксиметрія, або методи окисно-відновного титрування (перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, хроматометрія та ін.);
- 3) методи осадження та комплексоутворення.

**До методу нейтралізації** належать усі об'ємні визначення, в основі яких лежить реакція нейтралізації:



Реакції кислотно-основної взаємодії характеризуються високою швидкістю, перебігають суворо стехіометрично.

Можливі такі типи кислотно-основної взаємодії:

- 1) між сильною кислотою та сильною основою;
- 2) між сильною кислотою та слабкою основою;
- 3) між слабкою кислотою та сильною основою;
- 4) між слабкою кислотою та слабкою основою.

**Основні робочі розчини методу нейтралізації** – розчини сильних кислот (хлоридної, сульфатної, нітратної) концентрації від 0,05 до 1,0 моль/л та розчини лугів (гідроксидів натрію і калію) тієї ж концентрації.

Розчини кислот є стійкими, тому можуть зберігатися без змін протягом тривалого часу. Розчини лугів теж стійки, але їх рекомендовано зберігати у парафінованому або фторопластовому посуді, щоб запобігти взаємодії зі склом. Необхідно також враховувати, що розчини лугів поглинають  $\text{CO}_2$  з повітря.

Робочі розчини даних кислот і лугів виготовляють приблизної концентрації, а потім установлюють точну концентрацію цих розчинів за допомогою вихідних речовин.

Для встановлення концентрації розчинів сильних кислот найчастіше використовують натрію декагідрат тетраборат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (буру) або натрію карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (соду), а для встановлення нормальності розчинів лугів – хлоридну, оксалатну кислоти або інші речовини.



Для виявлення точки еквівалентності в титриметричному аналізі застосовують індикатори. У методі кислотно-основного титрування найширшого розповсюдження отримали кольорові індикатори, забарвлення яких залежить від рН розчину. Індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна.

**Інтервал переходу індикатору** – інтервал кислотності розчину, у межах якого відбувається помітна оком людини зміна забарвлення індикатору.

Кислотно-основні індикатори змінюють своє забарвлення в області інтервалу переходу незалежно від того, досягнута або не досягнута точка еквівалентності (табл. 5.1)

Таблиця 5.1

**Найважливіші індикатори, їх області переходу та показники титрування**

Назва індикатору	Область переходу рН	Показник титрування рТ	Забарвлення недисоційованих молекул	Забарвлення аніонів
Метилловий оранжевий	3,1–4,4	4,0	червоне	жовте
Метилловий червоний	4,4–6,2	5,5	червоне	жовте
Лакмус	5,0–8,0	7,0	червоне	синє
Фенолфталеїн	8,0–10,0	9,0	безкольорове	червоне

Методами кислотно-основного титрування користуються у контролі виробництва хімічної та текстильної промисловості, у технології пластмас та волокон, у гідро- та електрометалургії та ін.

Методами кислотно-основного титрування визначають концентрацію сильних і слабких кислот, сильних і слабких основ, у тому числі багатьох солей, які розглядаються як заряджені кислоти та основи. Можливо визначення тих речовин, які не мають кислотно-основних властивостей, але вступають у взаємодію з кислотами й основами.

**Методи комплексоутворення** засновані на реакції

утворення комплексних сполук.

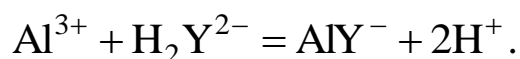
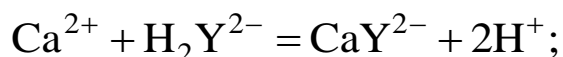
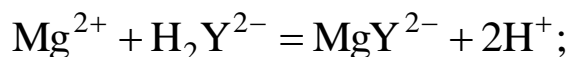
Здатність утворювати комплексні сполуки є однією з найважливіших властивостей металів та їх іонів.

Іони багатьох металів визначають *комплексометричним титруванням*. За допомогою буферного розчину фіксують рН розчину, додають індикатор, після чого відтитровують їх розчином комплексоутворюючого реагенту. Кінцеву точку титрування, зазвичай, встановлюють за різкою зміною забарвлення розчину.

**Комплексометрія** – титриметричний метод аналізу, заснований на застосуванні комплексонів (група поліамінополікарбонівих кислот та їх солей).

У наш час відома велика кількість різних комплексонів. Але під терміном «комплексометрія», зазвичай, мають на увазі реакції титрування солями етилендіамінтетраацетатної кислоти, найчастіше за все – розчином її двузаміщеної натрієвої солі  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (комплексон III), відомої під торговою назвою *трилон Б*. Титриметричний метод аналізу, заснований на використанні титрованого розчину трилону Б, називають *трилонометрією*.

Трилон Б утворює стійкі комплексні сполуки з великою кількістю катіонів. Реакції взаємодії різних катіонів з трилоном Б у розчині йдуть за рівняннями:



Найбільш цінною властивістю трилону Б є його здатність вступати у реакцію з катіонами лужноземельних металів, для яких комплексоутворення з іншими адентами не характерне. Взаємодія трилону Б з лужноземельними металами є основним методом їх кількісного визначення.

**Основним робочим розчином комплексометрії є розчин трилону Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).**

Концентрацію розчину трилону Б встановлюють за розчином солі цинку, отриманому розчиненням точної наважки металічного цинку в хлоридній кислоті. Для титрування використовують розчини трилону Б концентрації 0,01...0,05 моль/л, іноді – 0,1 моль/л.

Для фіксування точки еквівалентності використовують кислотно-основні індикатори та *металіндикатори*.

**Металіндикатори** – речовини, які утворюють з катіонами металів інтенсивно забарвлені сполуки.

Наприклад, кальцій- та магній-катіони дають з такими індикаторами внутрішньокмплексні сполуки червоного кольору. Ці сполуки, однак, менш міцні, ніж комплекси тих же катіонів з трилоном Б. Під час титрування аналізованого розчину трилоном Б, іони металу переходять від індикатора до комплексону, виділяється вільний індикатор, який має синє забарвлення, тобто, у ТЕ червоне забарвлення розчину змінюється синім. Таким чином, процес титрування іона металу розчином трилону Б складається з двох послідовних стадій: 1) титрування вільного іона металу розчином трилону Б та 2) руйнування комплексу метал – індикатор і утворення більш стійкого комплексу метал – трилон Б.

У комплексонометричному титруванні найчастіше використовують *індикатори хромоген чорний спеціальний* ET-00 ( $C_{20}H_{13}O_7N_3S$ ) і *мурексид* ( $C_8H_6N_6O_6$ ).

Реакції з використанням комплексонів мають найбільше значення серед титриметричних методів, оснований на реакціях комплексоутворення. Стійкі координаційні сполуки з комплексонами утворюють практично всі катіони, тому методи комплексонометрії є універсальними і застосовуються в аналізі широкого кола різноманітних об'єктів.

Залежно від стійкості координаційних сполук з титрантом та індикатором, а також інших особливостей реагуючої системи застосовують методи як прямого титрування, так і титрування замісника й за залишком. Прямим титруванням з різними індикаторами визначають  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та ін.

## Лабораторна робота № 7

### Визначення масової частки етанової кислоти

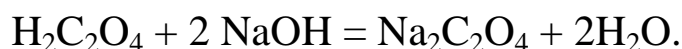
**Обладнання і хімічний посуд.** Бюретка місткістю 25 мл; піпетка місткістю 10 мл.; колба конічна для титрування місткістю 250...300 мл – 3 шт.; фільтрувальний папір.

**Реактиви і матеріали.** *Розчини:* 0,1 н. оксалатна кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,1 н. натрій гідроксид  $\text{NaOH}$ , індикатор – фенолфталеїн, вода дистильована, досліджуваний розчин етанової кислоти невідомої концентрації.

Мета роботи – навчитися стандартизувати робочі розчини методу нейтралізації; опрацювати методику визначення вмісту органічної кислоти у розчині; виробити вміння застосовувати теоретичні знання для розв'язання практичних задач.

#### Дослід 1. Встановлення точної концентрації натрій гідроксиду за приготуванням розчином оксалатної кислоти

Оксалатна кислота взаємодіє з натрій гідроксидом за рівнянням:



Згідно з цим рівнянням молярна маса еквівалента оксалатної кислоти дорівнює:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2}.$$

Послідовність проведення:

У три конічні колби місткістю 250...300 мл відміряють піпеткою по 10,00 мл приготовленого розчину оксалатної кислоти, додають 1-2 краплі фенолфталеїну і титрують робочим розчином натрій гідроксиду до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає під час збовтування протягом 30 с.

Концентрацію натрій гідроксиду розраховують за формулою:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V_a}{V(\text{NaOH})},$$

де  $C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)$  – молярна концентрація еквівалента оксалатної

кислоти, моль/л;  $V_a$  – об'єм аліквоти розчину оксалатної кислоти, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{NaOH})$  – середній об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10,00 \text{ мл}$$

Індикатор: метиловий оранжевий

Результати титрування:

$$V_1(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

$$V_2(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{NaOH})} = \text{мл}$$

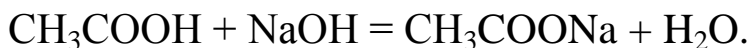
$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

Розрахунки:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_a}{V(\text{NaOH})}, \text{ моль/л.}$$

**Дослід 2. Визначення масової частки етанової кислоти у досліджуваному розчині за робочим розчином натрій гідроксиду, молярна концентрація еквівалента якого  $C(\text{NaOH})=$  (визначається у попередньому досліді).**

Етанова кислота взаємодіє з натрій гідроксидом за рівнянням:



Згідно з цим рівнянням молярна маса еквівалента етанової кислоти дорівнює:

$$M_{\text{екв}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль.}$$

Послідовність проведення:

Отримують у лаборанта досліджуваний розчин, відбирають три проби по 10 мл, додають в кожну з них по 1–2 краплі фенолфталеїну і титрують робочим розчином лугу до появи рожевого забарвлення, незникаючого протягом 30 с. За результатами титрування обчислюють вміст (у г/л або %) органічної кислоти у досліджуваному розчині.

Концентрацію етанової кислоти розраховують за формулою:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

де  $C(\text{NaOH})$  – молярна концентрація еквівалента натрій гідроксиду, моль/л;  $V(\text{CH}_3\text{COOH})$  – об'єм аліквоти розчину етанової кислоти, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{NaOH})$  – середній об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\text{NaOH}) = \quad \text{моль/л}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10,00 \text{ мл}$$

Індикатор: фенолфталеїн

Результати титрування:

$$V_1(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

$$V_2(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{NaOH}) = \text{мл}}$$

$$\bar{V}(\text{NaOH}) = \text{мл}$$

Розрахунки:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ моль/л;}$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})}{1000}, \text{ г/мл;}$$

$$W(\text{CH}_3\text{COOH}), \% = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 100 \cdot 10$$

## Лабораторна робота № 8

### Визначення та усунення тимчасової твердості води

**Обладнання і хімічний посуд.** Бюретка місткістю 25 мл; піпетка місткістю 10 мл.; колба конічна для титрування місткістю 250...300 мл – 3 шт; колби мірні місткістю 100 мл; фільтрувальний папір.

**Реактиви і матеріали.** Бура,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.); хлоридна кислота концентрована,  $\text{HCl}$  ( $\rho=1,19$ ; 37,2%  $\text{HCl}$ ); індикатор метиловий оранжевий; вода дистильована,  $\text{H}_2\text{O}$ ; зразки води різної твердості.

Мета роботи – навчитися готувати та стандартизувати робочі розчини методу нейтралізації, опрацювати методику визначення тимчасової твердості води; виробити вміння застосовувати теоретичні знання для розв’язання практичних завдань.

**Твердість (жорсткість) води** – сукупність властивостей, зумовлених вмістом у воді катіонів кальцію  $\text{Ca}^{2+}$  і магнію  $\text{Mg}^{2+}$ .

Її характеризують молярною концентрацією еквівалентів ( $f_{\text{екв}} = 1/2$ ) кальцію та магнію і виражають у ммоль/л.

Під *загальною* твердістю води розуміють сумарний вміст  $\text{Ca}^{2+}$  - і  $\text{Mg}^{2+}$  - катіонів у воді. Катіони  $\text{Ca}^{2+}$  зумовлюють *кальцієву* твердість води, а катіони  $\text{Mg}^{2+}$  – *магнієву* твердість води.

Розрізняють наступні категорії твердості (жорсткості) води (табл. 5.2):

Таблиця 5.2

### Категорії твердості (жорсткості) води

№	Категорії твердості (жорсткості) води	Загальна твердість води, ммоль/л
1	Дуже м’яка	Тв. заг. < 1,5
2	М’яка	1,5 < Тв. заг. < 4
3	Середньої твердості	4 < Тв. заг. < 8
4	Тверда	8 < Тв. заг. < 12
5	Дуже тверда	Тв. заг. > 12

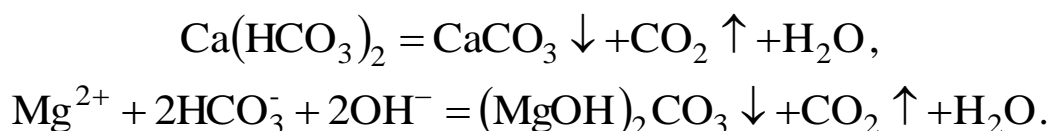
Твердість природних вод має досить великі межі. Для відкритих водоймищ вона досить часто залежить від погоди, пори року. Найбільш м’якою природною водою є атмосферна вода (дощ, сніг), яка практично не містить солей кальцію та магнію.

В Україні припустима загальна твердість води, що використовується для господарсько-питного водопостачання, не повинна перевищувати 7,00 ммоль/л (згідно з ГОСТ 2874).

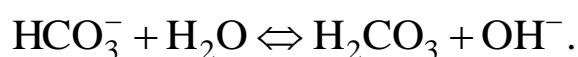
Відносно процесів пом’якшення води розрізняють тимчасову та постійну твердість води. Загальна твердість води є сумою тимчасової та постійної твердості води.

**Тимчасова (карбонатна) твердість води** зумовлена наявністю тієї частини катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , яка еквівалентна гідрогенкарбонатним іонам  $\text{HCO}_3^-$ , що містяться у воді.

Іншими словами, тимчасова твердість зумовлена присутністю у воді легкорозчинних гідрогенкарбонатів кальцію і магнію. Вона усувається під час кип'ятіння: гідрогенкарбонати розкладаються та випадають в осад:



Гідроксид-іони  $\text{OH}^-$  утворюються внаслідок взаємодії іонів  $\text{HCO}_3^-$  з водою:

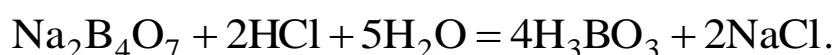


Таким чином, загальна твердість води зменшується на величину карбонатної твердості. Тому тимчасову твердість ще називають *усувною твердістю води*. Під час кип'ятіння разом з карбонатами співосаджуються також і деякі інші сполуки.

*Постійна* твердість води зумовлена наявністю у воді хлоридів і сульфатів кальцію і магнію. Ці солі під час кип'ятіння залишаються в розчині, тому постійна твердість під час кип'ятіння не зменшується.

### **Дослід 1. Встановлення точної концентрації хлоридної кислоти за приготуванням розчином бури**

Бура взаємодіє з хлоридною кислотою за рівнянням:



Згідно з цим рівнянням молярна маса еквівалента бури дорівнює:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2}.$$

Послідовність проведення:

У три конічні колби місткістю 250...300 мл відміряють піпеткою по 10,00 мл приготовленого розчину бури, додають 1–2 краплі метилового оранжевого і титрують розчином хлоридної кислоти до



переходу забарвлення від жовтого до помаранчевого. Концентрацію хлоридної кислоти розраховують за формулою:

$$C(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})},$$

де  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  – молярна концентрація еквівалента розчину бури, моль/л;  $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  – об'єм аліквоти розчину бури, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{HCl})$  – середній об'єм розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1000 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 10,00 \text{ мл}$$

Індикатор: метиловий оранжевий

Результати титрування:

$$V_1(\text{HCl}) = \text{мл}$$

$$V_2(\text{HCl}) = \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{HCl})} = \text{мл}$$

$$\bar{V}(\text{HCl}) = \text{мл}$$

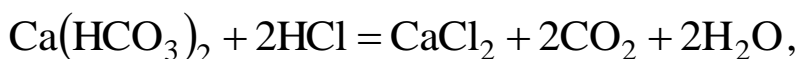
Розрахунки:

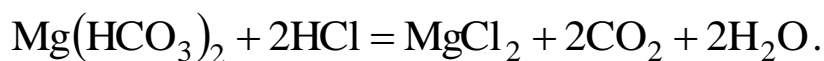
$$C(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{\bar{V}(\text{HCl})}, \text{ моль/л.}$$

**Дослід 2. Визначення тимчасової твердості водопровідної води за робочим розчином хлоридної кислоти, молярна концентрація еквівалента якого  $C(\text{HCl})=$**

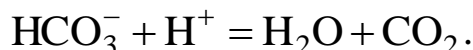
(визначається у попередньому досліді).

Карбонатну твердість визначають титруванням точно відміряного об'єму води робочим розчином хлоридної кислоти, точну концентрацію якої встановлюють за «зразковим» розчином бури, оскільки хлоридна кислота не відповідає вимогам до вихідних речовин. Індикатор – метиловий оранжевий. Хімізм процесу можна виразити рівняннями:





Таким чином, відбувається наступна реакція:



Наявність гідрогенкарбонатів інших металів, наприклад, натрій гідрогенкарбонату, впливає на результати аналізу.

Послідовність проведення:

У три конічні колби місткістю 250...300 мл відбирають мірною колбою по 100,00 мл досліджуваної води, додають 2–3 краплі метилового оранжевого і титрують 0,1000 н. розчином хлоридної кислоти до зміни кольору індикатору від жовтого до рожевого.

Якщо на титрування води, об'ємом  $V(\text{H}_2\text{O})$  мл, витрачено  $V(\text{HCl})$  мл хлоридної кислоти молярної концентрації  $C(\text{HCl})$ , то карбонатну твердість води обчислюють за формулою:

$$\text{Тв. карб.} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де  $C(\text{HCl})$  – молярна концентрація еквівалента розчину хлоридної кислоти, моль/л;  $V(\text{HCl})$  – об'єм аліквоти води, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{HCl})$  – середній об'єм робочого розчину хлоридної кислоти, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\text{HCl}) = \quad \text{моль/л}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100,00 \text{ мл}$$

Індикатор: метиловий оранжевий

Результати титрування:

$$V_1(\text{HCl}) = \text{мл}$$

$$V_2(\text{HCl}) = \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{HCl})} = \text{мл}$$

$$\bar{V}(\text{HCl}) = \text{мл}$$

Розрахунки:

$$\text{Тв. карб.} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л.}$$

## Лабораторна робота № 9

### Визначення загальної твердості води

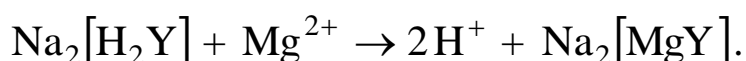
**Обладнання і хімічний посуд.** Бюретка місткістю 25 мл; піпетка місткістю 10 мл; циліндр мірний місткістю 10 мл; колба конічна для титрування місткістю 250...300 мл – 3 шт.; колби мірні місткістю 100 мл; фільтрувальний папір.

**Реактиви і матеріали.** Трилон Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); магній сульфат,  $\text{MgSO}_4$ , 0,05 М розчин, приготовлений з фіксанала; амонійна буферна суміш з рН 10; натрій гідроксид,  $\text{NaOH}$ , 2 М розчин; вода дистильована,  $\text{H}_2\text{O}$ ; сухий індикатор хромоген чорний ET-00; сухий індикатор мурексид; зразки води для аналізу.

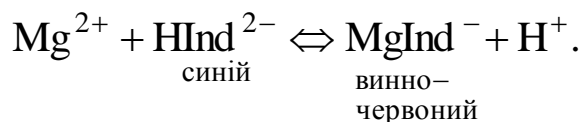
Мета роботи – стандартизувати розчин трилону Б; визначити загальну твердість води, виробити вміння використовувати теоретичні знання для розв'язання практичних задач.

#### Дослід 1. Встановлення молярної концентрації розчину трилону Б за 0,05 М розчином $\text{MgSO}_4$ , приготовленому з фіксаналу

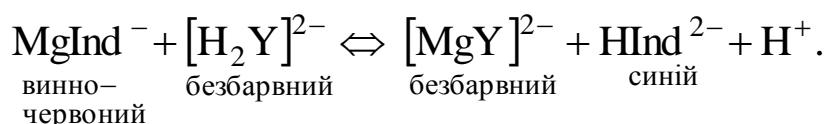
В основі даного визначення лежить реакція:



Під час додавання до фіксанального розчину магній сульфату індикатора еріохром чорного Т утворюються комплекси індикатору з магній-катионами винно-червоного кольору:



Під час титрування трилоном Б ці комплекси руйнуються: іони металу зв'язуються трилоном Б у більш міцні комплексні сполуки, аніони індикатору переходять у розчин, надаючи йому синього забарвлення:



Унаслідок цього винно-червоне забарвлення розчину у точці еквівалентності змінюється на синє.

Послідовність проведення:

Добре вимиту бюретку заповнюють розчином трилону Б. Нуль і відлік розподілів проводять за нижнім краєм меніска.

У три конічні колби місткістю 250...300 мл відміряють піпеткою по 10 мл розчину магній сульфату, додають по 5 мл амонійної буферної суміші й небагато (на кінчику шпателя) сухого індикатора хромогену чорного спеціального ET-00. Вміст колб титрують розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення розчину в синє.

Результати опрацьовують методами математичної статистики й розраховують концентрацію розчину трилону Б за формулою:

$$C(\text{ЕДТА}) = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЕДТА})},$$

де  $C(\text{MgSO}_4)$  – молярна концентрація розчину магній сульфату, моль/л;  $V(\text{MgSO}_4)$  – об'єм аліквоти розчину магній сульфату, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{ЕДТА})$  – середній об'єм робочого розчину ЕДТА, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки й рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\text{MgSO}_4) = 0,0500 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{MgSO}_4) = 10,00 \text{ мл}$$

Індикатор:

хромоген чорний спеціальний ET-00

Результати титрування:

$$V_1(\text{ЕДТА}) = \text{мл}$$

$$V_2(\text{ЕДТА}) = \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{ЕДТА})} = \text{мл}$$

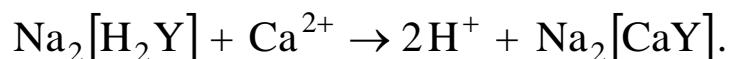
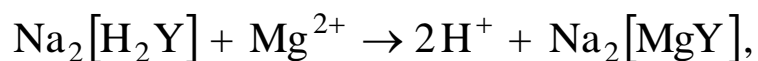
$$\bar{V}(\text{ЕДТА}) = \text{мл}$$

Розрахунки:

$$C(\text{ЕДТА}) = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЕДТА})}, \text{ моль/л.}$$

## Дослід 2. Визначення загальної твердості води

В основі даного визначення лежать реакції:



Послідовність проведення:

У три конічні колби місткістю 250...300 мл відміряють мірною колбою по 100 мл води для аналізу, додають по 5 мл амонійного буферного розчину й 20...30 мг (на кінчику шпателя) сухого індикатора хромогену чорного спеціального ЕТ-00 до появи добре помітного, але не дуже темного винно-червоного забарвлення розчину. Вміст колб титрують розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення в синє.

Результати опрацьовують методами математичної статистики й розраховують загальну твердість води за формулою:

$$\text{Тв. заг.} = \frac{C(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000,$$

де  $C(\text{ЕДТА})$  – молярна концентрація розчину ЕДТА, моль/л;  
 $V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм аліквоти води, взятий для аналізу, мл;  $V(\text{ЕДТА})$  – середній об'єм робочого розчину ЕДТА, витрачений на титрування, мл.

Оформлення результатів:

Записують вихідні дані, результати спостережень, висновки та рівняння реакцій.

Вихідні дані:

$$C(\text{ЕДТА}) = \quad \text{моль/л}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$$

Індикатор:

хромоген чорний спеціальний ЕТ-00

Результати титрування:

$$V_1(\text{ЕДТА}) = \quad \text{мл}$$

$$V_2(\text{ЕДТА}) = \quad \text{мл}$$

$$\underline{V_3(\text{ЕДТА})} = \quad \text{мл}$$

$$\bar{V}(\text{ЕДТА}) = \quad \text{мл}$$

Розрахунки:

$$\text{Тв. заг.} = \frac{C(\text{ЕДТА}) \cdot V(\text{ЕДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000, \text{ ммоль/л.}$$

## Запитання та вправи до теми 5

1. Як визначається еквівалент у реакціях кислотно-основної взаємодії?
2. Що називають точкою еквівалентності?
3. Поясніть, чому під час кислотно-основного титрування величина рН у точці еквівалентності не завжди дорівнює 7?
4. Що таке твердість води? Як визначається тимчасова твердість води методом кислотно-основного титрування?
5. До 550 мл 0,1925 М НСІ додали 50,00 мл розчин НСІ з титром 0,02370 г/мл. Розрахуйте молярну концентрацію та титр отриманого розчину.
6. Наважку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  масою 0,6000 г розчинили в мірній колбі місткістю 100,0 мл. На титрування 20,00 мл отриманого розчину витратили 18,34 мл NaOH. Розрахуйте молярну концентрацію розчину NaOH.
7. У чому полягає суть методу комплексометрії: напишіть основне рівняння реакції, назвіть робочі розчини та індикатори?
8. Як провести стандартизацію розчину ЕДТА?
9. Як визначають загальну твердість води комплексометричним методом? Наведіть рівняння реакцій, розрахункові формули, вкажіть індикатори.
10. Яка маса сульфату міститься у пробі, якщо після додавання 20,00 мл 0,06315 М розчину барій хлориду надлишок його було відтитровано 15,64 мл 0,04640 М розчину ЕДТА?

## РОЗДІЛ II

### ФІЗИЧНА ХІМІЯ

#### Тема 6

#### Спектральні та оптичні методи дослідження

Спектральні та оптичні методи аналізу засновані на взаємодії визначуваної речовини і електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Дана група методів класифікується за кількома ознаками: приналежності ЕМВ до певної частини спектра (УФ-спектроскопія, фотоелектроколометрія, ІЧ-спектроскопія), рівнем взаємодії речовини з ЕМВ (атом, молекула, ядро атома), фізичним явищем (емісія, абсорбція і т. д.). Класифікація спектральних та оптичних методів за основними ознаками приведена в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

#### Класифікація спектральних та оптичних методів

Фізичне явище	Рівень взаємодії	
	Атом	Молекула
<i>Спектральні методи</i>		
Поглинання світла (абсорбція)	Атомно-абсорбційна спектроскопія	Молекулярно-абсорбційна спектроскопія (фотоелектроколометрія, спектрофотометрія)
Випромінювання світла (емісія)	Атомно-емісійна спектроскопія (фотометрія полум'я)	Молекулярно-емісійна спектроскопія (люмінесцентний аналіз)
Вторинна емісія	Атомно-флуоресцентна спектроскопія	Молекулярно-флуоресцентна спектроскопія
Розсіювання світла	–	Спектроскопія розсіювання (нефелометрія, турбідиметрія)
<i>Оптичні методи</i>		
Заломлення світла	–	Рефрактометрія
Обертання плоско-поляризованого світла	–	Поляриметрія

## Лабораторна робота № 10

### Визначення імовірної структурної формули органічної речовини рефрактометричним методом

**Обладнання та хімічний посуд.** Рефрактометр, скляні палички, фільтрувальний папір.

**Реактиви та матеріали.** Досліджувані органічні речовини з відомою емпіричною формулою.

Мета роботи - визначити структурну формулу органічної речовини за результатами вимірювання мольної рефракції.

**Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на явищі заломлення світла під час проходження променів світла через межу поділу прозорих гомогенних середовищ.**

При падінні променя світла на границю розділу двох середовищ відбувається часткове віддзеркалення світла від поверхні розділу і часткове поширення світла в іншому середовищі (рис. 6.1). Напрямок променя у другому середовищі змінюється у відповідності з законом заломлення Снеліуса:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (6.1)$$

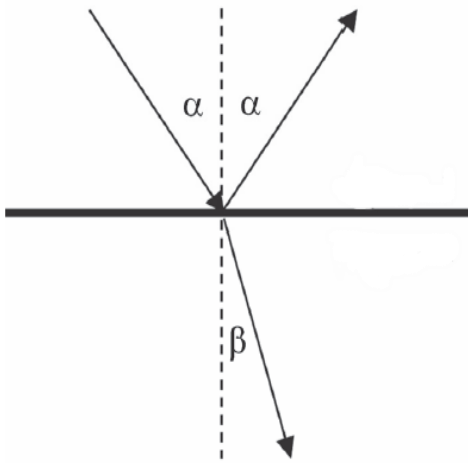
де  $n$  – показник заломлення;  $\alpha$  – кут падіння;  $\beta$  – кут заломлення.

Фізичний зміст  $n$  полягає в тому, що він показує у скільки разів швидкість світла в одному середовищі менше ніж у другому.

**Показник заломлення по відношенню до вакууму називається абсолютним показником заломлення.**

На практиці вимірювання показників заломлення проводять відносно повітря лабораторного приміщення. Похибка, яка вноситься при такій заміні не перевищує  $10^{-4}$ . Показник заломлення є індивідуальною константою для даної речовини, він залежить від природи речовини, температури і довжини хвилі світла.





**Рис. 6.1.** Заломлення світла на межі поділу двох середовищ

З підвищенням температури показник заломлення зменшується. Тому у рефрактометрі (приладі для вимірювання показників заломлення) передбачено термостатування або температурний компенсатор.

Зі збільшенням довжини хвилі показник заломлення зменшується. Залежність показника заломлення від довжини хвилі називається *дисперсією світла*. Це явище заважає вимірюванням показників заломлення, тому його необхідно усувати. Існуючі рефрактометри

сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують значення показників заломлення на довжині хвилі 589,3 нм.

Залежність між будовою речовини та показником заломлення описується **рівнянням Лорентца-Лоренца**, яке зв'язує показник заломлення  $n$  та молярну рефракцію  $R$ :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (6.2)$$

де  $M$  – молярна маса речовини, г/моль;  $\rho$  – густина речовини, г/см<sup>3</sup>.

**Молярна рефракція (мольна рефракція)** – міра електронної поляризованості речовини, має розмірність об'єму.

**Поляризованість** – це фізична властивість речовин набувати електричний або магнітний дипольний момент (поляризацію) у зовнішньому електромагнітному полі.

Молярна рефракція не залежить від температури і агрегатного стану речовини. Вона підпорядковується **правилу адитивності**: рефракція молекули дорівнює сумі атомних рефракцій і інкрементів кратних зв'язків та циклів:

$$R = \sum nR_{am} + \sum nR_{36} + \sum nR_{цик}, \quad (6.3)$$

де  $R_{at}$  – рефракція окремих атомів,  $R_{зв}$  – інкремент молекулярної рефракції кратного зв'язка,  $R_{цик}$  – інкремент молекулярної рефракції циклу,  $n$  – відповідна кількість атомів, зв'язків чи циклів.

Значення атомних рефракцій хімічних елементів і інкрементів кратних зв'язків наведено в табл. 6.2

Таблиця 6.2

**Атомні рефракції деяких хімічних елементів і інкременти кратних зв'язків (20°C,  $\lambda=589,5$  нм)**

Елемент	Рефракція, см <sup>3</sup> /моль
Карбон	2,418
Гідроген	1,100
Оксиген гідроксильний	1,525
Оксиген карбонільний	1,643
Оксиген естерний	2,11
Подвійний зв'язок	1,733
Потрійний зв'язок	2,398

Правило адитивності рефракції використовується для ідентифікації будови органічних сполук.

Правила роботи на рефрактометрі. Перед початком роботи на рефрактометрі перевіряють нульову точку приладу. З цією метою на поверхню вимірювальної призми наносять декілька крапель дистильованої води. Опускають освітлювальну призму і притискають її до вимірювальної призми. Направляють промінь світла через світлову щілину у систему призм. Обертанням головки окуляр встановлюють на фокус, устанавлюючи необхідну різкість зображення. Змінюють положення зорової труби, і одночасно спостерігають в окулярі межу поділу світлої і темної частин зорового поля. Обережно пересуваючи важіль окуляра, переміщують межу світлотіні до збігання її з візирною лінією сітки. Показник заломлення дистильованої води повинен дорівнювати 1,333. На правій шкалі, що показує масову частку сухих речовин (у мас. %), межа поділу повинна встати на відмітці «нуль».

Після вимірювання досліджуваній розчин змивають з поверхні призми дистильованою водою і витирають фільтрувальним папірцем. Треба мати на увазі, що не можна торкатися кінчиком піпетки або скляної палички поверхні призми, оскільки це може її пошкодити.

Послідовність проведення:

Отримують у викладача речовину для аналізу, його емпіричну формулу і густину при лабораторній температурі.

За допомогою рефрактометра вимірюють показник заломлення речовини.

Оформлення результатів:

По можливим структурним формулам речовини у відповідності з правилом адитивності атомних рефракцій та інкрементів кратних зв'язків (рівняння 6.3) розраховують теоретичні молярні рефракції речовини ( $R_{теор}$ ), використовуючи дані, наведені в табл. 6.2.

Розраховують молекулярну масу досліджуваної речовини. За формулою Лорентца-Лоренца визначають експериментальне значення молекулярної рефракції ( $R_{експ}$ ).

Для кожної з можливих структурних формул розраховують відносне відхилення рефракції за формулою

$$\delta = \pm \frac{R_{теор} - R_{експ}}{R_{теор}} \cdot 100\%. \quad (6.4)$$

Найбільш імовірною структурною формулою досліджуваної речовини є формула, для якої спостерігається менше відносне відхилення.

Результати заносять до лабораторного журналу за формою табл. 6.3.

Таблиця 6.3

### Результати експерименту

Емпірична формула речовини	Структурна формула речовини	$M$ , г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n$	$R_{експ}$ , см <sup>3</sup> /моль	$R_{теор}$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , %
	1.						
	2.						

## Лабораторна робота № 11

### Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотоколориметричним методом

**Обладнання та хімічний посуд.** Фотоелектроколориметр КФК-2; кювети товщиною 10 мм; мірні колби ємністю 50 мл; піпетка градуйована ємністю 10 мл, конічні термостійкі колби ємністю 150 мл; мірний циліндр ємністю 10 мл; піпетка ємністю 20 мл; електроплитка; таймер.

**Реактиви та матеріали.** Стандартний водний розчин глюкози – 2,18 г/л  $C_6H_{12}O_6$ ; 10%-й розчин калій гексаціаноферату(III)  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; 1,25 M розчин калій гідроксиду, KOH; фільтрувальний папір.

Мета роботи – ознайомитись із фотоколориметричним методом. Фотоколориметричним методом визначити концентрацію розчину глюкози.

Фотоколориметричний метод є одним з найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Він широко застосовується для контролю складу питної та стічної води, продовольчої та непродовольчої сировини і готової продукції. Фотоколориметричний метод є стандартизованим методом визначення загального вмісту білків та вуглеводів у більшості типів харчових продуктів.

**Фотоколориметричний метод** ґрунтується на здатності розчинів поглинати електромагнітне випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру.

Найбільше поширення найшли фотоколориметричні методи аналізу, що ґрунтуються на поглинанні сонячних променів у видимій області спектру, тобто в інтервалі довжин хвиль 400...780 нм.

Світловий потік інтенсивністю  $I_0$ , проходячи крізь шар розчину, частково поглинається і виходить з розчину з дещо меншою інтенсивністю  $I$ .

Процес поглинання світлового потоку підкоряється **закону Бугера-Ламберта-Бера**: здатність розчинів поглинати світлову енергію прямо пропорційна концентрації в розчині речовини, що поглинає світло, і товщині шару цих розчинів.

Математично цей закон можна виразити рівнянням:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (6.5)$$

де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;  $c$  – молярна концентрація розчину, моль/л;  $l$  – товщина шару розчину, см.

У логарифмічному вигляді рівняння (6.5) матиме такий вигляд:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (6.6)$$

**Оптична густина (D)** – відношення  $\lg \frac{I_0}{I}$ , яке фактично являє собою логарифм інтенсивності поглинутого розчином світла.

Таким чином,

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (6.7)$$

Якщо  $c=1$  моль/л і  $l=1$  см, то молярний коефіцієнт  $\varepsilon$  чисельно дорівнює оптичній густині розчину. За сталої температури і довжині хвилі світла величина  $\varepsilon$  визначається тільки природою розчинених речовин. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує чутливість фотохімічної реакції і є сталою величиною для кожної забарвленої сполуки.

Оптична густина розчинів залежить від довжини поглинутих хвиль. Вона характеризує здатність забарвлених розчинів поглинати світлові промені певної довжини, тобто довжина хвилі поглинутого випромінювання індивідуальна для кожної речовини. На цьому явищі ґрунтується якісний фотоколориметричний аналіз.

Залежно від довжини поглинутих світлових хвиль розчини набувають різного кольору. Фотометричним аналізом звичайно користуються для визначення концентрації забарвлених розчинів: оскільки оптична густина безбарвних розчинів, виміряна у видимій частині спектру, дорівнює нулю.

Як видно з рівняння (6.7), оптична густина забарвлених розчинів прямо пропорційна їх концентрації. Порівнюючи оптичні густини

розчинів відомої концентрації (стандартних розчинів) і оптичну густину досліджуваного розчину, визначають концентрацію останнього.

Найчастіше залежність оптичної густини від концентрації розчину зображують у вигляді калібрувального графіку. Ця залежність за сталих значень  $\varepsilon$  і  $l$  характеризується прямою лінією.

Фотоколориметричний метод можна застосовувати і для аналізу безбарвних речовин, якщо вони утворюють забарвлені сполуки з іншими реагентами або реагують з забарвленою речовиною, тобто вступають в так звані «кольорові» реакції. Наприклад, розчини глюкози безбарвні, тому визначення концентрації їх розчинів ґрунтується на здатності глюкози відновлювати в лужному середовищі  $K_3[Fe(CN)_6]$ , розчин якого має жовте забарвлення, до  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Поглинання світла розчином зумовлене надлишком у ньому  $K_3[Fe(CN)_6]$ , який не прореагував з глюкозою.

Правила роботи на фотоколориметрі. Вимірювання на фотоколориметрах можна проводити у видимій області спектру (довжина хвиль  $\lambda = 400\text{...}760$  нм), а також в ультрафіолетовій ( $\lambda=300\text{...}400$  нм) та в інфрачервоній ( $\lambda=760\text{...}1000$  нм) областях. Монохроматизують випромінювання за допомогою світлофільтрів, які пропускають промені світла лише в певному інтервалі довжин хвиль.

Для роботи вибирають світлофільтр так, щоб спектральна ділянка максимального поглинання променів забарвленим розчином і спектральна ділянка максимального пропускання їх світлофільтром співпадали.

Якщо спектральна характеристика досліджуваного розчину невідома, то світлофільтр вибирають за принципом доповнення: колір світлофільтру повинен доповнювати забарвлення досліджуваного розчину до білого.

Кювету вибирають такої товщини, щоб значення оптичної густини знаходилися в інтервалі 0,1–0,8. За вказаних значень оптичної густини помилка визначення концентрації розчину буде мінімальною. При необхідності досліджувані розчини розводять.

Під час роботи на фотоколориметрі слід дотримуватися наведених нижче вказівок що до їх експлуатації:

- забороняється приступити до роботи на фотоколориметрі без попереднього ознайомлення з його роботою, конструкцією й призначенням усіх органів керування;

- вимірювання на фотоколориметрі слід проводити за температури навколишнього повітря від 10 до 35°C, при вологості повітря 50...80%;

- поблизу фотоколориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла та нагрівальні пристрої;

- не допускається влучення прямих сонячних променів на поверхню фотоелектроколориметру;

- вибір робочих довжин хвиль необхідно виконувати підводкою з боку коротких хвиль до більш довгих;

- робочі поверхні кювет перед кожним вимірюванням ретельно протираються сумішшю спирту з естером (1:1).

- під час установки кювет у кюветотримач не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхні кювет;

- рідину необхідно наливати в кювети до мітки на їх робочій стінці або трохи вище мітки.

Проби досліджуваного розчину наливають в кювети тієї ж робочої довжини, в яких проводилося калібрування. Оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють на тих же довжинах хвилі, що й стандартні розчини.

Послідовність проведення:

Для побудови калібрувального графіку у 5 конічних колб ємністю 150 см<sup>3</sup> послідовно вносять по 20 мл розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 10 мл розчину КОН і відповідно 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 мл стандартного розчину глюкози. Одержані суміші кип'яють на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчини переносять у мірні колби ємністю 50 см<sup>3</sup> і доводять водою до позначки.

Проби одержаних розчинів послідовно переносять до кювети товщиною 1 см і вимірюють оптичну густину при довжинах хвилі світла 400...440 нм. Як розчин порівняння застосовують дистильовану воду. Результати вимірювань заносять до табл. 6.4.

## Значення оптичної густини стандартних розчинів глюкози

Об'єм стандартного розчину глюкози $V_i$ , мл	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
Молярна концентрація розчину, $C_i \cdot 10^3$ , моль/л					
Оптична густина, $D$					

Визначення концентрації досліджуваного розчину глюкози здійснюється за тією ж методикою: аліквоту цього розчину об'ємом  $x$  см<sup>3</sup> ( $x=8-10$  см<sup>3</sup>) вносять до колби ємністю 150 см<sup>3</sup>, додають 20 см<sup>3</sup> розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 10 см<sup>3</sup> розчину КОН і кип'ятять на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 50 см<sup>3</sup> і розводять дистильованою водою до позначки. Далі на фотоколориметрі визначають оптичну гуστину досліджуваного розчину  $D_x$ .

Оформлення результатів:

Розраховують значення молярної концентрації розчинів глюкози в кожній з колб, враховуючи, що в 1 см<sup>3</sup> стандартного розчину міститься 2,18 мг  $C_6H_{12}O_6$ :

$$C_i = \frac{2,18 \cdot V_i}{50 \cdot M}, \quad (6.8)$$

де  $M$  – молярна маса глюкози, г/моль;  $V_i$  – об'єми проб стандартного розчину глюкози; 50 – ємність мірної колби, см<sup>3</sup>.

Значення концентрацій розчинів заносять до табл. 6.4.

За результатами вимірювань оптичної густини будують калібрувальний графік в координатах  $D(c)$ . Користуючись цим графіком знаходять концентрацію невідомого розчину глюкози  $c_x$ . Для цього на осі ординат знаходять точку, що відповідає значенню  $D_x$ , проводять пряму лінію, паралельну осі абсцис, до перетину її з калібрувальною прямою. З точки перетину опускають перпендикуляр до осі абсцис і знаходять концентрацію розчину.

Концентрація досліджуваного розчину  $c_{2л}$  визначається за формулою (6.9), в якій враховують розбавлення розчину:

$$c_{2л} = c_x \frac{50}{x} (\text{моль/дм}^3). \quad (6.9)$$



де  $x$  – об'єм узятого для аналізу розчину, який під час визначення розбавили у мірній колбі до 50 мл.

### Запитання та вправи до теми 6

1. Що таке показник заломлення? Чим зумовлена зміна швидкості поширення світлового променя при переході із одного середовища в інше?

2. Що таке мольна рефракція? Чи залежить мольна рефракція від умов вимірювання показника заломлення? Як можна розрахувати мольну рефракцію і для яких цілей можна використовувати цю характеристику?

3. В чому суть правила адитивності мольної рефракції, для якої мети його можна використовувати на практиці?

4. Наведіть приклади практичного використання рефрактометрії при контролі якості харчової та промислової продукції.

5. Перелічіть переваги та недоліки рефрактометричного аналізу.

6. На якому явищах ґрунтується фотоколориметричний метод аналізу?

7. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера, наведіть його математичний вираз.

8. За якою формулою визначається оптична густина розчинів? Від яких факторів залежить оптична густина забарвлених розчинів?

9. Поясніть фізичний зміст молярного коефіцієнту поглинання? Від чого залежить значення молярних коефіцієнтів поглинання речовин?

10. Чи можна застосовувати фотоколориметричний метод аналізу під час визначення концентрації безбарвних розчинів? Якщо це можливо, то наведіть відповідні приклади.

11. Поясніть методику побудови калібрувального графіку під час фотоколориметричного аналізу.

12. Поясніть для чого в фотоколориметричному аналізі застосовують низку кювет різної товщини. Які фактори необхідно враховувати при виборі товщини кювети?

13. Якими методами досягають попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини?

## Тема 7

### Потенціометричний аналіз

**Потенціометрія** – метод визначення концентрації речовин у розчинах, який ґрунтується на вимірюванні значень електродних потенціалів, величини яких визначаються концентрацією в розчинах відповідних іонів.

Залежність електродного потенціалу від активності іонів, що приймають участь в електродній реакції носить назву рівняння Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ok}}{a_g}, \quad (7.1)$$

де  $\varepsilon$  – потенціал електроду, В;  $\varepsilon^0$  – стандартний потенціал електроду, В;  $R$  – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $n$  – число електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічної реакції;  $F$  – число Фарадея, 96450 Кл/моль;  $a_{ok}$  – активність речовини-окисника, моль/дм<sup>3</sup>;  $a_g$  – активність речовини-відновника, моль/дм<sup>3</sup>.

**Стандартний електродний потенціал** – це значення потенціалу електроду, що перебуває за стандартних умов, тобто коли активності усіх іонів, що визначають величину потенціалу, дорівнюють одиниці.

Активність речовини або іону – це фізична величина, підстановка якої замість їх концентрацій у будь-які рівняння робить їх придатними для розчинів електролітів.

Якщо перевести натуральний логарифм у десятковий і підставити чисельні значення  $R$  і  $F$ , то за  $T = 298$  К рівняння Нернста набуде такого вигляду:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ok}}{a_g}. \quad (7.2)$$

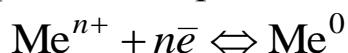
У потенціометричних дослідженнях застосовують два класи електродів:

– електроннообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають реакції за участю електронів (електроди I-го і II-го роду та окисно-відновні);

– іонообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають іонообмінні реакції, ці електроди звичайно застосовують як іонселективні.

Електроди I-го роду за будовою являють собою метали, занурені в електроліт, що містить катіони цього металу. Електроди I-го роду зображують у вигляді таких схем:  $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$ .

На поверхні металу перебігає оборотна електродна реакція:



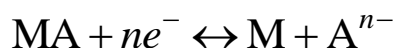
Для електродів I-го роду рівняння Нернста має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (7.3)$$

де  $a_{\text{Me}^{n+}}$  – активність катіону металу у розчині.

Прикладом електроду I-го роду може бути мідний дріт, занурений у водний розчин купрум(II) сульфату. Схема зображення такого електроду має вигляд:  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  або  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ . Електроди I-го роду можуть бути застосовні для вимірювання концентрації катіонів у розчинах.

Електроди II-го роду за будовою являють собою метали, вкриті малорозчинною сполукою цих металів і занурені в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Схематичне зображення такого електроду  $\text{A}^{n-}|\text{MA}, \text{M}$ . Електродна реакція має вигляд:



Величина потенціалів електродів II-го роду залежить від активності аніонів, котрі беруть участь в електродній реакції:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{A}^{n-}}. \quad (7.3)$$

де  $a_{\text{A}^{n-}}$  – активність аніонів.

Електроди II-го роду можуть бути застосовні для вимірювання концентрації відповідних аніонів у розчинах. Найбільше поширення з

електродів II-го роду знайшов хлорсрібний електрод (ХСЕ) – (KCl|Ag, AgCl).

Оскільки електроди II-го роду відзначаються доступністю, високою стабільністю та відтворюваністю значень електродних потенціалів, низькими температурними коефіцієнтами, їх широко застосовують, як електроди порівняння, у потенціометричному аналізі.

*Іонселективні електроди (ІСЕ)* – електроди, потенціал яких лінійно залежить від логарифму активності певних іонів у розчині і практично не залежить від концентрації інших іонів. Серед іонселективних електродів найбільше застосування отримав скляний електрод, призначений для вимірювання *pH*. До недавнього часу скляний електрод зазвичай використовували в парі з хлорсрібним електродом порівняння. Схематичний запис електрохімічного ланцюгу при цьому має такий вигляд:

Ag, AgCl|0,1M HCl||скло||досліджуваний розчин||3,8M KCl|AgCl, Ag.

Останнім часом широкого застосування набули комбіновані скляні електроди, вже суміщені з хлорсрібним електродом в одному корпусі.

Розрізняють два види потенціометричних досліджень:

– пряма потенціометрія (іонометрія) – визначення концентрацій іонів за величиною електродного потенціалу та їх розрахунки по рівнянню Нернста;

– потенціометричне титрування, що ґрунтується на вимірюванні ЕРС для знаходження точки еквівалентності під час перебігу електродних реакцій.

Прилади та обладнання, що застосовують в обох методах однакові. У схему потенціометричних вимірювань повинні входити індикаторний електрод, електрод порівняння та прилад, призначений для вимірювання електродних потенціалів – потенціометр, *pH*-метр або іонометр.

## Лабораторна робота № 12

### Визначення концентрації хлоридної кислоти методом потенціометричного титрування

**Обладнання та хімічний посуд.** Хімічний стакан 100 см<sup>3</sup>, бюретка на 25 см<sup>3</sup>, піпетка 10 см<sup>3</sup>, рН-метр, скляний електрод, електрод порівняння.

**Реактиви та матеріали.** Розчин хлоридної кислоти невідомої концентрації, титрований розчин NaOH ~ 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Мета роботи – визначити молярну концентрацію розчину хлоридної кислоти з використанням методу потенціометричного титрування.

**Потенціометричне титрування** – це об'ємно-аналітичний метод, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду.

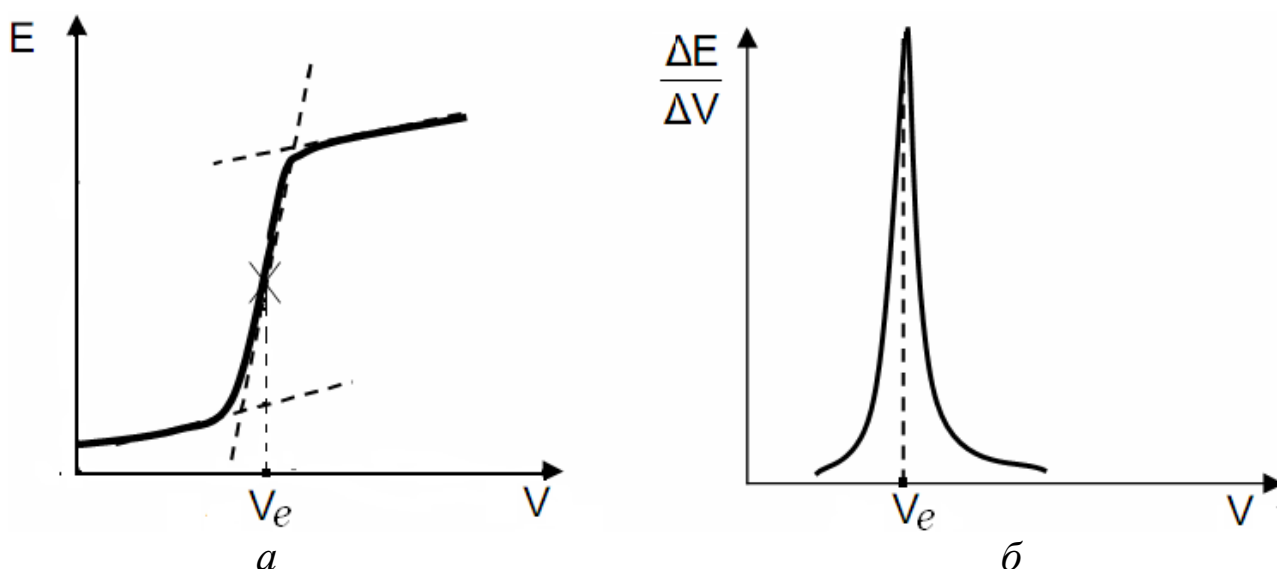
Результати визначень, що здійснюють методом потенціометричного титрування, більш точні, ніж дані, одержані при використанні прямої потенціометрії, оскільки поблизу точки еквівалентності навіть незначна зміна концентрації досліджуваних іонів призводить до стрімкої зміни потенціалу індикаторного електроду.

В процесі потенціометричного титрування вимірюють ЕРС електрохімічної системи «індикаторний електрод/електрод порівняння» по мірі додавання до досліджуваного розчину певних порцій титранту. На початку титрант додають досить великими порціями, а при наближенні до кінцевої точки (точки еквівалентності) об'єми порцій суттєво зменшують, звичайно до величини поділку бюретки. Для встановлення кінцевої точки потенціометричного титрування використовують різні способи. Найбільш простий спосіб полягає в побудові кривої титрування в координатах « $E-V$ », де  $E$  – це ЕРС системи «індикаторний електрод/електрод порівняння», а  $V$  – об'єм титранту, що пішов на титрування. Це так звана інтегральна крива титрування. Іноді будують диференціальну криву титрування в координатах « $\frac{dE}{dV}-V$ », яка забезпечує більш точні результати аналізу. На рис. 7.1 наведені зразки кривих титрування, побудовані на

припущенні, що крива титрування симетрична щодо точки еквівалентності, а перегин кривої відповідає цій точці.

Таке припущення є справедливим за умов, що речовини взаємодіють у еквімолекулярних співвідношеннях, а електродний процес повністю оборотний.

Найважливішим елементом у потенціометричному титруванні є індикаторний електрод, вибір якого визначається типом застосовної реакції, природою іону, концентрацію якого визначають, та умовами титрування. При потенціометричному титруванні використовують хімічні реакції нейтралізації, окисно-відновні реакції, реакції комплексоутворення та осадження.



**Рис. 7.1. Криві потенціометричного титрування:**

***a* – інтегральна; *б* – диференціальна;  $V_e$  – еквівалентний об'єм титранту**

Кислотно-основне потенціометричне титрування використовують для визначення концентрацій сильних кислот та основ, слабких кислот та їх солей у випадках, коли застосування кольорових індикаторів неможливо.

Потенціометричне визначення розчинів кислот і лугів ґрунтується на загальновідомій реакції кислотно-основної взаємодії:



При цьому використовують скляний електрод та стандартний ХСЕ.

Послідовність проведення:

Піпеткою відбирають  $10 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину хлоридної кислоти у склянку для титрування і розбавляють дистильованою водою до об'єму  $\sim 25 \text{ см}^3$ . Розчин перемішують.

Занурюють в розчин скляний електрод та електрод порівняння або комбінований скляний електрод і титрують розчином гідроксида натрію  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Титрант додають по  $1 \text{ см}^3$ , розчин ретельно перемішують (можна використовувати автоматичну мішалку) і вимірюють рН. Після стрибку рН титрування продовжують, доки значення рН не стабілізуються.

Оформлення результатів:

Результати титрування заносять до табл. 7.1. В таблицю також заносять розраховані дані для побудування диференційної кривої титрування.

Таблиця 7.1

**Результати потенціометричного титрування розчину хлоридної кислоти**

Об'єм розчину NaOH, $\text{см}^3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pH															
$\bar{V}$															
$\frac{dpH}{dV}$															

Будують інтегральну ( $E-V$ ) та диференціальну ( $\frac{dE}{dV}-V$ ) криві потенціометричного титрування. Визначають графічно точку еквівалентності (рис. 7.1).

Концентрацію кислоти визначають за законом еквівалентності:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_e}{V_{\text{HCl}}} \quad (7.4)$$

де  $c_{\text{NaOH}}$  – концентрація розчину NaOH, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{HCl}}$  – об'єм аліквоти HCl,  $\text{см}^3$  ( $10 \text{ см}^3$ ).

## Лабораторна робота № 13

### Визначення концентрації нітрат-іонів методом прямої потенціометрії в продуктах рослинного походження

**Обладнання та хімічний посуд.** Мірні циліндри ємкістю 50 мл, 100 мл, конічна колба ємкістю 100...350 мл, скляна пластинка, пробка з газовідвідною трубкою, склограф.

**Реактиви та матеріали.** Сировина для дослідження (свіжі овочі і фрукти, крім овочів сімейства хрестоцвітних, сухі овочі і фрукти, напої на основі овочів та фруктів); 1%-й розчин  $KAl(SO_4)_2$ ; розчин  $KNO_3$  ( $NaNO_3$ ) 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, приготований на 1%-му розчині  $KAl(SO_4)_2$ .

Мета роботи – методом прямої потенціометрії визначити вміст нітрат-іонів в продуктах рослинного походження.

Особливістю метода прямої потенціометрії є необхідність попереднього калібрування ІСЕ, суть якого полягає у встановленні залежності між потенціалом електроду та концентрацією потенціалвизначаючих іонів. Графічно цю залежність показують у вигляді калібрувального графіку в координатах  $E-pX_i$ . Для побудови калібрувального графіка використовують стандартні розчини. Найбільше часто використовують прийом послідовного розведення вихідного розчину дистильованою водою. При цьому вважається, що коефіцієнт активності досліджуваного іона відомий або може бути легко встановлений.

Потенціометричний метод визначення нітратів заснований на витяганні нітратів розчином алюмокалієвого галуна з подальшим вимірюванням концентрації нітрат-іонів за допомогою іоноселективного нітратного електрода. Метод застосовується для продуктів, які не містять хлоридів, і продуктів, у яких вміст хлоридів не перевищує вміст нітратів більш ніж у 50 разів.

Послідовність проведення:

В залежності від виду досліджуваної сировини підготовлюють пробу.

Свіжі овочі та фрукти. Проба 10,00 г овочів або фруктів подрібнюється гомогенізатором (м'ясорубкою, теркою), поміщується до конічної плоскодонної колби і заливається 50 см<sup>3</sup> екстрагуючого розчину (1%-й розчин  $KAl(SO_4)_2$ ). Проба струшується 5 хв.



Сушені овочі та фрукти. Проба 10,00 г після подрібнення (гомогенізатор або м'ясорубка) заливаються 100 см<sup>3</sup> екстрагуючого розчину в конічній плоскодонній колбі. Потім проба нагрівається на водяній бані близько 5 хв (до пом'якшення сировини) і охолоджується до кімнатної температури, після чого струшується 5 хв.

Соки, напої, коктейлі. На 100 см<sup>3</sup> проби рідкого продукту додають 1 г алюмокалієвого галуна.

Калібрування нітратселективного електрода. Нітратний електрод калібрується по розчинах з наступними концентраціями нітрат-іона: 0,0001 моль/дм<sup>3</sup>, 0,001 моль/дм<sup>3</sup>, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> і 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Розчини для калібрування готуються методом послідовного розведення з розчину KNO<sub>3</sub> (NaNO<sub>3</sub>) 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. При приготуванні калібрувальних розчинів замість дистильованої води використовують 1%-й алюмокалієвий галун, який в цьому випадку відіграє роль стабілізатора іонної сили. Вимірювання потенціалу калібрувальних розчинів проводять з використанням нітрат-селективного електрода та хлорсрібного електрода в якості електрода порівняння. Починають з низьких концентрацій, промиваючи кожен раз електрод розчином більш високої концентрації. За отриманими даними будують градувальний графік.

По осі абсцис відкладають значення  $pC(\text{NO}_3^-)$ , які відповідають розчинам порівняння азотнокислого калію або азотнокислого натрію:

$$c(\text{NO}_3^-) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \quad (pC(\text{NO}_3^-) = 1);$$

$$c(\text{NO}_3^-) = 0,01 \text{ моль/дм}^3 \quad (pC(\text{NO}_3^-) = 2);$$

$$c(\text{NO}_3^-) = 0,001 \text{ моль/дм}^3 \quad (pC(\text{NO}_3^-) = 3);$$

$$c(\text{NO}_3^-) = 0,0001 \text{ моль/дм}^3 \quad (pC(\text{NO}_3^-) = 4).$$

По осі ординат відкладають відповідне значення потенціалу E, мВ. Нахил градувальної функції повинен дорівнювати 56±3 мВ.

Випробувану пробу перемішують, поміщають в скляний стаканчик. Електроди промивають кілька разів водою, осушують фільтрувальним папером, підслідним розчином і лише потім занурюють у вимірюваний розчин і вимірюють потенціал електродної пари E, мВ.

Оформлення результатів:

По отриманому значенню  $E$  за градувальним графіком знаходять значення  $pC(\text{NO}_3^-)$ . Вміст нітратів, мг/кг, або масову концентрацію, мг/дм<sup>3</sup>, знаходять за значенням  $pC(\text{NO}_3^-)$  у відповідності з таблицями 1–3 в додатках.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима розбіжність між якими по відношенню до середньоарифметичної не повинна перевищувати, %:

30 – при вмісті нітратів до 200 мг/кг;

25 – при вмісті нітратів від 200 мг/кг і вище.

### Запитання та вправи до теми 7

1. Дайте визначення потенціометричному методу аналізу.
2. Яка апаратура використовується в потенціометрії?
3. Що таке електрод? Які типи електродів використовують в потенціометричних методах аналізу?
4. Які вимоги пред'являють до електродів порівняння?
3. Дайте характеристику хлорсрібному електроду: наведіть електродну реакцію, рівняння Нерста, вкажіть сферу застосування.
4. Що таке іонселективні електроди? Наведіть приклади.
5. Дайте характеристику скляному електроду: наведіть електродну реакцію, рівняння Нерста, вкажіть сферу застосування.
6. Що таке потенціометричне титрування? Способи визначення кінцевої точки титрування в потенціометричному титруванні.
6. У чому переваги потенціометричного титрування перед титруванням з візуальною індикацією КТТ?
7. Які прийоми використовують в прямій потенціометрії?
8. Як визначають вміст нітратів методом іонометрії?

## Тема 8

### Поверхневі явища

Будь-яка поверхня розділу різко відрізняється за своїми фізико-хімічними властивостями від внутрішніх частин обох сусідніх фаз.

Явища, які відбуваються на межі розділу фаз, називаються **поверхневими**.

Поверхневі явища спостерігаються на кожній межі розділу, протікають мимовільно і призводять до зменшення надлишку вільної енергії поверхні. До поверхневих явищ відносяться адсорбція, поверхневий натяг і змочування.

### Лабораторна робота № 14

#### Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів сталагмометричним методом

**Обладнання та хімічний посуд.** Сталагмометр; штатив; хімічні стакани ємністю 50 мл; термометр; гумова груша; гвинтовий затискач.

**Реактиви та матеріали.** Пропанол; бутанол; дистильована вода.

Мета роботи – сталагмометричним методом визначити поверхневий натяг розчинів пропанолу та бутанолу; побудувати ізотерми поверхневого натягу; розрахувати величину поверхневої активності пропанолу і бутанолу.

Молекули, що знаходяться в поверхневому шарі речовини, відчувають нерівноцінний вплив з боку дотичних фаз. Наприклад, молекули рідини на межі розділу рідина – газ, притягаються значно сильніше з боку рідини, ніж з боку газу. Внаслідок цього молекули поверхневого шару мають деяку некомпенсовану вільну енергією.

Згідно з другим законом термодинаміки система найбільш стійка при мінімальній вільної енергії. Тому рідина прагне скоротити свою поверхню, щоб зменшити поверхневу енергію.

Сила, що діє в бік зменшення поверхні, віднесена до одиниці довжини лінії, яка лежить на границі розділу фаз, називається **поверхневим натягом ( $\sigma$ )**.

Одиниця виміру поверхневого натягу – Дж/м<sup>2</sup> або Н/м.

Рівнодійна сил тяжіння, що впливають на молекули поверхневого шару, спрямована всередину рідини, тобто молекула як би втягується в рідину. На подолання цієї сили і переміщення молекул з об'єму на поверхню необхідно затратити роботу.

**Поверхневий натяг** також можна визначити як роботу, яку витрачає система на утворення одиниці поверхні розділу фаз або еквівалентну їй вільну енергію, що знаходиться на одиниці поверхні.

Для розчинів поверхневий натяг є функцією концентрації розчиненої речовини. Речовини, додавання яких до розчинника зменшує поверхневий натяг, називають поверхнево-активними (ПАР). Графічна залежність поверхневого натягу розчинів від концентрації розчиненої речовини за сталої температури називається ізотермою поверхневого натягу.

Величину  $g = -d\sigma/dc$  називають *поверхневої активністю* розчиненої речовини. Одиницею вимірювання поверхневої активності є [Гіббс]:  $1G = \text{Дж} \cdot \text{м} / \text{моль}$ .

Поверхневу активність ПАР при деякій концентрації  $c_1$  визначають графічно, проводячи дотичну до ізотерми поверхневого натягу в точці  $c = c_1$ ; при цьому поверхнева активність чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу дотичній до осі концентрацій:

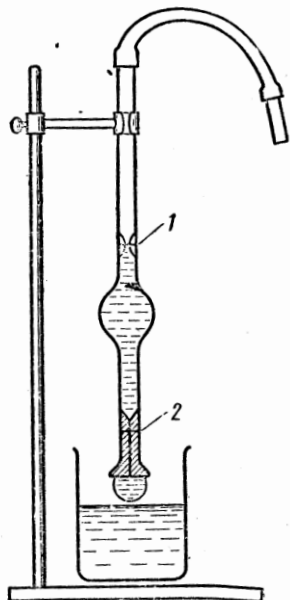
$$g = -\frac{d\sigma}{dc} = \text{tg}\alpha \quad (8.1)$$

Зі зростанням концентрації поверхнева активність ПАР зменшується, тому поверхневу активність речовини зазвичай визначають при нескінченно малій концентрації розчину; у цьому випадку її величина, що позначається  $g_0$ , залежить тільки від природи ПАР і розчинника. Досліджуючи поверхневий натяг водних розчинів органічних речовин, Траубе і Дюкло встановили для гомологічних рядів поверхнево-активних речовин наступне емпіричне правило:

У будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглеводневого ланцюга на одну групу  $\text{CH}_2$  збільшує поверхневу активність в 3–3.5 рази.

### Сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу.

Сталагмометрический метод визначення поверхневого натягу полягає у відліку крапель при повільному витіканні досліджуваної рідини з капіляра.



**Рис. 8.1. Сталагмометр:**

**1 – верхня мітка;**

**2 – нижня мітка**

Сталагмометр (рис. 8.1) являє собою скляну трубку з розширенням посередині і капіляром в нижній частині. Знизу трубка сталагмометра закінчується плоским диском, що дозволяє під час витікання рідини одержувати краплини однакового розміру. Розширена частина обмежена двома мітками. Перед роботою сталагмометр промивають дистильованою водою, потім ацетоном або етером, і ретельно висушують за допомогою струменю повітря з гумової груши. Досліджувану рідину зтягують в чистий та сухий прилад (рівень рідини повинен бути вище верхньої мітки) і дають рідині по краплях вилитися з сталагмометра в стаканчик. Швидкість витікання можна

регулювати за допомогою затиску на гумовій трубці в верхній частині сталагмометру (не більше 10 крапель за хвилину). Коли рівень рідини досягне верхньої мітки, починають відлік крапель; відлік продовжують до досягнення рівнем нижньої мітки. Експеримент повторюють 2–5 разів для кожного розчину для розрахунку поверхневого натягу використовують середнє значення  $n$ .

При застосуванні одного й того ж сталагмометру співвідношення поверхневого натягу різних рідин буде обернено пропорційне числу крапель рідин, які витікають з сталагмометру. Якщо однією з рідин є дистильована вода, то поверхневий натяг іншої рідини можна розрахувати за формулою:

$$\sigma_p = \sigma_e \cdot \frac{\rho_p \cdot n_e}{\rho_e \cdot n_p}, \quad (8.2)$$

де  $\sigma_e$  – поверхневий натяг води;  $\rho_e$  і  $\rho_p$  – густина води і досліджуваної рідини відповідно;  $n_e$  і  $n_p$  – число крапель води і досліджуваної рідини відповідно.

В даній роботі використовуються розбавлені розчини, тому можна прийняти, що  $\rho_v = \rho_p$  і вести розрахунок за формулою

$$\sigma_p = \sigma_v \cdot \frac{n_v}{n_p} \quad (8.3)$$

Значення поверхневого натягу води в залежності від температури наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

### Поверхневий натяг дистильованої води

Температура, °С	Поверхневий натяг, Дж/м <sup>2</sup>	Температура, °С	Поверхневий натяг, Дж/м <sup>2</sup>
12	$73,92 \cdot 10^{-3}$	19	$72,89 \cdot 10^{-3}$
13	$73,78 \cdot 10^{-3}$	20	$72,75 \cdot 10^{-3}$
14	$73,64 \cdot 10^{-3}$	21	$72,60 \cdot 10^{-3}$
15	$73,48 \cdot 10^{-3}$	22	$72,44 \cdot 10^{-3}$
16	$73,34 \cdot 10^{-3}$	23	$72,28 \cdot 10^{-3}$
17	$73,20 \cdot 10^{-3}$	24	$72,12 \cdot 10^{-3}$
18	$73,05 \cdot 10^{-3}$	25	$71,96 \cdot 10^{-3}$

Послідовність проведення:

Підготовлюють сталагмометр до роботи. Заповнюють сталагмометр водою та визначають кількість крапель води, що витікає з сталагмометра. Далі послідовно визначають середнє число крапель водних розчинів пропанолу і бутанолу з концентраціями 0,0625, 0,125, 0,25, 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Вимірювання починають з розчину найменшої концентрації.

Оформлення результатів:

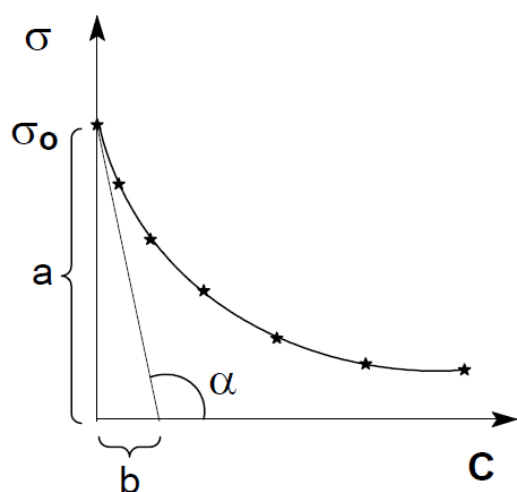
Результати експерименту заносять до табл. 8.2.

Значення поверхневого натягу водних розчинів пропанолу і бутанолу розраховують за рівнянням 8.3. За результатами розрахунків будують графічну залежність поверхневого натягу розчинів пропанолу та бутанолу від їх концентрації – ізотерму поверхневого натягу:  $\sigma = f(c)$ . Приклад ізотерми показано на рис. 8.2.

За кутом  $\alpha$  (рис. 8.2) нахилу дотичній, яку проводять до кривої  $\sigma = f(c)$  в точці  $c = 0$ ,  $\sigma = \sigma_0$ , визначають поверхневу активність  $g$  кожного з спиртів ( $g = \operatorname{tg} \alpha$ ).

### Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів сталагмометричним методом

Досліджувана речовина	Концентрація розчину, моль/дм <sup>3</sup>	Число крапель, $n$			Поверхневий натяг, Дж/м <sup>2</sup>
		Дослід 1	Дослід 2	Середнє	
Дистильована вода	-				
Пропанол	0,0625				
Пропанол	0,125				
Пропанол	0,25				
Пропанол	0,5				
Бутанол	0,0625				
Бутанол	0,125				
Бутанол	0,25				
Бутанол	0,5				



**Рис. 8.2. Ізотерма  
поверхневого натягу**

Далі перевіряють одержані величини поверхневої активності пропанолу та бутанолу на відповідність правилу Дюкло-Траубе: одержане значення поверхневої активності бутанолу повинно бути у 3–3,2 рази більше за значення поверхневої активності пропанолу.

### Лабораторна робота № 15

#### Визначення каратиноїдного складу олій методом тонкошарової хроматографії

**Обладнання та хімічний посуд.** Камера для тонкошарової хроматографії, платівка для ТШХ, колба 25 см<sup>3</sup>, піпетка, ніж, дошка, ступка, тертушка.

**Реактиви та матеріали.** Проби олій, які містять каротиноїди (олія шипшини, олія обліпихи); рослинна сировина (морква, горобина); стандартний розчин  $\beta$ -каротина; суміш для елюювання гексан-бензол (29:1); хлороформ.

Мета роботи – експериментально визначити каротиноїдний склад зразків сировини методом тонкошарової хроматографії.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) – хроматографічний метод, заснований на використанні тонкого шару адсорбенту в якості нерухомої фази. Він заснований на тому, що визначувані речовини по-різному розподіляються між сорбуючим шаром і елюентом, який протікає через нього, внаслідок чого відстань, на яку ці речовини зміщуються по шару за один і той же час, розрізняється.

Класична, найбільш проста та використовувана методика тонкошарової хроматографії включає наступні етапи:

- 1) нанесення аналізованої проби на шар сорбенту;
- 2) розподіл компонентів проби на окремі зони в потоці рухливої фази;
- 3) виявлення зон на шарі сорбенту (часто реагентом, що утворює з речовинами, які розділяються, забарвлені сполуки);
- 4) кількісне оцінювання отриманого розподілу, включаючи визначення величини утримування і вмісту речовин в зонах одержаної хроматограми.

Тонкошарова хроматографія надає великі можливості для аналізу і розділення речовин, оскільки і сорбент, і елюенти можуть змінюватись в широких межах. Тонкошарова хроматографія широко використовується у фармацевтичній, медичній, харчовій галузях, а також в академічній та промисловій науці.

Послідовність проведення:

Розчин елюента наливають в камеру, закривають кришкою і залишають на 15 хв, для насичення камери парами розчинника.

З рослинних олій готують розчини в хлороформі в співвідношенні олія:розчинник (1:2).

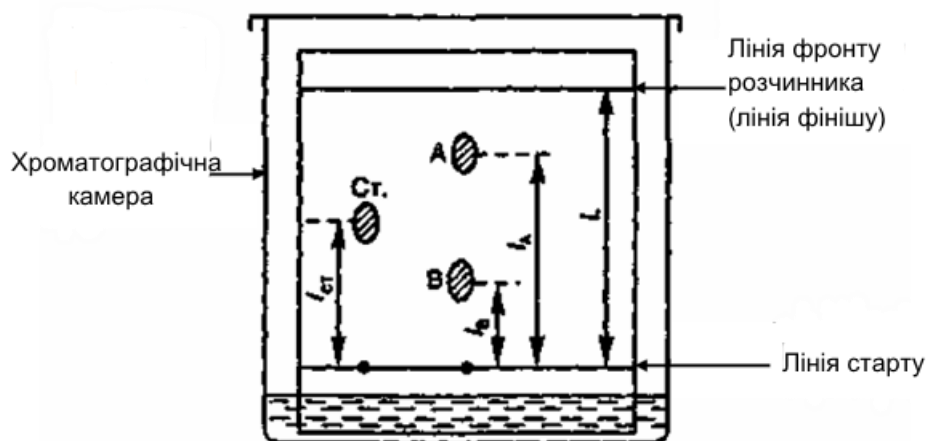
При аналізі сирого рослинного матеріалу близько 1 г сировини заливають 5 см<sup>3</sup> хлороформу в колбі 25 см<sup>3</sup> та екстрагують близько 1,5 г. Після екстракції розчин фільтрують, фільтрат використовують для визначення.



Стандартний розчин  $\beta$ -каротину розводять хлороформом до концентрації близької до концентрації досліджуваного розчину (оцінити за літературними даними).

На хроматографічній платівці розмічають лінію старту на відстані 1 см від краю пластинки. На лінію старту наносять плями досліджуваних розчинів і стандартного розчину  $\beta$ -каротину (діаметр плями не більше 0,5 см).

Підсушують платівку, не допускаючи, проте, повного висушування плями проби. Опустити пластинку в камеру, рівень елюента на 0,3 см від початку плями (рис. 8.3).



**Рис. 8.3. Схема поділу компонентів А і В методом ТШХ, заштриховані плями – положення компонентів на хроматограмі в кінці досліду**

**!Хроматографування та висушування пластинки до і після хроматографування проводити в затемненому приміщенні або захищаючи хроматографічну камеру від дії прямого світла для уникнення знебарвлення хроматографічних зон, оскільки  $\beta$ -каротин має високу фотолабільність!**

По досягненню розчинника 0,5...1,0 см від кінця платівки, дістають її з камери, відзначають олівцем лінію фронту і чекають випаровування елюента.

Оформлення результатів:

Так як  $\beta$ -каротин забарвлений, проявлення не потрібно. Виміряють лінійкою відстань, пройдену розчинником і

досліджуваними компонентами (рис. 8.3). Зазвичай при вимірі вибирають точку в центрі плями.

Розраховують відносну рухливість, яка дорівнює відношенню відстані  $l$ , пройденої досліджуваною речовиною, до відстані  $L$ , пройденої розчинником:

$$R_f = \frac{l}{L}. \quad (8.4)$$

Отримане значення  $R_f$  для досліджуваних об'єктів порівнюють з  $R_f$  для стандартного розчину  $\beta$ -каротину, а також з літературною величиною (0,38).

За необхідності можна візуально ідентифікувати плями  $\alpha$ -каротину і  $\gamma$ -каротину за величиною плям, беручи до уваги, що в природних об'єктах  $\alpha$ -каротину в середньому в 5 разів менше ніж  $\beta$ -каротину, а  $\gamma$ -каротину – сліди.

### **Запитання та вправи до теми 8**

1. Що таке поверхневий натяг? За рахунок чого він виникає на поверхні рідин? В яких одиницях вимірюють поверхневий натяг?
2. Що таке поверхнева активність. Поясніть методику її визначення графічним методом, користуючись ізотермою поверхневого натягу.
3. Сформулюйте правило Дюкло-Траубе.
4. Який метод називають тонкошаровою хроматографією? Опишіть методику виконання аналізу методом висхідної ТШХ.
5. Як проводять ідентифікацію речовин за допомогою методу ТШХ? Що таке відносна рухливість компоненту?

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Семенишин Д. І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : навч. посібник / Д. І. Семенишин, М. М. Ларук. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 148 с.
2. Аналітична хімія: підручник / [Н. К. Федущак, Б. І. Бідниченко, С. Ю. Крамаренко та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Тарасова В. В. Метрологія, стандартизація і сертифікація : підручник / В. В. Тарасова, А. С. Малиновський, М. Ф. Рибак . – К. : Центр навчальної літератури, 2006. – 264 с.
4. Фізична та колоїдна хімія : навч. посібник / Ю. О. Савгіра, С. О. Самойленко, О. В. Добровольська, О. Ф. Аксьонова. – Х. : ХДУХТ, 2006. – 162 с.
5. Фізична і колоїдна хімія : підручник / [В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін.]. – Х. : Прапор : Видавництво УкрФА, 1999. – 368 с.
6. Пілюгіна І. С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії: лабораторний практикум / І. С. Пілюгіна, О. В. Добровольська, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 354 с.
7. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие / Я. И. Коренман, Р. П. Лисицкая. – Воронеж : ВГТА, 2002. – 408 с.

## ДОДАТОК А

Таблиця А.1

**Вміст нітратів, мг/кг, у продуктах із вмістом сухих речовин  
нижче 20% залежно від значення  $pC(\text{NO}_3^-)$  (для розведення в 5  
разів, у випадку розведення в 10 разів, результати треба  
помножити на 2)**

$pC(\text{NO}_3^-)$	Соті частки $pC(\text{NO}_3^-)$									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9188	8979	8775	8575	8380	8189	8003	7843	7643	7459
1,7	7299	7133	6970	6812	6656	6505	6357	6212	6071	5933
1,8	5798	5666	5537	5411	5287	5167	5049	4935	4822	4712
1,9	4605	4500	4398	4298	4200	4104	4011	3920	3830	3743
2,0	3658	3575	3439	3414	3336	3260	3186	3113	3043	2973
2,1	2906	2840	2775	2712	2650	2590	2531	2473	2417	2362
2,2	2308	2256	2204	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	1751	1711	1672	1634	1697	1560	1525	1490
2,4	1456	1428	1391	1359	1328	1298	1268	1239	1211	1184
2,5	1157	1180	1105	1080	1055	1031	1007	985	962	940
2,6	919	898	877	858	838	819	800	732	764	747
2,7	730	713	679	681	666	650	636	621	607	593
2,8	580	567	554	541	529	517	505	493	482	471
2,9	461	450	440	430	420	410	401	392	382	374
3,0	366	357	349	341	334	326	319	311	304	297
3,1	291	284	277	271	265	259	153	247	242	236
3,2	231	226	220	215	210	206	201	196	192	188
3,3	183	179	175	171	167	163	160	156	152	149
3,4	146	142	139	136	133	130	127	124	121	118
3,5	116	113	110	108	105	103	101	98	96	94
3,6	92	89	87	85	83	81	80	78	76	75
3,7	73	71	69	68	66	65	64	62	61	59
3,8	58	56	55	54	53	52	51	49	48	47
3,9	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37
4,0	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Вміст нітратів, мг/кг, у продуктах із вмістом сухих речовин  
нижче 20...35% залежно від значення  $pC(\text{NO}_3^-)$  (для розведення в  
5 разів, у випадку розведення в 10 разів, результати треба  
помножити на 2)**

$pC(\text{NO}_3^-)$	Соті частки $pC(\text{NO}_3^-)$									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9033	8827	8626	8430	8238	8050	7867	7688	7513	7342
1,7	7175	7012	6852	6696	6544	6395	6249	6107	5968	5832
1,8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1,9	4527	4424	4323	4225	4129	4035	3943	3853	3765	3680
2,0	3596	3514	3434	3356	3280	3205	3132	3061	2991	2923
2,1	2856	2791	2728	2666	2605	2546	1488	2431	2376	2322
2,2	2269	2217	2161	2117	2069	2022	1976	1931	1887	1844
2,3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465
2,4	1432	1399	1367	1336	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2,5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	924
2,6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2,7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583
2,8	570	557	544	532	520	508	496	485	474	463
2,9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	363
3,0	360	351	343	336	328	320	313	309	299	292
3,1	286	279	273	267	261	255	249	243	238	232
3,2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184
3,3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3,4	143	140	137	134	131	128	125	121	119	116
3,5	114	111	109	106	104	101	99	97	95	92
3,6	90	88	86	84	82	80	78	77	75	73
3,7	72	70	68	67	65	64	62	61	60	58
3,8	57	56	54	53	52	50	49	48	47	46
3,9	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36

**Вміст нітратів, мг/дм<sup>3</sup>, у соках, напоях, коктейлях залежно  
від значення  $pC(NO_3^-)$**

$pC(NO_3^-)$	Соті частки $pC(NO_3^-)$									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,0	6200	6058	5920	5786	5654	5525	5400	5277	5157	4050
1,1	4924	4812	4700	4598	4491	4389	4289	4191	4096	4003
1,2	3910	3823	3736	3651	3567	3486	3407	3329	3254	3179
1,3	3107	3036	2969	2900	2833	2769	2706	2644	2584	2527
1,4	2468	2412	2357	2304	2251	2200	2149	2101	2053	2006
1,5	1960	1915	1872	1829	1788	1747	1707	1668	1630	1594
1,6	1597	1521	1487	1453	1420	1388	1356	1325	1295	1265
1,7	1237	1219	1181	1154	1128	1102	1077	1052	1029	1005
1,8	983	960	938	917	896	875	856	836	817	798
1,9	780	762	745	728	711	695	680	664	649	634
2,0	620	605	690	580	565	552	540	527	515	504
2,1	402	481	470	460	450	440	430	420	410	400
2,2	390	380	370	365	360	350	340	330	325	320
2,3	310	300	295	290	280	275	270	260	255	250
2,4	245	240	235	230	225	220	215	210	205	200
2,5	195	190	185	18	175	170	170	165	160	160
2,6	155	150	145	140	140	165	130	130	125	125
2,7	120	120	120	115	110	110	110	105	100	100
2,8	98	96	94	92	90	87	85	84	82	80
2,9	78	76	74	73	71	69	68	66	65	63
3,0	62	62	60	59	58	56	55	54	53	52
3,1	48	48	47	46	45	44	43	42	41	40
3,2	39	38	37	36	35	34	34	33	33	32
3,3	31	-	-	-	-	28	-	-	-	-
3,4	24	-	-	-	-	22	-	-	-	-

Навчальне електронне видання  
комбінованого використання  
Можна використовувати в локальному та мережному режимах

# **ХІМІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ**

Частина 1

Методичні вказівки до самостійної підготовки  
та виконання лабораторних робіт

для студентів спеціальності 076 «Підприємництво, торгівля  
та біржова діяльність»

Укладачі:  
ПІЛЮГІНА Інна Сергіївна  
ОТРОШКО Наталія Олександрівна

Відповідальна за випуск зав. кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування  
д-р техн. наук, проф. В. В. Євлаш

Техн. редактор Н. А. Кобилко

План 2016 р., поз. 59 /\_\_

---

Підп. до друку 06.04.2017. Один електронний оптичний диск (CD-ROM); супровідна  
документація. Об'єм даних 0,2 Мб. Тираж 100 прим.

---

Видавець і виготівник  
Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.2012 р.