

М. М. Більченко Р. М. Пшеничний

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Задачі та вправи

Навчальний посібник



Суми
Університетська книга
2015

УДК 543.2(075.8)
ББК 244я73
Б 61

Рекомендовано до друку вченою радою Сумського державного педагогічного університету імені А.С. Макаренка. Протокол № 13 від 22.08.2015

Рецензенти:

Омельчук А.О. — доктор хімічних наук, чл.-кор. НАН України;

Чебанов В. А. — доктор хімічних наук, професор;

Скляр А.М. — кандидат хімічних наук, доцент

Більченко М. М.

Б 61 Аналітична хімія. Задачі та вправи : навчальний посібник / Більченко М. М., Пшеничний Р. М. — Суми : Університетська книга, 2015. — 205 с.

ISBN 978-966-680-766-6

Навчальний посібник укладено згідно з програмою навчальної дисципліни «Аналітична хімія» для природничих спеціальностей вищих навчальних закладів.

Розділи посібника складаються з короткого теоретичного вступу, прикладів розв'язування задач та завдань для самостійної роботи. Наведено контрольні запитання та тестові завдання для поточного та підсумкового контролю знань. Додаток містить довідкову інформацію.

Призначений для забезпечення самостійної роботи студентів.

УДК 543.2(075.8)
ББК 244я73

ISBN 978-966-680-758-1

© Більченко М. М., Пшеничний Р. М.
© ТОВ «ВТД “Університетська книга”», 2015

Зміст

Передмова	5
Вступ	6
Правила та рекомендації до математичних розрахунків	6
Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань	8
Основні молярні величини. Кількісний склад розчинів	12
Частина I Теоретичні основи хімічного аналізу	19
1.1. Чутливість аналітичних реакцій	19
1.2. Рівновага в гомогенних системах	24
1.2.1. Дисоціація електролітів. Активність. Йонна сила	25
1.3. Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі	34
1.3.1. Реакції кислотно-основної взаємодії	34
1.3.1.1. Йонний добуток води. Обчислення рН розчинів кислот і основ	35
1.3.1.2. Буферні розчини	43
1.3.1.3. Гідроліз солей	52
1.3.2. Реакції осадження-розчинення	62
1.3.2.1. Рівновага в гетерогенних системах. Розчинність та осадження малорозчинних сполук	62
1.3.2.2. Фактори впливу на розчинність малорозчинних сполук	70
1.3.2.3. Послідовне осадження	77
1.3.3. Реакції окиснення-відновлення	81
1.3.3.1. Окисно-відновні потенціали	81
1.3.3.2. Напрямок реакцій окиснення-відновлення	86
1.3.4. Реакції комплексоутворення	90
1.3.4.1. Дисоціація комплексних сполук	90
1.3.4.2. Комплексоутворення в реакціях розчинення та осадження	95
Тестові завдання. Теоретичні основи хімічного аналізу	102

Частина II. Методи хімічного аналізу	108
2.1. Гравіметричний аналіз	108
2.1.1. Розрахунок наважки речовини і кількості осаджувача	109
2.1.2. Розрахунки за результатами гравіметричного аналізу	117
2.2. Титриметричний метод аналізу	124
2.2.1. Розчини в титриметричному аналізі	125
2.2.2. Кислотно-основне титрування	133
2.2.3. Титрування за методом осадження	147
2.2.4. Комплексометричне титрування	151
2.2.5. Окисно-відновне титрування	157
2.3. Фізико-хімічні методи аналізу	165
2.3.1. Електрохімічні методи аналізу	165
2.3.2. Фотометричні методи аналізу	175
2.3.3. Хроматографічні методи аналізу	182
Тестові завдання. Методи хімічного аналізу	192
Список використаної та рекомендованої літератури	198
ДОДАТОК	199

Передмова

Теорія та практика хімічного аналізу передбачають виконання математичних обчислень та розрахункових задач, які закладаються завданнями лабораторного практикуму, а також забезпечують більш глибоке осмислення теоретичних основ аналітичної хімії.

Пропонований навчальний посібник укладено згідно з програмою навчальної дисципліни «Аналітична хімія» для природничих спеціальностей і напрямів підготовки.

Розділи навчального посібника відповідають структурі теоретичних основ якісного та кількісного аналізу. На початку кожного розділу наведено короткий теоретичний вступ та основні поняття, а також приклади розв'язування задач.

Для оптимальної організації самостійної роботи рекомендується спочатку ознайомитися з основними поняттями теорії та прикладами розв'язування задач, що надає можливість ґрунтовно опанувати дану методику. Посібник містить також достатню кількість задач для організації самостійної роботи студентів та складання контрольних завдань. Наприкінці кожного розділу наведені контрольні запитання, які можуть бути використані для підготовки до поточного й підсумкового контролю знань. Запропоновані також тестові завдання.

Посібник створено на основі багаторічного досвіду викладання курсу аналітичної хімії для студентів за напрямом підготовки 6.040101 «Хімія». Разом з тим у роботі використовувалися й матеріали підручників і посібників, наведених у списку літератури.

Навчальний посібник написаний з використанням сучасної української хімічної термінології і номенклатури. Додатки містять таблиці з основним довідковим матеріалом.

Автор висловлює вдячність рецензентам за критичні зауваження та цінні побажання щодо удосконалення змісту посібника.

Вступ

Правила та рекомендації до математичних розрахунків

Математичні обчислення становлять важливу й необхідну частину аналітичних робіт, а також є обов'язковими у виконанні розрахункових задач. Для одержання точних результатів обчислень необхідно користуватися певними правилами у виконанні розрахунків.

Якщо в розрахунках використовують результати вимірювань з різною абсолютною недостовірністю, недостовірність кінцевої величини визначається найбільш недостовірним результатом.

Число складається із достовірних і недостовірних цифр. Є числа абсолютно достовірні: кількість дослідів, кількість проб тощо. Округлена цифра в числі є недостовірною. Цифра, яка одержана в результаті вимірювання, як значення відліку між поділками шкали, теж є недостовірною. Достовірними є тільки ті цифри в числі, які одержані в результаті обчислень в діях з достовірними цифрами.

Правильним є такий результат, у якому всі цифри, крім останньої, достовірні. Точність результату обчислення не може бути вищою за точність найменш точного числа в цих розрахунках, тобто кінцевий результат повинен мати стільки ж десяткових знаків (при складанні і відніманні), або стільки значущих цифр (при множенні та діленні), скільки їх має найменш точне число, яке використовують в обчисленнях. *Значущими* називаються всі достовірно відомі цифри плюс перша із недостовірних, тобто всі результати необхідно округлювати до першої недостовірної цифри. Остання цифра кінцевого результату повинна бути одержана внаслідок округлення.

Результатом вимірювання чи розрахунку має бути число, яке складається зі значущих цифр. Кількість значущих цифр визначає точність числа. *Значущими цифрами* числа називаються всі його цифри, окрім нулів, які стоять зліва. Наприклад, число 450 містить три значущих цифри, число 10,25 — чотири значущих цифри, число 0,052 — дві значущих цифри. Нуль у числах може бути значущою і незначущою цифрою. Нулі, які знаходяться в числі між іншими цифра-

ми, завжди є значущими. Нулі в кінці числа теж є значущими. Нулі, які знаходяться на початку числа, є незначущими і використовуються для зазначення місця коми десяткового дробу. У такому разі нулі краще виключити, а число записати з використанням множника 10^n .

Приклад. Число 0,0001 — $1 \cdot 10^{-4}$. Якщо у числі 200 одна значуща цифра, його слід записати $2 \cdot 10^2$, якщо три — $2,00 \cdot 10^2$.

При проведенні математичних операцій кількість значущих цифр у результаті обчислення визначається точністю заданих, вихідних чисел.

При додаванні й відніманні точність результатів повинна дорівнювати найменшій точності вихідних чисел. Тобто, кількість значущих цифр суми або різниці визначається кількістю значущих цифр числа з найменшою кількістю десяткових знаків. *Приклад:* $0,537 + 0,018 + 0,25 = 0,81$.

Числа з показниками ступеня трансформують до чисел з найбільшим значенням показника. *Приклад:* $4 \cdot 10^{-5} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 0,004 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 3,0 \cdot 10^{-2}$.

При множенні та діленні результат обчислення повинен мати стільки значущих цифр, скільки їх має число із тих, що ввійшли до розрахунку, у якому значущих цифр найменше. *Приклад:* $0,12 \cdot 9,6784 = 1,2$.

При піднесенні числа до степеня одержане число має стільки цифр, скільки їх має число в основі. *Приклад:* $1,25^2 = 1,56$.

Відносна недостовірність результату збільшується в число разів, що дорівнює показнику степеня. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється.

При логарифмуванні кількість значущих цифр у мантисі дорівнює кількості цифр, яку має нестепеневий член числа. Характеристика логарифма не входить до числа значущих цифр, вона зазначає порядок числа під знаком логарифма. *Приклад:* $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$.

При обчисленні антилогарифма числа кількість значущих цифр зменшується. *Приклад:* $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

У проміжних результатах достатньо зберігати на одну недостовірну цифру більше, ніж того вимагають правила округлення, а в кінцевому результаті недостовірна цифра округлюється. Рекомендується округлення числа виконувати після проведення всіх математичних дій.

Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань

При проведенні хімічного аналізу не обмежуються одиничним визначенням, а виконують, як правило, декілька паралельних визначень для одного й того самого зразка за однакових умов. Середній результат паралельних визначень називається **результатом аналізу** і позначається $\bar{x}$ або $\bar{c}$. Відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення (μ) величини називається **похибкою визначення**.

За характером та походженням похибки поділяють на три групи:

- 1) *промахи* — це грубі похибки, які значно змінюють результат аналізу. Причиною промахів є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі. Промахи практично неможливо виправити;
- 2) *випадкові похибки* — невизначені за знаком і величиною та практично не передбачені. Ці похибки можуть бути компенсовані додатковим числом паралельних визначень. Випадкові похибки впливають на *відтворюваність* аналітичного визначення. Відтворюваність характеризує ступінь наближення результатів одиничних визначень або ж відхилення окремих результатів відносно середнього арифметичного. Відтворюваність встановлюють за допомогою статистичної обробки результатів визначень;
- 3) *систематичні похибки* — постійні за знаком і приблизно однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені й попереджені за допомогою порівняння результатів аналізу кількома різними методами, використання стандартних зразків (еталонів).

Для встановлення похибки визначення (вимірювання) розраховують абсолютну і відносну похибку визначення (вимірювання).

Абсолютною похибкою визначення називають відхилення результату аналітичного визначення від істинного значення вимірюваної величини:

$$\Delta x_i = x_i - \mu, \text{ або } \Delta \bar{x} = \bar{x} - \mu.$$

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини x .

Відотною похибкою визначення називають відношення абсолютної похибки до істинного значення вимірюваної величини.

$$\varepsilon = (\Delta x_i / \mu) \cdot 100 \, \%.$$

Відносна похибка не має знаку.

Виходячи з основної мети хімічного аналізу — одержання результату максимально наближеного до істинного значення, для оцінки точності аналізу та відтворюваності результатів визначення, виконують статистичну обробку результатів. Для цього розраховують такі показники:

1. **Середнє арифметичне (x)** — середнє арифметичне значень вибірки (n):

$$x = \frac{1}{n} \cdot \sum x_i,$$

де x_i — окреме одиничне вимірювання;

n — вибірка (кількість паралельних вимірювань, визначень). Якщо число n набуває великих значень, тоді $x \rightarrow \mu$, тобто середнє арифметичне представляє деяке наближення до істинного значення.

2. **Стандартне відхилення окремого визначення (S)**, яке характеризує розсіювання (дисперсію) результатів у вибірці. Стандартне відхилення має ту саму розмірність, що й x .

$$S = \sqrt{\sum (x_i - x)^2 / (n - 1)}.$$

3. **Стандартне відхилення середнього арифметичного (S_x)**, яке оцінює відтворюваність результатів аналізу:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\sum (x_i - x)^2 / n(n - 1)}.$$

4. **Інтервал довірчих значень** — дає оцінку точності методу й правильності результатів аналізу за умови відсутності систематичної похибки. Він вказує, в яких межах найбільш імовірна відповідність середнього значення x істинному μ . Інтервал довірчих значень визначається кривою t — розподілу Стюдента і обчислюється за формулою

$$\delta = x \pm \mu = \pm t_{p,n} \cdot S_x,$$

де S_x — стандартне відхилення середнього;

$t_{p,n}$ — коефіцієнт Стюдента при довірчій імовірності P залежно від кі-

лькості визначень n . Значення коефіцієнтів Стюдента при різних P і n містять довідники (див. додаток, табл. 1);

δ – найбільш імовірна похибка аналізу при обраній довірчій імовірності. Чим більше число паралельних визначень n тим менший довірчий інтервал і тим вища точність аналізу.

Довірча ймовірність P показує ймовірність попадання результатів у заданий інтервал. Інтервал довірчих значень, як правило, розраховують за $P = 0,95$.

Отже, істинне значення (найбільш імовірне значення) вимірюваної величини знаходиться в довірчому інтервалі

$$\mu = x \pm \delta.$$

Доцільно розрахувати *відносну похибку визначення*:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{x} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Для одержання правильних (надійних) результатів аналізу встановлюють статистичну достовірність середнього значення x , тобто необхідно визначити сумнівні результати, отримані внаслідок грубої помилки. Для виявлення сумнівного результату за умови $3 < n < 10$ використовують Q -критерій:

$$Q = x_1 - x_2 / R,$$

де x_1 – значення, яке викликає сумнів;

x_2 – сусіднє з ним значення;

R – розмах варіювання, дорівнює $x_{\max} - x_{\min}$.

Розраховану величину Q порівнюють із табличним значенням $Q(P, n)$, (див. додаток, табл. 2). Якщо $Q > Q(P, n)$, то це вказує на наявність грубої помилки і сумнівний результат не беруть до уваги в статистичних розрахунках.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Скільки значущих цифр містять числа: 0,02; 2,004; 20,4040; 204,0?
2. Числа 2,5050; 15,9350; 0,1527 заокругліть з точністю до чотирьох, трьох, двох значущих цифр.
3. Знайдіть суму наближених чисел: 12,9457 і 3,43; 7,9458 і 0,4; 25,52 і 0,0074.

4. Запишіть з необхідною точністю суму мас речовин у таких випадках: а) $m_1 = 2,16$ г; $m_2 = 0,1218$ г; б) $m_1 = 2,1417$ г; $m_2 = 4,2020$ г; в) $m_1 = 50,80$ г; $m_2 = 10,2056$ г; $m_3 = 50,20$ г.
5. Обчисліть з точністю до двох значущих цифр вміст (%) за масою кристалізаційної води в мідному купоросі.
6. Обчисліть з точністю до трьох значущих цифр вміст (%) за масою кристалізаційної води в кристалічній соді.
7. Обчисліть абсолютну та відносну недостовірність зважування на технічних терезах, якщо одержаний результат дорівнює: 2,15 г; 21,50 г.
8. Обчисліть абсолютну і відносну недостовірність зважування на аналітичних терезах, якщо одержаний результат має такі значення (г): 0,6743; 1,4587; 15,5598.
9. Обчисліть абсолютну і відносну похибку вимірювання об'єму мірним циліндром, якщо одержані результати мають такі значення (мл): 2,5; 8,4; 86,8.
10. Обчисліть відносну похибку в результаті заокруглення: а) молярної маси HCl з величини 36,45 до 36,5 г/моль; молярної маси H_2SO_4 з 98,056 г/моль до 98 г/моль.
11. Обчисліть абсолютну та відносну похибку визначення кристалізаційної води в мідному купоросі, якщо результат аналізу дорівнює 34,8 %.
12. Обчисліть абсолютну та відносну похибку визначення кристалізаційної води в соді $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, якщо результат аналізу дорівнює 62,4 %.
13. Обчисліть абсолютну та відносну похибки визначення вмісту Сульфору в піриті, якщо результат аналізу дорівнює 54,2 %.
14. Обчисліть абсолютну та відносну похибки визначення вмісту Барію у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, якщо результат аналізу дорівнює 55,4 %.
15. За результатами хімічного аналізу встановлено, що масова частка Кальцію в зразку кальцій карбонату дорівнює 38,4 %. Обчисліть абсолютну і відносну похибки визначення.
16. За результатами хімічного аналізу встановлено, що масова частка Феруму в зразку Fe_2O_3 дорівнює 69,4 %. Обчисліть абсолютну та відносну похибки визначення.
17. У результаті вимірювання водневого показника водного розчину одержали такі значення рН: 2,16; 2,18; 2,20; 2,12; 2,02. Виконати

найте статистичну обробку результатів вимірювань: обчисліть стандартне відхилення окремого вимірювання та встановіть інтервал довірчих значень.

18. За результатами хімічного аналізу одержано такі значення масової частки Al_2O_3 у мінералі топаз (%): 53,96; 54,08; 54,05; 54,10; 54,15. Виконайте статистичну обробку результатів аналізу: визначте інтервал довірчих значень вмісту Al_2O_3 ($P = 0,95$).
19. Виконайте статистичну обробку результатів паралельних вимірювань: 4,22; 4,24; 4,28; 4,50; 4,30 ($P = 0,95$).
20. За результатами спектрофотометричного визначення масова частка цинку в металевому сплаві має такі значення (%): 0,60; 0,61; 0,63; 0,65. Обчисліть стандартне відхилення середнього арифметичного і відносну похибку аналізу (визначення).
21. За результатами спектрофотометричного визначення вміст Феруму в пробі природної води має такі значення (мг/л): 0,01; 0,015; 0,017; 0,02. Обчисліть інтервал довірчих значень і відносну похибку визначення.

Основні молярні величини. Кількісний склад розчинів

У більшості аналітичних визначень використовуються хімічні реакції. Обчислення за результатами хімічного аналізу ґрунтуються на законах та правилах стехіометрії рівнянь хімічних реакцій. Хімічні реакції відбуваються у взаємодії між структурними одиницями (молекулами, атомами, йонами, радикалами) речовини. Для кількісної характеристики числа структурних одиниць застосовують фізичну величину „кількість речовини”.

Кількість речовини (n) пропорційна числу структурних одиниць речовини. Одиницею вимірювання кількості речовини є *моль*. 1 моль речовини містить $6,022 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць. Це число є однією з найважливіших констант і має назву — **число Авогадро (N_A)**.

Кількість речовини оцінюють за результатами вимірювання фізичних величин: маса (m), системна одиниця вимірювання — кг, допускається — г, мг; об'єм (V), системна одиниця вимірювання — м^3 , допускається — дм^3 , см^3 , л, мл; густина (ρ), одиниця вимірювання — кг/м^3 , допускається — г/см^3 , г/мл , кг/л .

Для характеристики кількості речовини використовують молярні величини: молярна маса (M), молярний об'єм (V_m), молярна концентрація (C_m).

Молярна маса речовини $M(A)$ — маса одного моля речовини A . Обчислюється як відношення маси речовини $m(A)$ до її кількості $n(A)$. Одиниця вимірювання — кг/моль, у практичному користуванні — г/моль, кг/кмоль.

Молярна концентрація речовини $C_m(A)$ — це відношення кількості речовини $n(A)$ до об'єму її розчину $V(A)$. Одиниця вимірювання — моль/м³, у практичному користуванні — моль/дм³, моль/л. Застосовується короткий запис одиниці молярної концентрації — M : $C_m(A) = 1 \text{ моль/л}$, або $C_m(A) = 1 \text{ M}$.

Молярна концентрація еквівалентів речовини $C_E(A)$ — це відношення кількості еквівалентів речовини $n_e(A)$ до одиниці об'єму її розчину $V(A)$. Одиниці вимірювання — моль/м³, на практиці — моль/дм³, моль/л. Застосовується короткий запис одиниці вимірювання — n . (за традиційною назвою „нормальна” концентрація): $C_E(A) = 1 \text{ моль/л}$, або $C_E(A) = 1 \text{ н}$.

В аналітичній практиці та в розрахунках часто користуються масовою концентрацією.

Масова концентрація — це відношення маси речовини $m(A)$ до одиниці об'єму її розчину $V(A)$. Одиниці вимірювання — кг/м³, практично користуються одиницями — г/л, мг/л.

У кількісному аналізі використовують масову концентрацію — **титр** (T), одиниця вимірювання — г/мл, г/см³.

Для визначення вмісту речовини (компонента) в суміші або розчині застосовують відносні фізичні величини: **масову частку** (ω) та **молярну частку** (χ) речовини. Ці величини безрозмірні, і, як правило, їх вимірюють у відсотках (%), рідше — у промілях (pm).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте масову частку та молярну концентрацію речовини Na_2SO_4 у розчині, який одержали розчиненням 12,0 г натрій сульфату у 200 мл води.

Розв'язання

Визначимо масу розчину, вважаючи що $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 1 \text{ г/см}^3$:

$$m = 12,0 + 200 = 212 \text{ (г)}.$$

$$\text{Масова частка } \text{Na}_2\text{SO}_4 (\%): \omega = \frac{12,0}{212} \cdot 100 \% = 5,66 \%.$$

Для визначення молярної концентрації, розрахуємо кількість речовини Na_2SO_4 :

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}; n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{12}{142} = 0,085 \text{ (моль)}$$

Вважаємо, що об'єм розчину практично дорівнює об'ємові води,

$$C_m = \frac{0,085}{0,2} = 0,43 \text{ (моль/л)}.$$

Відповідь: $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,66 \%$, $C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,43 \text{ моль/л}$.

Приклад 2. Який об'єм 10 % розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для приготування 2 л 0,5 М розчину?

Розв'язання

Розрахуємо масу H_2SO_4 , яка міститься у 2 л 0,5 М розчину:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}; C_m = n / V; n = C_m \cdot V = 0,5 \cdot 2 = 1 \text{ (моль)}.$$

$$m = n \cdot M = 1 \cdot 98 = 98 \text{ (г)}.$$

Знайдемо масу 10 % розчину кислоти, в якому розчинено 98 г H_2SO_4 :

$$m = 98/0,1 = 980 \text{ (г)}.$$

Визначаємо об'єм розчину кислоти:

$$V = m/\rho = 980/1,07 = 916 \text{ (мл)}.$$

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 916 \text{ мл}$.

Приклад 3. Який об'єм води необхідно додати до 250 мл хлоридної кислоти з титром $T(\text{HCl}) = 0,036500$ г/мл для приготування 0,2 М розчину?

Розв'язання

Визначимо масу HCl у 250 мл кислоти:

$$T = m/V, \quad m = T \cdot V = 0,036500 \cdot 250 = 9,125 \text{ (г)}.$$

Обчислимо кількість речовини HCl : $M(\text{HCl}) = 36,5$ г/моль.

$$n = \frac{m}{M} = 9,125 / 36,5 = 0,25 \text{ (моль)}.$$

Визначимо об'єм 0,2 М розчину:

$$V = n/M = 0,25/0,2 = 1,25 \text{ (л)}.$$

Об'єм необхідної води дорівнює: $1250 - 250 = 1000$ (мл).

Відповідь: $V(\text{H}_2\text{O}) = 1000$ мл.

Приклад 4. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалента H_2SO_4 в розчині з $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,022457$ г/мл.

Розв'язання

Величина молярної концентрації дорівнює кількості речовини в 1 л розчину:

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = T(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000 / M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,022457 \cdot 1000 / 98 = 0,229 \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{Оскільки } M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

$$C_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,458 \text{ моль/л}.$$

Відповідь: $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,229$ моль/л, $C_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,458$ моль/л.

Задачі для самостійного розв'язування

22. Який об'єм води необхідно додати до 100 мл розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 20 % та густиною $1,14$ г/см³, щоб приготувати розчин з масовою часткою HCl 3 %?

Відповідь: 646 мл.

23. Який об'єм 15 % розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$) необхідний для приготування 500 мл 2 М розчину кислоти?
Відповідь: 389 мл.
24. Яка маса мідного купоросу необхідна для приготування 0,5 л розчину з концентрацією Cu^{2+} 0,002 г/мл.
Відповідь: 3,91 г.
25. Яку масу натрій гідроксиду кваліфікації „технічний” з масовою часткою основної речовини 75 % необхідно взяти для приготування 400 г розчину з масовою часткою натрій гідроксиду 10 %?
Відповідь: 53,3 г.
26. Яку масу кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слід взяти для приготування 200 г 3 % розчину барій хлориду?
Відповідь: 7,04 г.
27. Який об'єм води необхідно додати до 100 мл 20 % розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) для одержання розчину з масовою часткою H_2SO_4 5 %?
Відповідь: 263 мл.
28. Обчисліть молярну концентрацію натрій гідроксиду в розчині, який одержано розведенням 200 мл 20 % розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) до 500 мл.
Відповідь: 2,4 моль/л.
29. Який об'єм 0,1 М розчину хлоридної кислоти можна приготувати з 200 мл розчину, $\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$ і $\omega(\text{HCl}) = 15 \%$?
Відповідь: 9041 мл.
30. Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалентів речовини Na_2SO_3 , якщо в 250 мл води розчинено 8,2 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
Відповідь: 0,013506 г/мл, 0,1 моль/л.
31. Визначте масу кристалогідрату $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необхідну для приготування 300 г 5 % розчину ферум(II) сульфату.
Відповідь: 27,43 г.
32. Який об'єм води і концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необхідно змішати, щоб одержати 1 л розчину з $\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$?
Відповідь: 643 мл; 357 мл.

33. Яку масу солі необхідно взяти для приготування 250 мл 0,1 М розчину NaNO_3 ? Визначте масову частку натрій нітрату в приготованому розчині, якщо густина розчину дорівнює 1 г/см^3 .
Відповідь: 2,125 г; 0,09.
34. Яка маса кристалічної соди потрібна для приготування 0,5 л розчину з концентрацією Na^+ $0,002 \text{ г/мл}$.
Відповідь: 6,217 г.
35. Визначте масову частку солі в розчині, який утворився внаслідок змішування 150 г 5 % розчину NaOH і 250 г 5 % розчину HCl .
Відповідь: 4 %.
36. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалентів AlCl_3 в розчині з масовою часткою солі 15 % та $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$.
Відповідь: 1,3 моль/л; 3,8 моль/л.
37. В якому об'ємі води слід розчинити 25 г мідного купоросу для одержання розчину купрум(II) сульфату з масовою часткою речовини 5 %.
Відповідь: 310 мл.
38. Визначте масову частку H_2SO_4 в розчині, що утворився внаслідок розчинення 40 г SO_3 у 120 г розчину з масовою часткою сульфатної кислоти 24,5 %.
Відповідь: 49 %.
39. Яка масова частка натрій гідроксиду в розчині, густина якого — $1,23 \text{ г/см}^3$, а молярна концентрація NaOH становить 0,6 моль/л?
Відповідь: 0,02.
40. Обчисліть масову частку сульфатної кислоти у 2 М розчину, густина якого становить $1,44 \text{ г/см}^3$?
Відповідь: 0,14.
41. Обчисліть молярну концентрацію HNO_3 у розчині, одержаному змішуванням 50 мл 2 М розчину кислоти та 150 мл води.
Відповідь: 0,5 моль/л.
42. Обчисліть молярну концентрацію HCl у розчині з масовою часткою HCl 30 %. Густина розчину — $1,15 \text{ г/см}^3$.
Відповідь: 9 моль/л.

43. Технічний натрій гідроксид масою 5,2 г розчинений у 200 мл води. За даними хімічного аналізу концентрація NaOH у розчині становить 0,5 моль/л. Яка масова частка NaOH у технічному натрій гідроксиді?

Відповідь: 77 %.

44. Зразок натрію масою 1,4 г розчинений у 250 мл води. За даними хімічного аналізу концентрація NaOH у розчині становить 0,2 моль/л. Яка масова частка натрію в зразку?

Відповідь: 82 %.

45. Обчисліть концентрацію (мг/мл) йонів калію у 2 М розчині калій сульфату.

Відповідь: 78 мг/мл.

46. Обчисліть концентрацію (мг/мл) йонів натрію у розчині, одержаному розчиненням 1,2 г натрій хлориду в 100 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду.

Відповідь: 7 мг/мл.

Теоретичні основи хімічного аналізу

1.1. Чутливість аналітичних реакцій

У якісному аналізі для виявлення йонів використовуються хімічні реакції, які відбуваються зі зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду; утворенням газуватих речовин. Такі реакції називаються *аналітичними якісними реакціями*. Для виконання якісних реакцій використовують речовини та їх розчини, які називаються *аналітичними реактивами (реагентами)*.

У виборі аналітичних реагентів та реакцій для проведення якісного аналізу велике значення має чутливість аналітичної реакції, яка визначається мінімальною кількістю речовини (хімічної сполуки, йонів тощо), що може бути визначена даним реактивом за певних умов.

Чутливість аналітичних реакцій або аналітичних реагентів характеризується такими кількісними показниками:

- відкриваний мінімум ($m_{\text{мін}}$),
- граничне розбавлення ($V_{\text{гр}}$) або гранична концентрація ($C_{\text{гр}}$);
- мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину ($V_{\text{мін}}$).

Відкриваний мінімум — це мінімальна маса речовини, яка може бути відкрита якісною реакцією за певних умов. Одиниця вимірювання — мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

Гранична концентрація — це відношення маси речовини (йонів), яка визначається, до найбільшого об'єму (маси) розчинника. У водних розчинах гранична концентрація виражається в одиницях г/см³, г/мл.

Граничне розбавлення, навпаки, показує, у якому об'ємі (масі) розчинника міститься одиниця маси речовини (йонів), яка визначається.

Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину — це об'єм розчину, який містить кількість речовини, яка дорівнює відкриваному мінімуму.

Кількісні показники чутливості аналітичних якісних реакцій пов'язані співвідношенням:

$$m_{\text{мін.}} = C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6 \text{ мкг.}$$

Аналітична реакція більш чутлива за іншу, якщо вона характеризується меншими значеннями $m_{\text{мін}}$ та $C_{\text{гр}}$ і більшим значенням $V_{\text{мін.}}$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Відкриваний мінімум іонів Ca^{2+} при дії сульфат-іонів дорівнює 0,04 мкг, а граничне розбавлення — $1,2 \cdot 10^6$ мл/г. Визначте мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину $V_{\text{мін.}}$.

Розв'язання

За визначенням, $m_{\text{мін}} = C_{\text{гр}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6$.

$$\text{Звідси } V_{\text{мін.}} = \frac{0,04 \cdot 1,2 \cdot 10^6}{10^6} = 0,05 \text{ (мл).}$$

Відповідь: $V_{\text{мін}} = 0,05$ мл.

Приклад 2. Обчисліть граничне розбавлення розчину, якщо 0,005 мкг K^+ -йону можна відкрити якісною реакцією в розчині об'ємом $0,05 \text{ см}^3$.

Розв'язання

Граничне розбавлення — величина, обернена граничній концентрації: $V_{\text{гр}} = 1/C_{\text{гр}}$.

Обчислимо граничну концентрацію:

$$C_{\text{гр}}(\text{K}^+) = m/V_{\text{мін}} \cdot 10^6 = 0,005 / 0,05 \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ (г/см}^3\text{)}.$$

Обчислимо граничне розбавлення:

$$V_{\text{гр}} = 1 / 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^7 \text{ (см}^3\text{/г)}.$$

Відповідь: $V_{\text{гр}}(\text{K}^+) = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^3\text{/г.}$

Приклад 3. Яка маса речовини натрій хлориду міститься в 50 см^3 розчину, якщо граничне розбавлення в реакції виявлення натрій-іону певним аналітичним реагентом становить $5,0 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$.

Розв'язання

Знаходимо масу натрій-іону в 50 см^3 розчину:

$$m(\text{Na}^+) = 50 / 5,0 \cdot 10^6 = 1,0 \cdot 10^{-5} (\text{г}).$$

Обчислюємо масу натрій хлориду в 50 см^3 розчину:

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль},$$

$$m(\text{NaCl}) = 58,5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-5} / 23 = 2,5 \cdot 10^{-5} (\text{г}).$$

$$\text{Відповідь: } m(\text{NaCl}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

Задачі для самостійного розв'язування

47. Граничне розбавлення розчину солі Кальцію дорівнює $5 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$, а мінімальний об'єм розчину, необхідний для відкриття йонів Ca^{2+} дією амоній оксалату, становить $0,03 \text{ см}^3$. Обчисліть відкриваний мінімум йонів Ca^{2+} .

Відповідь: 0,6 мкг.

48. Відкриваний мінімум йонів K^+ за допомогою $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ становить 0,12 мкг, гранична концентрація розчину — $1/8000 \text{ г/см}^3$. Визначте мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$.

49. Обчисліть мінімальний об'єм розчину, який необхідно взяти для відкриття ферум(III)-катиону реакцією з диметилгліоксимом, якщо граничне розбавлення розчину дорівнює $250\,000 \text{ см}^3/\text{г}$, а відкриваний мінімум у цій реакції становить 0,16 мкг.

Відповідь: 0,04 мл.

50. В 1 л води розчинено 1,7 г CdCl_2 . Чи відбудеться реакція виявлення йону Cd^{2+} , якщо гранична концентрація Cd^{2+} у цій реакції дорівнює 10^{-3} г/см^3 ?

Відповідь. Так.

51. Обчисліть відкриваний мінімум йону Fe^{3+} , якщо якісна реакція відбувається в розчині з 0,8612 г FeCl_3 в 1 л води, а мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину дорівнює 0,02 мл.

Відповідь: 6 мкг.

52. Обчисліть відкриваний мінімум амоній-іону в реакції з реактивом Несслера, якщо за умови граничного розбавлення розчину відносно амоній-іону в $4 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{г}$ для його визначення необхідно 2 см^3 цього розчину.
Відповідь: 5 мкг.
53. Обчисліть граничну концентрацію відкриття Ag^+ -іону хлоридною кислотою, якщо його $m = 3 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$, $V_{\text{мін}} = 1,5 \text{ см}^3$.
Відповідь: $2 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$.
54. Визначити $m_{\text{мін}}$ виявлення йонів Cu^{2+} , якщо $C_{\text{гр}} = 1/25000 \text{ г/см}^3$, мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину для відкриття Cu^{2+} розчином амоніаку дорівнює $0,05 \text{ см}^3$.
Відповідь: 2 мкг.
55. Обчисліть граничне розбавлення розчину Ca^{2+} , якщо за певних умов $m_{\text{мін}} = 0,08 \text{ мкг}$, $V_{\text{мін}} = 12,5 \text{ см}^3$.
Відповідь: $6,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$.
56. Граничне розбавлення розчину Ca^{2+} в реакції з амоній оксала-том становить $20\,000 \text{ см}^3/\text{г}$. Яка маса кальцій хлориду міститься в 50 мл цього розчину?
Відповідь: $7 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.
57. Відкриваний мінімум аналітичної реакції йонів K^+ з натрій гексанітритокобальтатом(III) дорівнює 0,4 мкг. Мінімальний об'єм розчину — $0,05 \text{ см}^3$. Визначте граничне розбавлення досліджуваного розчину. Запишіть рівняння якісної реакції.
Відповідь: $125\,000 \text{ см}^3/\text{г}$.
58. Відкриваний мінімум йонів Fe^{3+} в аналітичній реакції з калій гексаціанофератом(II) дорівнює 0,05 мкг. Гранична концентрація $\text{Fe}^{3+} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$. Обчисліть мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину. Запишіть рівняння якісної реакції.
Відповідь: $0,05 \text{ см}^3$.
59. Відкриваний мінімум йонів Ag^+ у реакції з хлоридною кислотою дорівнює 0,1 мкг, мінімальний об'єм досліджуваного розчину — $0,05 \text{ мл}$. Обчисліть граничне розбавлення розчину.
Відповідь: $5 \cdot 10^5 \text{ см}^3$.

60. Гранична концентрація йонів Ca^{2+} в аналітичній реакції з амоній оксалатом дорівнює $1 : 20\,000$ г/мл, мінімальний об'єм розчину — $0,04$ мл. Обчисліть відкриваний мінімум Ca^{2+} . Запишіть рівняння якісної реакції.

Відповідь: 2 мкг.

61. Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину солі Кобальту(II) дорівнює $0,10$ см³. Гранична концентрація для утворення калій гексароданокобальтату(II) — $1 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Обчислити відкриваний мінімум Co^{2+} -іону в якісній реакції. Запишіть рівняння якісної реакції.

Відповідь: 1 мкг.

62. Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину солі Плюмбуму(II) дорівнює $0,50$ см³. Гранична концентрація Pb^{2+} -іону для утворення плюмбум йодиду — $1/20000$ г/см³. Обчислити відкриваний мінімум Pb^{2+} -іону у якісній реакції.

Відповідь: 2,5 мкг.

63. У 100 см³ води розчинили $0,1428$ г нікол(II) хлориду. Чи буде спостерігатися якісна реакція Ni^{2+} з диметилглюксимом, якщо гранична концентрація Ni^{2+} за цією реакцією становить $1/300\,000$ г/см³?

Відповідь. Так.

64. Чи можна виявити йон Cu^{2+} у $0,001$ М розчині CuCl_2 дією розчину амоніаку, якщо гранична концентрація Cu^{2+} за цією реакцією становить $1,25 \cdot 10^{-5}$ г/см³?

Відповідь. Так.

65. Зробіть висновки про чутливість реакцій виявлення Ag^+ -іону за допомогою KCl та KI за такими результатами:

а) у реакції з KCl $m_{\text{мін}} = 0,12$ мкг, $V_{\text{мін}} = 14,0$ см³;

б) у реакції з KI $m_{\text{мін}} = 0,08$ мкг, $V_{\text{мін}} = 10,5$ см³.

Відповідь. Реакція б) більш чутлива.

66. Зробіть висновки про чутливість реакції виявлення йонів K^+ , якщо: 1) $V_{\text{гр}} = 1:1000$ см³/г; $V_{\text{мін}} = 8,2$ см³.

2) $V_{\text{гр}} = 1:13000$ см³/г; $V_{\text{мін}} = 3,5$ см³.

Відповідь. Реакція 2) більш чутлива.

67. Яка аналітична реакція є більш чутливою: виявлення йонів Pb^{2+} хлоридною кислотою, $C_{\text{гр}}(\text{Pb}^{2+}) = 1:20000 \text{ г/см}^3$ чи калій йодидом, $V_{\text{гр}}(\text{Pb}^{2+}) = 100000 \text{ см}^3/\text{г}$?

Відповідь. Більш чутливою є реакція з KI.

1.2. Рівновага в гомогенних системах

Хімічний аналіз ґрунтується на реакціях хімічної взаємодії, більшість із яких є рівноважними. У стані хімічної рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції однакові. Стан хімічної рівноваги оборотної хімічної реакції



за умови сталого значення температури характеризується **концентраційною константою рівноваги**

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні молярні концентрації вихідних речовин і продуктів хімічної взаємодії.

У реальних умовах слід враховувати взаємний вплив частинок у системі (електростатичну взаємодію йонів), що діє на стан динамічної рівноваги.

За таких умов характеристикою реакції є **термодинамічна константа рівноваги**:

$$K^0 = \frac{a(C) \cdot a(D)}{a(A) \cdot a(B)},$$

де a – активності вихідних речовин і продуктів реакції.

Активність і рівноважна концентрація йонів функціонально пов'язані співвідношенням, наприклад для йону А $a(A) = \gamma(A)[A]$.

Коефіцієнт γ називається **коефіцієнтом активності**, він характеризує ступінь відхилення системи від ідеального стану, що виникає внаслідок електростатичної взаємодії йонів. В ідеальній системі, де практично відсутня міжйонна взаємодія, $a(A) = [A]$, а $\gamma = 1$.

Теорія хімічної рівноваги є теоретичною основою кількісної характеристики дисоціації слабких і сильних електролітів.

1.2.1. Дисоціація електролітів. Активність. Йонна сила

Електроліти у водних розчинах дисоціюють з утворенням йонів та йонних комплексів. Дисоціацію електролітів, які мають молекулярну будову, прийнято називати *йонізацією*. За ступенем електролітичної дисоціації електроліти традиційно поділяють на слабкі та сильні.

Електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, унаслідок якого встановлюється динамічна рівновага за участю йонів і недисоційованих молекул електроліту. Дисоціація слабких електролітів відбувається за схемою:



В умовах хімічної рівноваги дисоціація слабого електроліту характеризується концентраційною константою рівноваги, яка в цьому разі називається *константою дисоціації*:

$$K_d = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b / [A_aB_b].$$

Величина константи дисоціації слабого електроліту є показником зміщення електролітичної рівноваги і кількісною характеристикою здатності слабого електроліту дисоціювати на йони.

Показником кількості слабого електроліту, що дисоціював на йони, є *ступінь дисоціації* α — відносна величина, яка визначається за відношенням:

$$\alpha = \frac{C_{\text{йон.}}}{C_o},$$

де $C_{\text{йон.}}$, C_o — концентрація йонізованого електроліту і його загальна концентрація.

Константа і ступінь дисоціації є кількісними характеристиками одного й того самого процесу, тому між ними існує взаємозв'язок, встановлений В. Оствальдом у вигляді рівняння

$$K_d = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де C_o — молярна концентрація електроліту.

Якщо електроліт досить слабкий і величина $\alpha \ll 1$, то рівняння матиме вигляд

$$K_d = C_o \cdot \alpha^2, \text{ звідси } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_o}}.$$

Останнє рівняння має широке застосування у розрахунках із використанням константи дисоціації.

Поведінка сильних електролітів та їхня кількісна характеристика розглядаються в межах теорії сильних електролітів. Сильні електроліти в розчинах практично повністю дисоціюють, створюючи високу концентрацію йонів, що, у свою чергу, обумовлює значну міжйонну взаємодію електростатичної природи. Концентраційною характеристикою йонів в умовах електростатичної взаємодії є **активність**. Активність йону і його концентрація знаходяться у співвідношенні:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i.$$

Коефіцієнт активності йону γ_i є показником відхилення поведінки йону в реальних розчинах від його поведінки в ідеальних розчинах; показником відмінності між активною і аналітичною (загальною) концентраціями йонів у розчині. Величина коефіцієнта активності йону залежить від його заряду і концентрації, а в цілому від **йонної сили I** , яку створюють всі йони розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2,$$

де C_i – молярні концентрації окремих йонів у розчині;
 z_i – заряди йонів.

Залежність коефіцієнтів активності йонів від йонної сили для розбавлених розчинів відображує рівняння Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma = -A \cdot z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

де A – температурний коефіцієнт (якщо 25°C , $A = 0,51$).

Якщо йонна сила розчину набуває малих значень $I \leq 0,01$, величина $1 + \sqrt{I}$ наближається до одиниці. У такому разі рівняння Дебая – Хюккеля набуває більш простого вигляду

$$\lg \gamma = -A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}.$$

Величини коефіцієнтів активності індивідуальних йонів за різних значень йонної сили, а також усереднені коефіцієнти активності для розчинів електролітів, розраховані за рівнянням Дебая – Хюккеля, наводяться в довідниках.

За величиною коефіцієнта активності можна оцінити активність йонів або електроліту у розчині. У розрахунках використовують деякі припущення:

- коефіцієнти активності йонів однакових зарядів незалежно від їх радіусів приблизно однакові;
- коефіцієнти активності електронейтральних частинок у розчинах електролітів можна вважати такими, що дорівнюють одиниці;
- дуже розбавлені розчини електролітів можна вважати ідеальними системами, звідси $\gamma = 1$, $a_i = C_i$.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть ступінь дисоціації ацетатної кислоти у 0,5 М розчині. $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ (значення констант дисоціації слабких електролітів наведені в довіднику).

Розв'язання

У водному розчині ацетатна кислота дисоціює за схемою



Обчислюємо ступінь дисоціації ацетатної кислоти за відомими значеннями константи дисоціації і концентрації кислоти, використовуючи короткий вираз рівняння Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_o}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = 5,92 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \% = 0,6 \%.$$

Відповідь: $\alpha = 0,6 \%$.

Приклад 2. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів NH_4^+ у 0,2 М розчині амоніаку. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання

У розчині амоніаку утворюється амоній гідроксид, який дисоціює як слабкий електроліт за схемою



За визначенням $\alpha = [\text{NH}_4^+] / C_o(\text{NH}_4\text{OH})$, звідси

$$[\text{NH}_4^+] = \alpha \cdot c_o(\text{NH}_4\text{OH}).$$

Ступінь дисоціації амоній гідроксиду обчислюємо за рівнянням Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_o}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,4 \cdot 10^{-3}.$$

Обчислюємо рівноважну концентрацію NH_4^+ :

$$[\text{NH}_4^+] = 9,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Відповідь: $[\text{NH}_4^+] = 1,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Приклад 3. Обчисліть константу дисоціації ацетатної кислоти, якщо ступінь дисоціації кислоти в 0,1 М розчині за $t = 20^\circ\text{C}$ дорівнює $1,32 \cdot 10^{-3}$.

Розв'язання

Ацетатна кислота дисоціює у водному розчині за схемою



Константа дисоціації ацетатної кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

За рівнянням Оствальда, $K_d = C_o \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$;

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot (1,32 \cdot 10^{-3})^2 / (1 - 1,32 \cdot 10^{-3}) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Відповідь: $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Приклад 4. Обчисліть активність Калій-іонів в 0,2 М розчині K_2SO_4 .

Розв'язання

Активність йонів знаходиться у співвідношенні з концентрацією

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i.$$

Величина коефіцієнта активності γ_i залежить від йонної сили розчину електроліту, за формулою Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Обчислюємо йонну силу розчину K_2SO_4 , ураховуючи концентрацію йонів Калію і сульфат:

$$I = 0,5 \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot (2 \cdot 0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,6.$$

За рівнянням Дебая – Хюккеля обчислюємо коефіцієнт активності:

$$\lg \gamma(K^+) = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{0,6}}{1 + \sqrt{0,6}} = -0,22, \gamma(K^+) = 0,6.$$

Обчислюємо активність K^+ -іонів:

$$a(K^+) = 0,6 \cdot 0,2 = 0,12.$$

Відповідь: $a(K^+) = 0,12$.

Приклад 5. Ацетатна кислота в розчині з масовою часткою 3 % ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$) дисоційована на 0,6 %. Обчисліть за цими даними величину константи дисоціації ацетатної кислоти.

Розв'язання

У розчині ацетатна кислота дисоціює за схемою



Константа дисоціації ацетатної кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Оскільки $[H^+] = [CH_3COO^-]$; $[CH_3COOH] = C_o - [CH_3COO^-]$;

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{C_o - [CH_3COO^-]}.$$

Знайдемо C_o і $[CH_3COO^-]$:

$$M(CH_3COOH) = 60 \text{ г/моль}; \alpha = 0,06.$$

$$C_o(CH_3COOH) = \frac{0,03 \cdot 1000 \cdot 1,11}{60} = 0,5 \text{ (моль/л)}$$

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha \cdot C_o = 0,06 \cdot 0,5 = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$$K_d = \frac{0,3 \cdot 10}{0,5 - 0,003} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Відповідь: } K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Задачі для самостійного розв'язування

68. Обчисліть ступінь дисоціації ацетатної кислоти в 0,2 М розчині.

Відповідь: $9,3 \cdot 10^{-3}$.

69. Обчисліть ступінь дисоціації ацетатної кислоти в розчині, який одержано змішуванням 100 мл води і 50 мл 0,1 М розчину кислоти.

Відповідь: $2,3 \cdot 10^{-2}$.

70. Обчисліть ступінь дисоціації карбонатної кислоти за першою стадією в 0,1 М розчині.

Відповідь: $2,1 \cdot 10^{-3}$.

71. Покажіть розрахунками, як зміниться ступінь дисоціації мурашиної (метанової) кислоти внаслідок розбавлення водою 0,2 М розчину цієї кислоти в чотири рази.

Відповідь. Збільшиться у 2 рази.

72. Визначте масу мурашиної кислоти, яка знаходиться в 1 л розчину, якщо ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині становить 2,0 %.

Відповідь: 20,7 г.

73. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів NH_4^+ у 0,1 М розчині амоніаку.
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
74. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів NH_4^+ у розчині, який одержано розчиненням 1 л (н.у.) амоніаку у 200 мл води.
Відповідь: $1,97 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
75. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів H^+ у розчині, який одержано розчиненням 2,2 л CO_2 (н.у.) у 500 мл води.
Відповідь: $0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
76. Обчисліть константу дисоціації ацетатної кислоти, якщо її ступінь дисоціації в 0,1 М розчині дорівнює 1,4 %.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-5}$
77. Обчисліть константу дисоціації H_2S за першою стадією, якщо $[\text{HS}^-]$ у 0,1 М розчині дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
Відповідь: $4 \cdot 10^{-7}$.
78. Визначте концентрацію іонів HS^- та S^{2-} у 0,1 М розчині H_2S .
Відповідь: $1 \cdot 10^{-3}$; $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
79. Визначте концентрацію іонів H^+ у 0,02 М розчині амоніаку.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-10}$ моль/л.
80. Обчисліть константу дисоціації карбонатної кислоти за першою стадією, якщо в 0,05 М розчині за даних умов кислота дисоціює на 0,2 %.
Відповідь: $2 \cdot 10^{-7}$.
81. Концентрація іонів $[\text{H}^+]$ в 0,1 М CH_3COOH $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розрахуйте константу та ступінь дисоціації CH_3COOH у цьому розчині.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-5}$; $1,3 \cdot 10^{-2}$.
82. Знайти константу дисоціації мурашиної кислоти та значення рК, якщо ступінь дисоціації кислоти в 0,1 М розчині дорівнює $4,16 \cdot 10^{-2}$.
Відповідь: $1,73 \cdot 10^{-4}$; 3,76.
83. Обчисліть йонну силу 0,5 М розчину натрій сульфату.
Відповідь: 1,5.

84. Розрахувати йонну силу розчину, отриманого змішуванням рівних об'ємів 0,15 моль/л розчину калій хлориду, 0,06 моль/л розчину калій сульфату і 0,09 моль/л розчину калій ортофосфату.
Відповідь: 0,56.
85. Обчисліть йонну силу розчину, у якому міститься 1 моль/л кальцій хлориду і 1 моль/л натрій хлориду.
Відповідь: 3,5.
86. Обчисліть йонну силу розчину, який одержано розчиненням 1,4 г натрій сульфату в 100 мл води.
Відповідь: 0,3.
87. Обчисліть активність кальцій-іонів у 0,5 М розчині кальцій хлориду.
Відповідь: 0,04.
88. Обчисліть активність іонів Cl^- у розчині, який приготовлено розчиненням 2,5 г KCl і 1,2 г K_2SO_4 у 200 мл води.
Відповідь: 0,11.
89. Розрахувати активності іонів H^+ в розчині, отриманому при змішуванні рівних об'ємів 0,2 моль/л хлоридної кислоти та 0,01 моль/л розчину барій хлориду.
Відповідь: 0,07.
90. Обчисліть активність іонів Al^{3+} у 2 М розчині алюміній хлориду.
Відповідь: 0,0006.
91. Розрахувати активність іонів амонію у розчині, отриманому змішуванням рівних об'ємів розчинів амоній хлориду, амоній сульфату та амоніаку з молярними концентраціями кожного по 0,06 моль/л.
Відповідь: 0,045.
92. Обчисліть активність іонів H^+ у розчині, який одержано змішуванням 50 мл 2 М розчину ацетатної кислоти і 50 мл 2 М розчину калій хлориду.
Відповідь: 0,02.
93. Обчисліть активність іонів Al^{3+} , SO_4^{2-} у розчині, який містить 0,5 моль/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 2 моль/л H_2SO_4 .
Відповідь: $a(\text{Al}^{3+}) = 0,0004$, $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,11$.

94. Доведіть розрахунками, наскільки зміниться активність іонів K^+ у розчині, унаслідок розведення вдвічі 0,2 М розчину калій сульфату.

Відповідь. Зменшиться в 1,7 разу.

Контрольні запитання

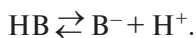
1. Що характеризує константа хімічної рівноваги?
2. Поясніть відмінність між процесами дисоціації і йонізації електролітів.
3. Які чинники впливають на величину константи дисоціації електролітів?
4. Які кількісні показники характеризують силу електролітів?
5. Які фізичні фактори впливають на процес дисоціації електролітів?
6. Як впливає природа розчинника на ступінь дисоціації електролітів?
7. За яких умов для електролітів є справедливою концентраційна константа дисоціації?
8. Чи впливає температура на величину константи дисоціації електроліту?
9. У чому полягає відмінність між термодинамічною і концентраційною константами хімічної рівноваги?
10. Наведіть рівняння взаємозв'язку константи дисоціації і ступеня дисоціації електроліту.
11. Що характеризує йонна сила розчину?
12. Які чинники визначають величину йонної сили?
13. Які характеристики іонів впливають на величину йонної сили розчину?
14. Що називають активністю іонів? Від чого залежить активність йону?
15. Що визначає коефіцієнт активності йону?
16. Запишіть вираз формули розрахунку йонної сили розчину електролітів $CaCl_2$, $FeCl_3$.
17. Запишіть вираз формули розрахунку йонної сили розчину солей Na_2SO_4 , K_3PO_4 .
18. Запишіть вираз формули розрахунку йонної сили розчину, що містить речовини: HCl , CH_3COOH .
19. За яких умов активність йону дорівнює його концентрації?
20. Яких значень може набувати коефіцієнт активності йону?
21. У яких випадках можна вважати, коефіцієнт активності дорівнює одиниці?
22. Чому величина йонної сили впливає на активну кислотність?
23. Чому при збільшенні концентрації електроліту ускладнюється вираз рівняння Дебая — Хюккеля?

1.3. Типи хімічної взаємодії в хімічному аналізі

1.3.1. Реакції кислотно-основної взаємодії

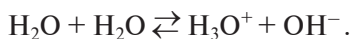
Кисотно-основні реакції відіграють важливу роль у хімічному аналізі. Кисотно-основні властивості аналітичних реагентів, рН реакційного середовища часто є визначальними в напрямку і повноті перебігу хімічних реакцій.

Кисотно-основна взаємодія відбувається за рахунок перенесення протону від однієї реагуючої частинки до іншої. За теорією Бренстеда і Лоурі (1923 р.), яка є найбільш визнаною і називається *протолітичною*, кислота є донором протону, а основа його акцептором. Є сполуки, які здатні віддавати і приймати протони, вони називаються *амфолітами*. Кисотно-основна взаємодія відбувається в спрженій системі кислота — основа за участі протона:



Протолітична теорія, на відміну від теорії електролітичної дисоціації, розширила уявлення про кислоти та основи, засвідчуючи відносність цих понять. За протолітичною теорією продукти взаємодії кислоти і основи також можуть розглядатися як кислоти і основи. За протолітичною теорією кислоти можуть бути нейтральні (HCl), аніонні (HCO_3^-), катіонні (NH_4^+). Основи також — нейтральні (NH_3), аніонні (OH^- , HS^-), катіонні $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)]^{2+}$. Амфоліти — H_2O , NH_3 , HPO_4^{2-} .

Сила кислоти і сила основи визначаються їх взаємодією з розчинником, залежать від кислотно-основних властивостей розчинника. Якщо розчинник є основою, тим більше дисоціює в ньому кислота і менше основа. І навпаки, розчинники з кислотними властивостями посилюють дисоціацію основ і зменшують ступінь дисоціації кислот. У водних розчинах найбільш сильною кислотою є гідратований протон, тобто йон гідроксонію H_3O^+ , а найбільш сильною основою — гідроксид-іон. Вода є амфотерним розчинником, для яких характерна рівноважна реакція автопротолізу:



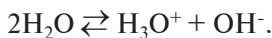
Константа цієї рівноваги називається константою автопротолізу:

$$K(H_2O) = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-).$$

До амфотерних розчинників також належать вищі спирти, рідкий амоніак, безводна ацетатна кислота тощо.

1.3.1.1. Йонний добуток води. Обчислення pH розчинів кислот і основ

Вода є амфолітом, під час йонізації води встановлюється рівновага:



Реакція йонізації води характеризується константою рівноваги:

$$K = \frac{a(H_3O^+)a(OH^-)}{a^2(H_2O)},$$

або в скороченому вигляді:



$$K = \frac{a(H^+)a(OH^-)}{a(H_2O)}.$$

Концентраційна константа цієї рівноваги за умови $T = 298\text{ K}$ дорівнює:

$$K_c = [H^+][OH^-] / [H_2O] = 2 \cdot 10^{-16}$$

Величина $[H_2O]$ стала, і тому добуток $[H^+][OH^-]$ теж стала величина і має назву **йонний добуток води**, позначається K_w або K_{H_2O} :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

У хімічно чистій воді концентрація Гідроген-іонів дорівнює концентрації гідроксид-іонів:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

або за інших концентрацій іонів Гідрогену та гідроксид-іонів:

$$[H^+] = K(H_2O) / [OH^-]; [OH^-] = K(H_2O) / [H^+].$$

Концентрацію H^+ та OH^- -іонів, або частіше, показник їх концентрації (рН, рОН) використовують для характеристики середовища:

$$-\lg [\text{H}^+] = \text{pH};$$

$$-\lg [\text{OH}^-] = \text{pOH}.$$

Йонний добуток води також можна подати у вигляді логарифмічного рівняння:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Це рівняння справедливе не тільки для води, а й для водних розчинів кислот, основ, солей.

Сильні кислоти (HAn) та сильні основи (MeOH) у водних розчинах практично повністю дисоційовані:



Тому концентрацію іонів H^+ і OH^- у розбавлених розчинах сильних кислот і основ можна вважати такою, що визначається загальною концентрацією цих електролітів:

$$C(\text{H}^+) = C(\text{HAn}); C(\text{OH}^-) = C(\text{MeOH}).$$

Нехтуючи за таких умов електростатичною взаємодією, допускається розрахунок рН за рівняннями:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HAn}); \text{pOH} = -\lg C(\text{MeOH}).$$

У точних розрахунках, зважаючи на міжйонну електростатичну взаємодію, слід враховувати йонну силу розчину і користуватися величиною активності йонів (a), яка є показником ефективної концентрації йонів у розчинах сильних електролітів:

$$\text{pH} = -a(\text{H}^+); \text{pOH} = a(\text{OH}^-).$$

Активність йонів знаходиться у взаємозв'язку з концентрацією:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i,$$

де a_i – активність йону;

γ_i – коефіцієнт активності йону.

Рівень міжйонної взаємодії визначається величиною йонної сили розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2,$$

де C_i – концентрація йонів (катіонів і аніонів), моль/л;
 z_i – заряди йонів.

Коефіцієнт активності йонів можна визначити за рівнянням Дебая – Хюккеля:

- якщо $I \leq 0,01$, $\lg \gamma = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$;
- якщо $I > 0,01$, $\lg \gamma = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$.

Значення коефіцієнтів активності наведені також, у довідниках з аналітичної та фізичної хімії, якщо відомі величини z_i , C_i та I .

У дуже розбавлених розчинах кислот і основ ($C \leq 10^{-7}$ М) слід враховувати дисоціацію води і розглядати її як джерело протонів.

У розчинах *слабких кислот та основ* має місце хімічна рівновага:



Згідно із законом діючих мас ці процеси характеризуються константами рівноваги:

$$K_d(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}; \quad K_d(\text{MeOH}) = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]},$$

які в цьому разі називаються **константами дисоціації** (K_d). Взаємозв'язок константи дисоціації та ступеня дисоціації встановлює рівняння Оствальда, яке за умови малих значень ступеня дисоціації має форму:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_o}}.$$

Враховуючи що $[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_o(\text{HAn})$, $[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_o(\text{MeOH})$, концентрація йонів гідрогену та гідроксиду може бути розрахована з допомогою рівнянь:

$$[\text{H}^+] \sqrt{K_d(\text{HAn}) \cdot C_o(\text{HAn})}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K(\text{HAn}) - \lg C_o(\text{HAn}));$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{д}}(\text{MeOH}) \cdot C_0(\text{MeOH})}, \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K(\text{MeOH}) - \lg C_0(\text{MeOH})).$$

Наведені рівняння використовуються для обчислення рН розчинів кислот та основ.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть рН 0,01 М розчину нітратної кислоти, враховуючи йонну силу розчину та без її урахування.

Розв'язання

Нітратна кислота сильний електроліт, дисоціює у розчині за схемою



Не враховуючи йонну силу розчину, вважатимемо

$$C(\text{H}^+) = C_0(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ моль/л},$$

$$\text{тоді } \text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 0,01 = 2.$$

Для обчислення величини рН, враховуючи йонну силу розчину HNO_3 , необхідно обчислити $a(\text{H}^+)$:

$$I = 1/2 (C(\text{H}^+) \cdot z^2(\text{H}^+) + C(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)) = 0,01.$$

У таблиці довідника знаходимо, що, якщо $I = 0,01$, $\gamma(\text{H}^+) = 0,91$.

$$a(\text{H}^+) = \gamma(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+) = 0,91 \cdot 0,01 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg 9,1 \cdot 10^{-3} = 2,05.$$

Отже, у розбавлених розчинах сильних електролітів йонна сила мало впливає на величину рН.

Відповідь: рН (HNO_3) = 2,05.

Приклад 2. Розчин об'ємом 250 мл містить 0,1 г натрій гідроксиду. Визначте рН розчину з урахуванням йонної сили.

Розв'язання

Розраховуємо молярну концентрацію NaOH :

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}, C(\text{NaOH}) = \frac{0,1}{40 \cdot 0,25} = 0,01 \text{ (моль/л)}.$$

Визначимо рН розчину з урахуванням йонної сили:

$$I = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

Коефіцієнт активності обчислимо за рівнянням Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = 0,05,$$

$$\gamma(\text{OH}^-) = 0,89,$$

$$a(\text{OH}^-) = C(\text{OH}^-) \cdot \gamma(\text{OH}^-) = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pOH} = -\lg 8,9 \cdot 10^{-3} = 2,05; \text{pH} = 14 - 2,05 = 11,95.$$

Відповідь: pH = 11,95.

Приклад 3. Обчисліть рН 0,2 М розчину амоніаку.

$$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Розв'язання

Гідратований амоніак є слабкою основою:



Обчислюємо рівноважну концентрацію OH^- за рівнянням Оствальда, використовуючи дані умови задачі:

$$[\text{OH}^-] = C_o \cdot \alpha = \sqrt{K_d \cdot C_o} = \sqrt{0,2 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pOH} = -\lg 1,88 \cdot 10^{-3} = 2,73.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,27.$$

Відповідь: pH = 11,27.

Задачі для самостійного розв'язування

95. Обчисліть рН розчину, у якому $[\text{H}^+]$ дорівнює 0,05 моль/л.

Відповідь: 1,3.

96. Обчисліть рН розчину, у якому $c(\text{H}^+)$ дорівнює 0,5 г/л.

Відповідь: 0,3.

97. Обчисліть $[\text{OH}^-]$ у розчині, якщо його рН дорівнює 6,4.

Відповідь: $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

98. Наскільки зміниться рН розчину з концентрацією $\text{OH}^- 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, якщо розчин розбавити водою в чотири рази?
Відповідь: Зменшиться на 0,6.
99. Яке значення рН матиме розчин одержаний змішуванням 200 мл води та 100 мл розчину, у якому рН якого дорівнює 2,0?
Відповідь: 2,5.
100. Яка концентрація йонів H^+ та OH^- у розчині з рН = 6?
Відповідь: $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
101. Обчисліть рН розчину хлоридної кислоти, у якому $\omega(\text{HCl}) = 0,1 \%$.
Відповідь: 1,5.
102. Обчисліть рН розчину сульфатної кислоти, у якому $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \%$.
Відповідь: 1,7.
103. Обчисліть рН розчину, 250 мл якого містять 2,0 г NaOH.
Відповідь: 13,3.
104. Розрахуйте рН розчину, що утворився внаслідок взаємодії 0,46 г натрію з 200 мл води.
Відповідь: 13.
105. Обчисліть масу натрій гідроксиду в 0,5 л розчину, рН якого дорівнює 12, вважаючи, що основа дисоціює повністю.
Відповідь: 0,2 г.
106. Обчисліть рН розчину, одержаного змішуванням 10 мл 0,01 М розчину NaOH і 100 мл води.
Відповідь: 11.
107. Обчисліть ступінь дисоціації дигідроген сульфіту за першою стадією в розчині з масовою часткою SO_2 4 % і густиною $1,104 \text{ г/см}^3$, якщо рН розчину дорівнює 3.
Відповідь: $0,8 \cdot 10^{-3}$.
108. Обчисліть ступінь дисоціації гідратованого амоніаку у 0,2 М розчині, якщо рН цього розчину дорівнює 11,5.
Відповідь: 0,016.
109. Обчисліть рН 0,05 М розчину метанової (мурашиної) кислоти.
Відповідь: 2,5.

110. Обчисліть рН 0,02 М розчину карбонатної кислоти, враховуючи першу стадію її дисоціації.
Відповідь: 4,0.
111. Обчисліть рН водного розчину амоніаку, який має $\omega(\text{NH}_3) = 3 \%$, $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$.
Відповідь: 11,8.
112. Обчисліть рН 0,1 М розчин H_2S ? У розрахунках використовуйте константу дисоціації дигідроген сульфіді за першою стадією.
Відповідь: 4,0.
113. Яке значення рН матиме водний розчин амоніаку, 0,5 л якого містять 1,5 моль NH_3 ?
Відповідь: 11,9.
114. Розрахуйте величину рН у розчині, який одержано розчиненням 4,48 л (н.у.) H_2S в 1 л води.
Відповідь: 3,8.
115. Водний розчин насичений CO_2 до концентрації 0,03 моль/л і $\text{pH} = 4$. За умови, що весь CO_2 знаходиться в складі карбонатної кислоти, розрахуйте її константу дисоціації за першою стадією.
Відповідь: $4 \cdot 10^{-7}$.
116. Покажіть розрахунками, як зміниться рН розчину, якщо до 50 мл 2 М розчину сульфитної кислоти додати 150 мл води.
Відповідь. Зменшиться на 0,2.
117. Обчисліть молярну концентрацію метанової (мурашиної) кислоти, якщо рН її розчину дорівнює 2,6, $K_{\text{д}}(\text{HCOOH}) = 1,78 \cdot 10^{-4}$.
Відповідь: 0,04 моль/л.
118. Обчисліть ступінь дисоціації та константу дисоціації ацетатної кислоти в 0,5 М розчині, який має рН 1,95.
Відповідь: $2,2 \cdot 10^{-2}$; $0,2 \cdot 10^{-5}$.
119. Розчин нітритної кислоти має рН 2,1, масова частка HNO_2 становить 0,9 %. Обчисліть константу її дисоціації, вважаючи що густина розчину дорівнює 1 г/см^3 .
Відповідь: $3,3 \cdot 10^{-4}$.

120. До 200 мл розчину ацетатної кислоти з $\text{pH} = 3$ додали 20 мл ацетатної кислоти, $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3\%$, $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$. Визначте pH одержаного розчину.
Відповідь: 2.
121. Обчисліть молярну концентрацію сульфат-іонів у розчині сульфатної кислоти з $\text{pH} = 2$. Йонну силу розчину не враховувати.
Відповідь: 0,005 моль/л.
122. Який об'єм 0,2 М розчину HCl необхідно додати до 50 мл 0,1 М розчину NaOH , щоб одержати розчин з $\text{pH} = 10,5$.
Відповідь: 17 мл.
123. Яку масу натрій гідроксиду слід розчинити в 100 мл 0,1 М розчину сульфатної кислоти, щоб одержати розчин з $\text{pH} = 9,0$? Йонну силу розчину не враховувати.
Відповідь: 0,804 г.
124. Обчисліть йонну силу розчину та активність йонів SO_4^{2-} у розчині, який одержано розчиненням 14,4 г натрій сульфату і 4,0 г натрій гідроксиду в 500 мл води. Обчисліть pH одержаного розчину.
Відповідь: 0,8; 0,023; 13,06.
125. Обчисліть pH розчину, одержаного змішуванням рівних об'ємів 0,1 М розчину сульфатної кислоти і 2 М розчину натрій сульфату. В обчисленнях врахувати йонну силу розчину.
Відповідь: 1,3.
126. Обчисліть pH розчину, враховуючи йонну силу, одержаного змішуванням 50 мл 25 % розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,147 \text{ г/см}^3$) та 200 мл води.
Відповідь: 0,3.
127. Яке значення pH матиме розчин, одержаний змішуванням 25 мл 0,2 М розчину хлоридної кислоти та 25 мл 0,05 М розчину натрій гідроксиду? Обчислення виконуйте з урахуванням йонної сили одержаного розчину.
Відповідь: 1,2.
128. Обчисліть pH 5 % розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$), а також визначте відносну похибку при обчисленні pH без урахування йонної сили розчину.
Відповідь: 2 %.

129. До 10 мл води додали 5 мл 10 % розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$). Визначте pH розчину з урахуванням йонної сили.
Відповідь: 0,3.
130. Яке значення pH матиме розчин, одержаний внаслідок змішування 50 мл 2 М розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 50 мл 0,1 М розчину H_2SO_4 . Врахувати йонну силу розчину.
Відповідь: 1,4.
131. Визначте pH розчину, який одержано розчиненням 1,5 г калій гідроксиду в 200 мл 1 М розчину калій сульфату. Врахувати йонну силу розчину.
Відповідь: 12,7.
132. Порівняйте значення pH 0,5 М розчинів хлоридної та сульфатної кислот з урахуванням йонної сили.
Відповідь: 0,5; 0,3.
133. Розчин сульфатної кислоти має pH = 2. Йонна сила розчину дорівнює 0,03. Обчисліть молярну концентрацію з урахуванням йонної сили розчину.
Відповідь: 0,01 моль/л.

1.3.1.2. Буферні розчини

Ступінь дисоціації слабого електроліту зменшується, якщо в його розчин внести електроліт з однойменним йоном. У такому разі згідно із законом діючих мас (ЗДМ) рівновага зміщується в бік утворення молекул слабого електроліту.

Одним із прикладів такого явища є зменшення дисоціації слабких кислот та основ унаслідок внесення в їх розчини добре розчинних солей цих самих кислот або основ.

Наприклад:



Збільшення концентрації ацетат-іонів унаслідок повної дисоціації натрій ацетату, порушить існуючу рівновагу і відновлення її відбудеться в результаті взаємодії йонів H^+ і CH_3COO^- з утворен-

ням молекул CH_3COOH . Отже, рівновага зміщується і ступінь дисоціації слабого електроліту зменшується.

Зазначене явище пояснюється за допомогою основних положень ЗДМ. Якщо вважати, що $[\text{HAn}] = C_o(\text{HAn})$, $[\text{An}^-] = C_o(\text{An}^-)$ то вираз константи дисоціації кислоти матиме вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] C_o(\text{An}^-)}{C_o(\text{HAn})}, \text{ звідси } [\text{H}^+] = K_d \frac{C_o(\text{HAn})}{C_o(\text{An}^-)},$$

а також

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_o(\text{HAn})} \cdot 100\% = \frac{K_d}{C_o(\text{An}^-)} \cdot 100\%.$$

Аналогічно розраховується $[\text{OH}^-]$ та а в розчинах слабких основ у присутності їх солей.

Дисоціація слабкої кислоти зменшується також у присутності сильної кислоти. У цьому разі зменшується концентрація аніонів. Рівноважну концентрацію аніонів можна розрахувати за рівнянням

$$[\text{An}^-] = K_d \cdot \frac{C(\text{HAn})}{C(\text{H}^+)}.$$

Вплив однойменного йону на рівновагу в розчині слабого електроліту використовується в системах, які називаються буферними розчинами.

Буферні розчини — це розчини, які здатні підтримувати сталим значення рівноважної концентрації будь-якого йону, зокрема, йонів Гідрогену. Ця здатність зберігається за незначного розбавлення буферних розчинів, а також у разі внесення в буферний розчин незначної кількості сильної кислоти чи основи.

Як буферні розчини використовують суміш слабких кислот і їх солей або ж суміш слабких основ та їх солей. Також буферні властивості мають суміші розчинів солей багатоосновних кислот. Як приклад, можна навести такі буферні розчини: ацетатний (CH_3COOH і CH_3COONa), амоніачний (NH_4OH і NH_4Cl), карбонатний (Na_2CO_3 і NaHCO_3), фосфатний розчин (Na_2HPO_4 і NaH_2PO_4) тощо.

Для визначення рН кислотного буферного розчину справедливі рівняння, які виходять із положення теорії рівноваги в гомогенних системах.



$$[H^+] = K_d \cdot \frac{[HAn]}{[An^-]}.$$

Припускаючи, що $[HAn] = C(HAn)$; $[An^-] = C(An^-) = C(\text{солі})$, тому

$$[H^+] = K_d \cdot \frac{C(HAn)}{C(An^-)},$$

$$pH = pK - \lg \frac{C(HAn)}{C(An^-)} \text{ або } pH = pK + \lg \frac{C(An^-)}{C(HAn)}.$$

Обчислення pH буферного розчину, що складається із слабкої основи MeOH та її солі MeAn, унаслідок аналогічних розмірковувань, виконуємо за рівняннями:

$$pOH = pK + \lg \frac{C(Me^+)}{C(MeOH)}, \quad pH = 14 - pOH.$$

Буферна ємність — це кількість моль сильної кислоти або основи, які слід додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його pH на 1. Визначається як

$$\pi = -\frac{\Delta C_{\text{кисл.}}}{\Delta pH} \quad \text{або} \quad \pi = \frac{\Delta C_{\text{осн.}}}{\Delta pH},$$

тобто приріст концентрації сильної кислоти або основи, що зумовила зміну pH на величину ΔpH .

Величина буферної ємності для буферного розчину, який складається із слабкої кислоти HAn (константа дисоціації K_d) і солі цієї кислоти An^- , розраховується за формулою

$$\pi = 2,3 \frac{C_{HAn} \cdot C_{An^-}}{C_{HAn} + C_{An^-}} \quad \text{або} \quad \pi = 2,3 \cdot [H^+] \frac{K_d \cdot [C_{HAn} + C_{An^-}]}{(K_d + [H^+])^2}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть $[H^+]$ і ступінь дисоціації ацетатної кислоти в 0,4 М розчині, якщо у 200 мл цього розчину розчинено 1,64 г натрій ацетату.

Розв'язання

Запишемо рівняння дисоціації електролітів у розчині:



Знаходимо молярну концентрацію CH_3COONa :

$$M(CH_3COONa) = 82 \text{ г/моль}. n = 1,64/82 = 0,02 \text{ моль}.$$

$$C_m(CH_3COONa) = n/V = 0,02/0,2 = 0,1 \text{ моль/л}.$$

$$\text{За рівнянням } [H^+] = K_d \frac{c(HAn)}{c(An^-)},$$

$$[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 / 0,1 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{Відповідно } \alpha \cdot \frac{[H^+]}{c(HAn)} \cdot 100 \% = 7,0 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \% / 0,4 = 1,75 \cdot 10^{-2} \%.$$

$$\text{Відповідь: } [H^+] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \alpha = 1,75 \cdot 10^{-2} \%.$$

Приклад 2. Визначте $[CH_3COO^-]$ і ступінь дисоціації ацетатної кислоти, якщо до 20 мл 0,5 М її розчину додали 30 мл 2 М розчину HCl .

Розв'язання

Запишемо рівняння дисоціації кислот:



Знайдемо концентрацію ацетатної кислоти $C(CH_3COOH)$ та $[H^+]$ в суміші:

$$M(CH_3COOH) = 60 \text{ г/моль}$$

$$C_m(CH_3COOH) = 20 \cdot 0,5 / 50 = 0,2 \text{ (моль/л)}.$$

Концентрація $[H^+]$ у суміші кислот практично обумовлена дисоціацією HCl , тому вважаємо, що $[H^+] = C(HCl)$.

$$C_m(\text{HCl}) = 2 \cdot 30 / 50 = 1,2 \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_d \frac{C(\text{HAn})}{[H^+]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{1,2} = 2,92 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Знаходимо $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})$:

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} = (2,92 \cdot 10^{-6} / 0,2) \cdot 100 \% = 1,5 \cdot 10^{-3} \%.$$

Відповідь: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Приклад 3. Обчисліть pH буферного розчину, одержаного змішуванням 30 мл 0,1 М розчину CH_3COOH і 50 мл 0,3 М розчину CH_3COONa .

Розв'язання

Суміш слабкої кислоти та її солі є кислотним буферним розчином, для якого pH обчислюється з рівнянням $\text{pH} = \text{p}K + \lg c(\text{An}^-) / c(\text{HAn})$.

Обчислимо молярну концентрацію ацетатної кислоти та її солі у суміші:

$$V_{\text{заг.}} = 30 + 50 = 80 \text{ мл.}$$

$$C_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot 30 / 80 = 0,04 \text{ (моль/л)},$$

$$C_m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,3 \cdot 30 / 80 = 0,19 \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76 \text{ (довідникові дані);}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg (0,19 / 0,04) = 5,46.$$

Відповідь: $\text{pH} = 5,46$.

Приклад 4. Яке значення pH матиме буферний розчин, одержаний змішуванням 10 мл 0,3 М розчину HCl та 20 мл 0,2 М розчину амоніаку?

Розв'язання

Унаслідок змішування розчинів HCl і NH_3 відбудеться хімічна взаємодія і утвориться буферна суміш NH_4Cl і NH_4OH . Величина pH буферного розчину з основними властивостями обчислюється за рівнянням

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K - \lg (C_{\text{солі}} / C_{\text{осн}}).$$

Концентрація солі в суміші еквівалентна кількості хлоридної кислоти:

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3 \cdot 10 / 30 = 0,1 \text{ (моль/л)}.$$

Концентрацію основи знаходимо як різницю між початковою концентрацією NH_3 і концентрацією HCl :

$$C_m(\text{NH}_3) = (0,2 \cdot 20 / 30) - 0,1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$$pK(\text{NH}_3) = 4,75 \text{ (довідникові дані)}.$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg(3 \cdot 10^{-2} / 0,1) = 8,73.$$

Відповідь: $\text{pH} = 8,73$.

Приклад 5. Який об'єм 0,25 М розчину CH_3COONa необхідно додати до 50 мл 0,1 М розчину CH_3COOH , щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 3,0$.

Розв'язання

Якщо позначити об'єм розчину солі через x , тоді концентрації кислоти і солі у суміші дорівнюватимуть:

$$C_m(\text{HAn}) = 0,1 \cdot 50 / (50 + x), C_m(\text{солі}) = 0,25 \cdot x / (50 + x).$$

Обчислення pH кислотного буферного розчину виконуємо за рівнянням: $\text{pH} = pK + \lg(C_{\text{солі}}/C_{\text{HAn}})$

Проведемо відповідні розрахунки за наведеним рівнянням:

$$3 = 4,76 + \lg(0,25 \cdot x / 0,1 \cdot 50) = 4,76 + \lg(x/20),$$

$$3 - 4,76 \cdot \lg 20 = \lg x, x = 0,34$$

$$V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,34 \text{ мл}.$$

Відповідь: $V(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,34 \text{ мл}.$

Приклад 6. Розрахувати буферну ємність 0,01 моль/л ацетатного буферного розчину та зміну pH , якщо до 1 л його додати $1 \cdot 10^{-3}$ моль HCl .

Розв'язання

Розрахуємо концентрацію йонів H^+ і pH даного буферного розчину до додавання до нього гідроген хлориду:

$$[\text{H}^+] = K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) =$$

$$= 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75.$$

Оскільки $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, то даний буферний розчин має максимальну буферну ємність, яка дорівнює:

$$\pi = 2,30 \cdot \frac{2C_{\text{An}^-} \cdot K_{\text{Д}}^2}{4K_{\text{Д}}^2} = \frac{2,30 \cdot C_{\text{An}^-}^2}{2C_{\text{An}^-}} = 1,15 \cdot c_{\text{An}^-}$$

$$\pi = 1,15 \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Визначимо зміну pH 1 л буферного розчину після додавання $1 \cdot 10^{-3}$ моль гідроген хлориду, урахувавши що $\Delta C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Delta C(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Оскільки

$$\pi = -\frac{\Delta C(\text{CH}_3\text{COOH})}{\Delta \text{pH}} = 1,15 \cdot 10^{-2}, \text{ то}$$

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta C(\text{CH}_3\text{COOH})}{\pi} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,15 \cdot 10^{-2}} \approx -0,09.$$

Отже, значення pH буферного розчину після додавання HCl становить:

$$\text{pH} = 4,75 - 0,09 = 4,66.$$

Відповідь: $\pi = 1,15 \cdot 10^{-2}$; pH зменшиться з 4,75 до 4,66.

Задачі для самостійного розв'язування

134. Визначте ступінь дисоціації ацетатної кислоти в розчині, який одержано змішуванням 20 мл 0,2 М розчину CH_3COOH і 5 мл 1 М розчину HCl.

Відповідь: $7 \cdot 10^{-3} \%$.

135. До 0,05 М розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ додали сильну кислоту до pH = 2,0. Визначте молярну концентрацію $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у суміші.

Відповідь: $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

136. У скільки разів зміниться концентрація йонів H^+ в 0,05 М розчині ацетатної кислоти, якщо в 100 мл цього розчину розчинити 0,082 г натрій ацетату?

Відповідь. У 10 разів.

137. Як зміниться α ацетатної кислоти, якщо до 50 мл 2 М розчину ацетатної кислоти додати 50 мл 2 М розчину HCl ?
Відповідь: Зменшиться у 170 разів.
138. Обчисліть рН розчину, який містить 0,1 моль/л NH_3 та 0,2 моль/л NH_4Cl .
Відповідь: 8,94.
139. Обчисліть рН розчину, який містить однакову кількість натрій гідроген- і дигідрогенфосфату. $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$.
Відповідь: 7,21.
140. Обчисліть рН розчину, який містить однакову кількість ацетатної кислоти і натрій ацетату.
Відповідь: 4,76.
141. Як зміниться рН розчину амоніаку, якщо в 500 мл 1 М розчину NH_3 розчинити 2,68 г амоній хлориду.
Відповідь: Зменшиться на 1,4.
142. Обчисліть рН буферного розчину, який одержано змішуванням 200 мл 0,2 М розчину ацетатної кислоти і 200 мл 0,5 М розчину натрій ацетату.
Відповідь: 5,16.
143. Обчисліть рН буферного розчину, який одержано розчиненням 12,0 г натрій ацетату в 500 мл 2 М розчину ацетатної кислоти.
Відповідь: 3,96.
144. Обчисліть рН буферного розчину, одержаного змішуванням 50 мл 0,2 М розчину ацетатної кислоти та 25 мл 0,2 М розчину натрій гідроксиду.
Відповідь: 4,76.
145. Обчисліть рН буферного розчину, одержаного змішуванням 20 мл 0,5 М розчину натрій гідроксиду та 30 мл 0,2 М розчину натрій гідрогенкарбонату.
Відповідь: 11,6.
146. Обчисліть рН буферного розчину, 200 мл якого містить 0,01 моль NH_3 та 0,02 моль NH_4Cl .
Відповідь: 8,94.

147. Обчисліть рН буферного розчину одержаного розчиненням у 1000 мл води 5,5 г форміатної кислоти та 5,2 г калій форміату.
Відповідь: 3,4.
148. Як зміниться рН буферного розчину, який містить 0,1 моль амоній нітрату та 0,02 моль амоніаку, якщо його розбавити водою в 4 рази?
Відповідь. Не зміниться.
149. Яку кількість речовини натрій ацетату необхідно розчинити в 200 мл 2 М ацетатної кислоти, щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 4,0$?
Відповідь: 0,07 моль.
150. Який об'єм 0,1 М розчину NH_4Cl необхідно додати до 50 мл 0,2 М розчину амоніаку, щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 10,0$?
Відповідь: 17 мл.
151. Яку масу речовини NH_4Cl слід розчинити в 200 мл 1 % розчину амоніаку ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 9,0$?
Відповідь: 11,12 г.
152. Обчисліть рН амоніачного буферного розчину, який утвориться внаслідок змішування 400 мл води і 100 мл буферного розчину з $\text{pH} = 10$.
Відповідь: 9,5.
153. В 1 л ацетатного буферного розчину міститься по одному молю ацетатної кислоти та калій ацетату. Як зміниться рН цього розчину, якщо до 100 мл його додати 50,0 мл 1,0 моль/л розчину калій гідроксиду? Розрахувати буферну ємність одержаного розчину.
Відповідь: $\Delta \text{pH} = 0,48$; 0,09 моль/л.
154. Розрахувати ємність буферної суміші (у моль/л) 0,1 М ацетатної кислоти з 0,1 М натрій ацетатом.
Відповідь: 0,115 моль/л.
155. Щоб змінити рН на одиницю, до 10 мл ацетатної буферної суміші додали 0,52 мл 1 н. розчину лугу. Знайдіть буферну ємність цієї суміші.
Відповідь: 0,052 моль/л.

156. Визначте як зміниться рН суміші, буферна ємність якої дорівнює 0,2 моль/л, якщо до 500 мл додати 50 мл 0,1 моль/л розчину калій гідроксиду.
Відповідь: $\Delta \text{pH} = 0,05$.
157. Обчисліть рН та буферну ємність фосфатного буферного розчину, для приготування 1000 мл якого взяли 68,0445 г $\text{KН}_2\text{PO}_4$ та 56,7836 г Na_2HPO_4 .
Відповідь: 7,11; 0,21.
158. Визначте рН та буферну ємність карбонатного буферного розчину, для приготування 500 мл якого взяли 21,1980 г Na_2CO_3 та 25,2030 г NaHCO_3 .
Відповідь: 10,1; 0,55.
159. Для приготування трьох буферних розчинів використовували 1,0 М розчини натрій гідрогенфосфату та дигідрогенфосфату, змішуючи їх у співвідношеннях: а) 8:2; б) 5:5; в) 3:7. Для якого з розчинів буферна ємність та значення рН будуть максимальними?
Відповідь: а), б).
160. Доведіть розрахунками, як зміниться значення рН 1 л фосфатного буферного розчину, що містить 0,1 моль NaH_2PO_4 та 0,2 моль Na_2HPO_4 після додавання 0,15 моль HCl . Розрахуйте буферну ємність початкового розчину стосовно кислоти.
Відповідь: $\Delta \text{pH} = 1; 0,15$.

1.3.1.3. Гідроліз солей

У розчинах солей слабких кислот або слабких основ відбувається хімічна взаємодія між йонами солі та молекулами води, що називається *гідролізом*. Унаслідок гідролізу утворюються малодисоційовані сполуки, слабкі кислоти або слабкі основи, або ж кислі та основні солі. Відповідно розчини солей, що гідролізують, мають кислу або лужну реакцію.

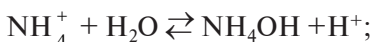
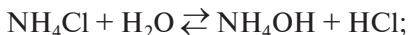
У загальному вигляді гідроліз солі KatAn відбувається за схемою



Отже, гідроліз солей — це оборотний процес, який можна розглядати як окремий випадок хімічної рівноваги та можна кількісно оцінювати константою рівноваги, що має назву **константи гідролізу (K_h)**.

Обчислення з використанням кількісних характеристик гідролізу, виконують залежно від типу гідролізу, який визначається хімічною природою солі:

1. *Гідроліз солі, яка утворена слабкою основою та сильною кислотою:*



$$K_c = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Реакція перебігає в умовах надлишку води, тому $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$.

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

де K_h — константа гідролізу.

Вираз константи гідролізу можна трансформувати для одержання рівняння, в яке входили б значення відомих констант:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

Загальний вигляд константи для даного типу гідролізу є таким:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}},$$

де $K_{\text{осн.}}$ — константа дисоціації слабкого електроліту (основи), що утворився внаслідок гідролізу;

K_w — йонний добуток води.

Ступінь гідролізу $h = C_r/C_o$, розраховується в даному випадку за допомогою рівняння

$$h = \frac{C_r}{C_o} = \frac{[\text{H}^+]}{C_o} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot C_o}} \cdot 100\%.$$

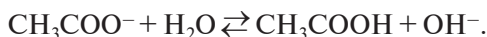
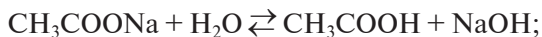
Визначення рН розчину солі такого типу виконується за рівняннями

$$[\text{H}^+] = h \cdot C_o = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_o}{K_{\text{осн.}}}}, \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

або за робочою формулою, одержаною внаслідок логарифмування:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_o.$$

2. Гідроліз солі, яка утворена сильною основою та слабкою кислотою:



$$K_h = \frac{K_W}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}, \quad \text{або в загальному вигляді: } K_h = \frac{K_W}{K_{\text{кисл.}}}$$

Ступінь гідролізу визначається за рівнянням:

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_o} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_o}} \cdot 100\%.$$

а рН розчину солі такого типу за рівнянням

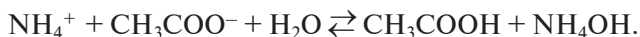
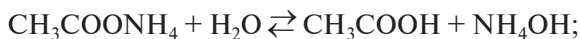
$$[\text{OH}^-] = h \cdot C_o = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_o}{K_{\text{кисл.}}}}, \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-], \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Або обчислення рН за робочою формулою:

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_o,$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_o.$$

3. Гідроліз солі, яка утворена слабкою основою та слабкою кислотою:



$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K(CH_3COOH)K(NH_4OH)}, \text{ або в загальному вигляді}$$

$$K_h = \frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} K_{\text{осн.}}}.$$

Взаємозв'язок ступеня гідролізу такої солі з константами дисоціації визначається за допомогою рівняння:

$$\frac{h}{h-1} = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}, \text{ якщо вважати } h \ll 1, \text{ тоді } h = \sqrt{K_h}.$$

Для розчинів солей даного типу рН визначається за умови, якщо

$$[\text{Kat}] = [\text{An}] = c(\text{солі}), [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}},$$

тоді

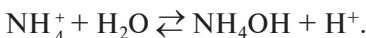
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть ступінь гідролізу солі і рН 0,01 М розчину амоній нітрату.

Розв'язання

Гідроліз солі NH_4NO_3 відбувається за рівнянням



$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_W}{K(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Ступінь гідролізу розраховується за рівнянням

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_o}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{0,01}} \cdot 100\% = 0,02\%.$$

Обчислюємо рН:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; [\text{H}^+] = h \cdot C_0;$$

$$[\text{H}^+] = 0,02 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)},$$

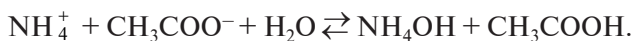
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \text{ pH} = 5,62.$$

Відповідь: $h = 0,02 \%$, $\text{pH} = 5,62$

Приклад 2. Обчисліть ступінь гідролізу солі і рН 0,5 М розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Розв'язання

Запишемо рівняння гідролізу:



$$K_h = \frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 3,06 \cdot 10^{-5}.$$

Вважаючи що $h \ll 1$, тоді $h = \sqrt{K_h} \cdot 100\% = \sqrt{3,06 \cdot 10^{-5}} \cdot 100\% = 0,6\%$.

рН розчину обчислюємо за рівнянням

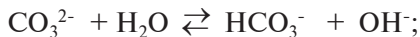
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} = 7 + 0,5 \cdot 4,75 - 0,5 \cdot 4,76 = 7.$$

Відповідь: $h = 0,6\%$, $\text{pH} = 7$.

Приклад 3. Обчисліть рН 0,1 М розчину натрій карбонату з урахуванням гідролізу у дві стадії.

Розв'язання

Запишемо рівняння гідролізу Na_2CO_3 у дві стадії:



Карбонатна кислота частково розкладається:



Обчислимо ступінь гідролізу натрій карбонату за першою та другою стадіями:

$$h = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_o}}, \text{ використовуючи константи дисоціації карбона-}$$

тної кислоти.

$$K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_2(\text{HCO}_3^-) = 5,0 \cdot 10^{-11}.$$

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_o}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,0 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1}} = 4,5 \cdot 10^{-2}.$$

Для обчислення h_2 потрібно розрахувати рівноважну концентрацію йонів гідрокарбонату:

$$[\text{HCO}_3^-] = h_1 \cdot C_o = 4,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$h_2 = \sqrt{\frac{K_W}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_o}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-3}}} = 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Обчислюємо рівноважну концентрацію йонів $[\text{OH}^-]$, що утворюються внаслідок гідролізу за першою та другою стадіями:

$$[\text{OH}^-]_1 = h_1 \cdot C_o(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-]_2 = h_2 \cdot C(\text{HCO}_3^-) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отже, порівнюючи чисельні значення концентрації гідроксид-йонів, бачимо можливість обчислення рН з достатньою точністю, враховуючи гідроліз натрій карбонату за першою стадією:

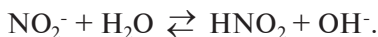
$$\text{рОН} = -\lg 4,5 \cdot 10^{-3} = 2,35; \text{ рН} = 14 - 2,35 = 11,65.$$

Відповідь: рН = 11,65.

Приклад 4. Визначте молярну концентрацію натрій нітриту у розчині, який має рН = 7,8.

Розв'язання

У розчині натрій нітриту відбувається гідроліз за схемою



Значення рН розчину солі, утвореною слабкою кислотою обчислюється за робочою формулою:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_o.$$

Якщо відомі значення pH і $pK_{\text{кисл.}}$, за наведеною формулою обчислюємо концентрацію солі, C_o :

$$\lg C_o = 2\text{pH} - 14 - pK_{\text{кисл.}}$$

$$\lg C_o = 2 \cdot 7,8 - 14 - 3,21 = -1,61$$

$$C_o = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Відповідь: } C_o = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Задачі для самостійного розв'язування

161. Запишіть рівняння гідролізу натрій ацетату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі в 0,02 М розчину.
Відповідь: $5 \cdot 10^{-2}$.
162. Запишіть рівняння гідролізу натрій сульфіді та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією в 0,5 М розчину.
Відповідь: 0,34.
163. Запишіть рівняння гідролізу натрій карбонату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією в 0,2 М розчину.
Відповідь: $3 \cdot 10^{-2}$.
164. Запишіть рівняння гідролізу натрій ортофосфату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією в 0,1 М розчину.
Відповідь: 0,46.
165. Запишіть рівняння гідролізу ферум(III) хлориду та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією в 0,2 М розчину.
Відповідь: 0,19.
166. Запишіть рівняння гідролізу алюміній сульфату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією в 0,5 М розчину.
Відповідь: 0,04.
167. Обчисліть, яке значення pH матиме 0,1 М розчин натрій ацетату?
Відповідь: 8,9.

168. Обчисліть ступінь гідролізу калій нітриту і значення рН 0,01 М розчину цієї солі.
Відповідь: $4 \cdot 10^{-5}$; 8,6.
169. Обчисліть ступінь гідролізу амоній хлориду і значення рН 2 М розчину цієї солі.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-5}$; 4,5.
170. Обчисліть ступінь гідролізу NaHCO_3 і значення рН 0,2 М розчину цієї солі.
Відповідь: $3,3 \cdot 10^{-5}$; 8,8.
171. Яке значення рН матиме розчин, приготований розчиненням 5,30 г натрій карбонату у 200 мл води? В обчисленнях урахуйте тільки першу стадію гідролізу солі.
Відповідь: 11,8.
172. Яке значення рН матиме розчин, приготований розчиненням 5,24 г амоній хлориду у 200 мл води.
Відповідь: 4,77.
173. Обчисліть рН 0,01 М розчину амоній ацетату.
Відповідь: 7,0.
174. Обчисліть рН розчину NaHCO_3 з масовою часткою солі 2 % і густиною розчину — $1,06 \text{ г/см}^3$.
Відповідь: 9,9.
175. Обчисліть рН розчину, 500 мл якого містять 1,07 г NH_4Cl .
Відповідь: 5,3.
176. Обчисліть молярну концентрацію амоній хлориду, якщо рН розчину дорівнює 8,0.
Відповідь: 0,02 моль/л.
177. Обчисліть молярну концентрацію амоній хлориду, якщо рН розчину дорівнює 8,30.
Відповідь: 0,015 моль/л.
178. Яка маса NaHCO_3 міститься у 200 мл розчину з рН = 9,0?
Відповідь: 0,26 г.
179. Яка маса натрій оксалату міститься в 500 мл розчину з рН = 8,50.
Відповідь: 32,25 г.

180. Як зміниться рН розчину з концентрацією амоній хлориду 0,5 моль/л, якщо до 100 мл цього розчину додати 200 мл води?
Відповідь: зменшиться на 0,2.
181. Як зміниться ступінь гідролізу амоній нітрату внаслідок п'ятикратного розведення 0,2 М розчину цієї солі?
Відповідь. Збільшиться у 2,3 разу.
182. До 100 мл розчину з концентрацією натрій ацетату 0,2 моль/л додали 100 мл води. Як зміниться рН розчину?
Відповідь. Збільшиться на 0,1.
183. Обчисліть рН розчину амоній ацетату, 500 мл якого містять 4,8 г солі.
Відповідь: 7,0.
184. Яку масу бури потрібно розчинити у 250 мл води, щоб одержати розчин з рН = 9,0?
Відповідь: $6 \cdot 10^{-4}$ г.
185. Яка маса NaHCO_3 міститься в 500 мл розчину, якщо рН дорівнює 8,0?
Відповідь: 0,002 г.
186. Обчисліть концентрацію калій нітриту в його розчині з рН = 8,0.
Відповідь: 0,06 моль/л.
187. Обчисліть ступінь гідролізу калій ортофосфату в 0,2 М розчині за першою стадією, рН якого дорівнює 12,8.
Відповідь: 0,32.
188. Обчисліть ступінь гідролізу алюміній хлориду за першою стадією та рН розчину, у якому $C(\text{Al}^{3+}) = 0,8$ мг/мл.
Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-2}$; 4.
189. Обчисліть ступінь гідролізу натрій гідрогенкарбонату та рН розчину, утвореного розчиненням 2,5 г цієї солі в 100 мл води.
Відповідь: $2,7 \cdot 10^{-4}$; 9,9.
190. Обчисліть ступінь гідролізу ферум(III) хлориду за першою стадією та рН розчину, у якому $C(\text{FeCl}_3) = 0,7$ мг/мл.
Відповідь: $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4,3.

Контрольні запитання

1. Які реакції називаються кислотно-основними?
2. Дайте визначення кислоти і основи за теорією Бренстеда і Лоурі.
3. У чому полягають відмінності у визначенні кислоти і основи за теорією Арреніуса і протолітичною теорією?
4. Які сполуки називаються супряжними кислотами і основами? Наведіть приклади супряжних кислотно-основних пар.
5. Які речовини називаються амфолітами? Наведіть приклади.
6. Які властивості розчинника впливають на здатність речовини виявляти кислотно-основні властивості?
7. Наведіть приклади, які доводять що вода є амфолітом.
8. Який процес називається реакцією автопротолізу?
9. Запишіть вирази константи дисоціації води і йонного добутку води.
10. Які фактори впливають на величину йонного добутку води?
11. Про що свідчить величина рН водного розчину?
12. Про що свідчить величина рН неводного розчину?
13. Як буде змінюватися величина рН води при її нагріванні?
14. Чи може існувати водний розчин з $\text{pH} = 0$?
15. Які розчини називаються буферними? Що обумовлює буферні властивості розчинів електролітів?
16. Поясніть буферну дію натрій гідрогенфосфату у водному розчині.
17. Які чинники визначають рН буферного розчину?
18. Чи впливають на рН буферного розчину розведення водою, нагрівання?
19. Як пояснити буферні властивості амфолітів?
20. Що таке буферна ємність? Які фактори визначають величину буферної ємності?
21. До якого типу належать реакції гідролізу солей?
22. Що є продуктом реакції гідролізу солі?
23. Як змінюється реакція середовища внаслідок гідролізу солей слабких кислот?
24. За яким показником типізовані реакції гідролізу солей?
25. Які чинники впливають на перебіг гідролізу?
26. За яких умов відбувається повний гідроліз солі?
27. Як зміниться рН внаслідок розведення розчину натрій карбонату?
28. Як зміниться рН внаслідок розведення розчину амоній хлориду?
29. Чому є можливим застосування закону діючих мас до реакцій гідролізу солей?
30. Які величини кількісно характеризують гідроліз солей?

31. Співвідношення яких кількісних характеристик визначає величину константи гідролізу?
32. Які висновки можна зробити за величиною константи гідролізу солі?
33. Які фактори впливають на ступінь гідролізу?
34. Які сполуки утворюються в результаті гідролізу солей багатоосновних кислот?
35. Яке застосування мають реакції гідролізу в практиці хімічного аналізу?
36. Наведіть приклади використання реакцій гідролізу у якісному аналізі?
37. Чому величина рН розчину натрій гідрогенкарбонату при нагріванні збільшується?
38. Яким чином можна послабити гідроліз солей? Поясніть на прикладі.

1.3.2. Реакції осадження-розчинення

Реакції з утворенням осадів малорозчинних сполук, а також розчинення осадів мають широке застосування в якісному і кількісному аналізі. Системи осад – насичений розчин малорозчинних сполук є гетерогенними, в яких за певних умов установлюється хімічна рівновага. Теоретичне обґрунтування перебігу реакцій осадження-розчинення надається в межах теорії хімічної рівноваги.

1.3.2.1. Рівновага в гетерогенних системах.

Розчинність та осадження малорозчинних сполук

У гетерогенній системі осад – насичений розчин малорозчинної сполуки K_nA_m має місце хімічна рівновага



яка характеризується константою рівноваги, що має назву **константи розчинності** K_S^0 :

$$K_S^0 (K_nA_m) = a^n(K^{m+}) \cdot a^m(A^{n-}),$$

де a – активні концентрації йонів.

За умови малої розчинності електроліту можна вважати, що $\gamma_i \rightarrow 1$, і відповідно, $a(\text{йону}) = [\text{йону}]$. У цьому разі константа розчинності називається **концентраційною константою** і має математичний вираз:

$$K_s(K_nA_m) = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m.$$

Концентраційна константа розчинності традиційно називається **добутком розчинності** та позначається *ДР*.

Значення констант розчинності (добутку розчинності) за умови $T = \text{const}$ є величини сталі і занесені до довідників. За величиною добутку розчинності можна розрахувати розчинність малорозчинної сполуки, концентрацію йонів сполук у насиченому розчині, концентрацію реагента осаджувача, оцінити можливість утворення осаду.

Розчинність (S) малорозчинних сполук обчислюється за формулами:

- для бінарних сполук типу КА: $S = \sqrt{K_s}$, моль/л;
- для складних сполук типу K_nA_m : $S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$, моль/л.

Розчинність може бути розрахована за рівнянням з одним невідомим, приймаючи за невідоме концентрацію одного з йонів у насиченому розчині.

Величина добутку розчинності використовується для оцінки можливості утворення осаду малорозчинної сполуки (**правило добутку розчинності**): утворення осаду можливе в разі, якщо добуток концентрацій йонів (ДК) даного електроліту є більшим за значення добутку розчинності, тобто ДК > ДР.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. В 1 л насиченого розчину міститься $2,149 \cdot 10^{-6}$ г AgI. Обчисліть величину концентраційної константи розчинності AgI.

Розв'язання

Запишемо рівняння гетерогенної рівноваги:



Обчислимо молярну концентрацію речовини AgI у насиченому розчині:

$$C_m(\text{AgI}) = \frac{m}{M(\text{AgI}) \cdot V} = \frac{2,149 \cdot 10^{-6}}{234,8 \cdot 1} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

За наведеним рівнянням реакції

$$C_m(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Отже, } K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (9,1 \cdot 10^{-9})^2 = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{Відповідь: } K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

Приклад 2. Яка маса кальцій сульфату (г) міститься в 1 л його насиченого розчину? $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання

Запишемо схему гетерогенної рівноваги:



Вираз константи розчинності (добутку розчинності) матиме вигляд:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

Розрахуємо розчинність CaSO_4 :

$$S = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Обчислимо масу солі в розчині:

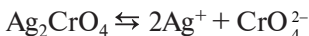
$$m(\text{CaSO}_4) = c(\text{CaSO}_4) \cdot M(\text{CaSO}_4) / V = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 138 / 1 = 0,68 \text{ (г/л)}.$$

$$\text{Відповідь: } m(\text{CaSO}_4) = 0,68 \text{ г.}$$

Приклад 3. Встановіть розрахунками, яка сіль AgCl чи Ag_2CrO_4 більш розчинна у воді і в скільки разів.

Розв'язання

Запишемо рівняння гетерогенної рівноваги, яка спостерігається у насиченому розчині зазначених солей:



Визначаємо розчинність AgCl за величиною добутку розчинності

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}; K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Визначаємо розчинність Ag_2CrO_4 : $K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$,

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

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,51 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / S(\text{AgCl}) = 6,51 \cdot 10^{-5} / 1,34 \cdot 10^{-5} = 4,9 \text{ разу}.$$

Відповідь. Розчинність Ag_2CrO_4 більша за розчинність AgCl у 4,9 разу.

Приклад 4. Обчисліть розчинність (моль/л) плюмбум(II) хлориду з урахуванням йонної сили розчину та не враховуючи її величини. $K_S(\text{PbCl}_2) = 6,02 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання

Запишемо рівняння гетерогенної рівноваги:



1. Визначаємо розчинність PbCl_2 , не враховуючи йонну силу розчину:

$$K_S(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 6,02 \cdot 10^{-5}.$$

$$S_1(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{6,02 \cdot 10^{-5}}{4}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

2. Обчислимо розчинність PbCl_2 з урахуванням йонної сили:

За рівнянням дисоціації плюмбум(II) хлориду

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, [\text{Cl}^-] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$I = 0,5 \sum C_i \cdot z_i = 0,5(2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2) = 3,75 \cdot 10^{-2} = 0,04.$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 0,82; \gamma(\text{Pb}^{2+}) = 0,46.$$

$$S_2(\text{PbCl}_2) = \sqrt[3]{\frac{6,02 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 0,82 \cdot 0,46^2}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Отже, враховуючи йонну силу розчину, маємо дещо більше значення розчинності малорозчинної солі.

$$\text{Відповідь: } S_1(\text{PbCl}_2) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, S_2(\text{PbCl}_2) = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Приклад 5. Чи утвориться осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$, якщо до 20 мл 0,005 М розчину манган(II) хлориду додати 10 мл 2М розчину амоніаку ($K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$). $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 1,9 \cdot 10^{-13}$.

Розв'язання

Для утворення осаду необхідно виконання умови $DK > K_s$.

$$DK(\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Знаходимо концентрацію йонів Mn^{2+} і OH^- у розчині об'ємом 30 мл:

$$C_m(\text{Mn}^{2+}) = \frac{20 \cdot 0,005}{30} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

$$C_m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{20 \cdot 2}{30} = 6,6 \cdot 10^{-1} \text{ (моль/л)}.$$

Розчин амоніаку NH_4OH слабкий електроліт, тому:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_o = \sqrt{\frac{K_d}{c}} \cdot C_o = \sqrt{K_d \cdot C_o} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,6 \cdot 10^{-1}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

$$DK = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-3})^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}.$$

Порівнюючи значення DK і K_s , маємо нерівність

$$3,8 \cdot 10^{-9} > 1,9 \cdot 10^{-13}.$$

Отже, за таких умов осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ утвориться.

Відповідь. Осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ утвориться.

Приклад 6. Покажіть розрахунками, за якого значення рН розпочнеться осадження магній гідроксиду в 0,1 М розчині солі магнію? $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 7,1 \cdot 10^{-12}$.

Розв'язання

Запишемо рівняння гетерогенної рівноваги і вираз константи розчинності магній гідроксиду:



$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-12}.$$

Обчислимо рівноважну концентрацію гідроксид-іонів, за якої розпочнеться осадження магній гідроксиду в 0,1 М розчині солі:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо рН: $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg (8,4 \cdot 10^{-6}) = 5,1$;
 $\text{pH} = 14 - 5,1 = 8,9$.

Відповідь. Осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розпочнеться за $\text{pH} = 8,9$.

Задачі для самостійного розв'язання

191. Обчисліть величину константи розчинності PbF_2 , якщо в 1 л насиченого розчину цієї солі визначено 0,07 г F^- за температури 25 °С.

Відповідь: $2,5 \cdot 10^{-8}$.

192. Розчинність AgI за температури 25 °С дорівнює $2,3 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Обчисліть константу розчинності AgI .

Відповідь: $1 \cdot 10^{-18}$.

193. Розчинність Ag_2CrO_4 дорівнює $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Визначте константу розчинності аргентум хромату.

Відповідь: $1 \cdot 10^{-11}$.

194. У 500 мл води за температури 25 °С розчиняється до насичення $0,25 \cdot 10^{-2}$ г кальцій карбонату. Обчисліть константу розчинності CaCO_3 .

Відповідь: $3,1 \cdot 10^{-9}$.

195. Обчисліть розчинність кальцій ортофосфату в г/мл, якщо $K_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,8 \cdot 10^{-29}$.

Відповідь: $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

196. Обчисліть розчинність стронцій сульфату в моль/л та мг/мл, якщо $K_S(\text{SrSO}_4) = 5,29 \cdot 10^{-7}$.

Відповідь: $7,27 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

197. Який об'єм води необхідний для повного розчинення $1 \cdot 10^{-3}$ г купрум(II) сульфиду? $K_S(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}$.

Відповідь: $4,17 \cdot 10^4$ л.

198. Який об'єм води необхідний для повного розчинення $5 \cdot 10^{-3}$ г плумбум йодиду? $K_S(\text{PbI}_2) = 7,1 \cdot 10^{-9}$.
Відповідь: 9,1 л.
199. Який об'єм води необхідний для повного розчинення 0,02 г кальцій карбонату? $K_S(\text{CaCO}_3) = 2,88 \cdot 10^{-9}$.
Відповідь: 3,7 л.
200. Покажіть розрахунками, використовуючи константи розчинності, яка із солей AgCl чи Ag_2CrO_4 буде мати меншу концентрацію іонів Ag^+ у насиченому розчині.
Відповідь: AgCl .
201. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад унаслідок змішування рівних об'ємів розчинів CaCl_2 і K_2SO_4 з молярною концентрацією солей $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
Відповідь. Ні.
202. Доведіть розрахунками, чи утвориться осад AgCl , якщо до 10 мл 0,01 М розчину AgNO_3 додати 20 мл 0,01 М розчину NaCl .
Відповідь. Так.
203. Чи утвориться осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, якщо до 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М розчину FeSO_4 додати 10 мл 0,5 М розчину амоніаку?
 $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
Відповідь. Так.
204. Чи можна одержати осад AgCl , якщо 50 мл розчину з концентрацією Ag^+ $2 \cdot 10^{-6}$ г/л змішати з 10 мл розчину KCl з концентрацією солі 0,01 моль/л?
Відповідь. Ні.
205. Чи відбудеться реакція осадження, якщо до 10 мл 0,1 М розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ додати 5 мл 0,01 М розчину KI ?
Відповідь. Так.
206. Чи може бути виявлений Ca^{2+} -іон у насиченому розчині кальцій сульфату, якщо до 1 мл «гіпсової води» додати 1 мл 2 М розчину амоній оксалату?
Відповідь. Так.
207. Чи утвориться: а) осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо в 0,05 М розчині FeCl_3 створити середовище з $\text{pH} = 5$; б) осад BaSO_4 , якщо в 0,01 М

розчині BaCl_2 створити концентрацію SO_4^{2-} , що дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

Відповідь: а) так; б) так.

208. Чи утвориться осад BaSO_4 , якщо в 0,02 М розчині BaCl_2 створити сульфатною кислотою середовище з $\text{pH} = 2$?

Відповідь. Так.

209. За якої концентрації Mg^{2+} розпочнеться утворення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із розчину, якщо діяти 0,5 М розчином амоніаку?

Відповідь: $0,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

210. За якого значення концентрації Mg^{2+} розпочнеться утворення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із розчину, що має $\text{pH} = 8,5$?

Відповідь: $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

211. Яка маса натрій гідроксиду потрібна для створення мінімальної концентрації гідроксид-іонів у 200 мл 0,01 М розчину магній хлориду, щоб утворився осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Відповідь: $2,1 \cdot 10^{-4}$ г.

212. За якого значення pH розпочнеться утворення осаду алюміній гідроксиду із $2 \cdot 10^{-3}$ М розчину AlCl_3 ?

Відповідь: 4,1.

213. Чи утвориться осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо до 25 мл $1,0 \cdot 10^{-4}$ М розчину магній хлориду, який містить $8,0 \cdot 10^{-3}$ г амоній хлориду, додати 25 мл 1 М розчину амоніаку?

Відповідь. Ні.

214. Чи утвориться осад цинк сульфід у розчині об'ємом 250 мл, що містить 1 г цинк хлориду, за умови насичення його H_2S до концентрації 0,1 моль/л?

Відповідь. Так.

215. Обчисліть концентрацію Pb^{2+} у розчині, що утвориться внаслідок змішування насичених розчинів PbSO_4 та PbCl_2 , об'ємом 1 л кожний.

Відповідь: $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

216. За якої концентрації йонів Sr^{2+} відбудеться їх відкриття за допомогою "гіпсової води"?

Відповідь: $7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

1.3.2.2. Фактори впливу на розчинність малорозчинних сполук

На розчинність малорозчинних сполук (на зміщення гетерогенної рівноваги осад – насичений розчин) впливають зовнішні фактори: температура, електроліти, рН.

Константа розчинності сполуки складу КА, ураховуючи міжйонну взаємодію, записується як добуток активності йонів:

$$K_S^0(\text{КА}) = a(\text{K}^+) \cdot a(\text{A}^-).$$

Взаємозв'язок між термодинамічною константою розчинності (K_S^0) та концентраційною константою розчинності, ураховуючи що $a(i) = \gamma_i[i]$, встановлюється рівняннями:

$$K_S^0(\text{КА}) = \gamma_{\text{M}^+}[\text{M}^+] \cdot \gamma_{\text{A}^-}[\text{A}^-],$$

$$K_S(\text{КА}) = [\text{M}^+][\text{A}^-] = K_S^0 / \gamma_{\text{M}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}$$

Отже, чим більше значення йонної сили розчину, тим меншою є величина коефіцієнтів активності йонів, тобто стає значення константи розчинності підтримується збільшенням концентрації йонів.

Тобто в разі збільшення йонної сили розчину збільшується розчинність малорозчинної сполуки (осаду). Це явище називається **сольовим ефектом** – збільшення розчинності осаду в присутності солей – сильних електролітів.

Якщо в насичений розчин внести сіль, що має однойменний йон з малорозчинною сполукою, то така зміна концентрації обумовить порушення рівноваги згідно із ЗДМ:



У цьому разі хімічна рівновага зміститься в бік утворення малорозчинної сполуки та кількість осаду збільшиться. Це явище використовується для досягнення повноти осадження. Проте значний надлишок однойменних йонів може викликати зворотний ефект – збільшення розчинності осаду внаслідок сольового ефекту та ймовірного комплексоутворення.

Якщо до складу малорозчинної сполуки входить аніон слабкої кислоти або катіон слабкої основи, то на її розчинність значно впливає рН насиченого розчину.

Розглянемо рівновагу



де A^- — аніон слабкої кислоти.

Константа рівноваги матиме такий вигляд:

$$K = \frac{[K^+][HA]}{[H^+]} = \frac{K_S}{K_D}.$$

Співвідношення показує, що зміщення рівноваги в бік розчинення осаду є тим значнішим, чим більша величина K_S^C солі і менша величина K_D слабкої кислоти HA .

Для виявлення умов осадження малорозчинних сполук необхідно визначити рівноважну концентрацію аніону — осаджувача для певного значення рН або ж знайти рН, за якого $[A^-]$ буде достатньою для утворення осаду.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте розчинність $AgCl$ в 0,05 М розчині KNO_3 і порівняйте її з розчинністю в чистій воді. $K_S(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання

У насиченому розчині $AgCl$ встановлюється рівновага:



яка характеризується константою розчинності: $K_S(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$.

Розчинність солей такого типу розраховується за формулою

$$S = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Для визначення розчинності осаду в розчині KNO_3 обчислюємо йонну силу розчину та коефіцієнти активності йонів — учасників рівноваги. Концентрацією йонів Ag^+ та Cl^- для визначення йонної сили знехтуємо, оскільки вона є незначною порівняно з концентрацією солі — сильного електроліту. Отже,

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

$$\lg \gamma = -0,5 \cdot z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -0,5 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{0,05}}{\sqrt{0,05} + 1} = -0,0914.$$

$\gamma = 0,81$ — для однозарядних йонів.

Запишемо рівняння термодинамічної константи розчинності AgCl в умовах дії йонної сили:

$$K_S^0 = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = \gamma_i[\text{Ag}^+] \cdot \gamma_i[\text{Cl}^-].$$

Розчинність S' у присутності KNO_3 дорівнює

$$S' = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_S}{\gamma^2}} = \frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{0,81} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

$$S' / S = 1,65 \cdot 10^{-5} / 1,34 \cdot 10^{-5} = 1,23.$$

Отже, розчинність AgCl в 0,05 М розчину KNO_3 в 1,23 разу більша ніж у воді.

Відповідь: $S' / S = 1,23$.

Приклад 2. Покажіть розрахунками, як зміниться розчинність AgI, якщо до 20 мл його насиченого розчину додати 20 мл 0,01 М розчину калій йодиду, $K_S(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Розв'язання

Запишемо рівняння рівноваги в гетерогенній системі:



А. Розрахуємо розчинність AgI у воді (S):

$$K_S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-], S = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_S} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Б. Розрахуємо розчинність AgI у присутності KI (S').

Нехай $[\text{Ag}^+] = x$, тоді $[\text{I}^-] = x + 0,5 \cdot 0,01 = (x + 0,005)$.

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = x(x + 0,005) = 8,3 \cdot 10^{-17}.$$

Припускаючи, що $x \ll 0,005$, одержуємо рівняння:

$$0,005 \cdot x = 8,3 \cdot 10^{-17}; x = 1,66 \cdot 10^{-14}.$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,66 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}.$$

Отже, $S' = [\text{Ag}^+] = 1,66 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

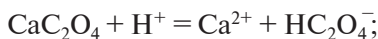
Розчинність зменшиться в $9,1 \cdot 10^{-9} / 1,66 \cdot 10^{-14} = 5,48 \cdot 10^5$ разів.

Відповідь: $S / S' = 5,48 \cdot 10^5$ разів.

Приклад 3. Обчисліть розчинність кальцій оксалату в 0,2 М розчині хлоридної кислоти.

Розв'язання

У сильноокислому середовищі розчинення кальцій оксалату відбуватиметься за реакцією



$$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Вважаючи що $[\text{Ca}^{2+}] = S$, а $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = S \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$

Підставляємо ці значення у вираз K_S :

$$K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S \cdot \alpha S = \alpha S^2.$$

$$\text{Звідси } S = \sqrt{\frac{K_S}{\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}};$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{\text{Д}_1} \cdot K_{\text{Д}_2}}{K_{\text{Д}_1} \cdot K_{\text{Д}_2} + K_{\text{Д}_1} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}.$$

$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль/л.}$$

$$\alpha = \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 + 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2^2} = 2,7 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{\frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{2,7 \cdot 10^{-4}}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Відповідь: $S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Приклад 4. Доведіть розрахунками можливість утворення осаду CaF_2 , якщо до 0,001 М розчину CaCl_2 , який містить 1 М HCl , створити 0,1 М концентрацію NaF .

$$K_S(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}, K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

Розв'язання

Запишемо рівняння хімічної рівноваги в утвореній системі:



Для зміщення рівноваги в бік утворення осаду CaF_2 , необхідне виконання умови $DK > K_S(\text{CaF}_2)$.

Знайдемо рівноважну концентрацію F^- за рівнянням константи дисоціації флуоридної кислоти,

$$K_d(\text{HF}) = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}.$$

Вважаємо що $[\text{HF}] = c_o(\text{HF})$, $c_o(\text{HF}) = c_o(\text{NaF})$, $[\text{H}^+] = c_o(\text{HCl})$.

$$[\text{F}^-] = \frac{C_o(\text{HF}) \cdot K_d}{[\text{H}^+]} = \frac{0,1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4}}{1} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_o(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ (моль/л)}.$$

$$DK = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 0,001 \cdot (6,2 \cdot 10^{-5})^2 = 3,85 \cdot 10^{-11}.$$

$DK > K_S(\text{CaF}_2)$. Отже, осад CaF_2 утвориться.

Відповідь. Осад CaF_2 утвориться.

Приклад 5. Обчисліть розчинність BaF_2 в 0,1 М розчині HCl .

$$K_S(\text{BaF}_2) = 1,1 \cdot 10^{-6}, K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

Розв'язання

Запишемо рівняння рівноваги за вказаних умов:



Позначимо розчинність барій флуориду через $[\text{Ba}^{2+}] = x$.

Знайдемо $[\text{F}^-]$ у середовищі 0,1 М HCl .

Нехай $[\text{HF}] = 2x$, $C_o(\text{H}^+) = C_o(\text{HCl})$.

$$[\text{F}^-] = \frac{[\text{HF}] \cdot K_d(\text{HF})}{C_o(\text{HCl})} = \frac{2 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4}}{0,1}.$$

Запишемо вираз константи розчинності BaF_2 :

$$K_s(\text{BaF}_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2.$$

$$K_s(\text{BaF}_2) = x (1,24 \cdot 10^{-2}x)^2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 = 1,1 \cdot 10^{-6}.$$

$$x = [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{7,3 \cdot 10^{-3}} = 1,92 \cdot 10^{-1} \text{ (моль/л)},$$

$$S(\text{BaF}_2) = 0,19 \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $S(\text{BaF}_2) = 0,19 \text{ моль/л.}$

Задачі для самостійного розв'язування

217. Визначте розчинність BaSO_4 в 0,1 М розчині калій хлориду.

Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

218. Визначте розчинність Ag_2CrO_4 в 0,05 М розчину натрій нітрату.

Відповідь: $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$

219. Обчисліть, як зміниться розчинність кальцій оксалату, якщо до його насиченого розчину додати KNO_3 у кількості 0,5 моль/л?

Відповідь. Збільшиться в 14 разів.

220. Покажіть розрахунками, як зміниться розчинність PbCl_2 , якщо у 50 мл його насиченого розчину розчинити 1,3 г NaNO_3 .

Відповідь. Збільшиться в 1,5 разу.

221. Покажіть розрахунками, як зміниться розчинність плумбум йодиду, якщо до 10 мл його насиченого розчину додати 5 мл 2 М розчину натрій нітрату.

Відповідь. Збільшиться в 5,2 разу.

222. Покажіть розрахунками, як зміниться розчинність барій сульфату в 0,01 М розчину калій сульфату порівняно з розчинністю його у воді.

Відповідь. Зменшиться в 100 разів.

223. Як зміниться розчинність кальцій оксалату, якщо до 10 мл його насиченого розчину додати 5 мл 1 М розчину амоній оксалату.

Відповідь. Зменшиться в 650 разів.

224. Порівняйте розчинність барій хромату у воді та в розчині, 500 мл якого містять 0,97 г калій хромату.

Відповідь. Зменшиться в 0,24 разу.

225. Яка маса осаду утвориться, якщо в 1 л насиченого розчину AgI розчинити 0,2 г KI ?
Відповідь: $0,2 \cdot 10^{-5}$ г.
226. Визначте масу йонів Ca^{2+} у насиченому розчині, який утворився в результаті змішування 200 мл 0,1 М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та 200 мл 0,01 М розчину CaCl_2 .
Відповідь: $0,4 \cdot 10^{-3}$ г.
227. Визначте концентрацію йонів Mg^{2+} у розчині, якщо у 100 мл насиченого розчину $\text{Mg}(\text{OH})_2$ додати 10 мл 1 М розчину магній хлориду.
Відповідь: $8 \cdot 10^{-11}$ моль/л.
228. Обчисліть концентрацію йонів Ag^+ у розчині, який одержано в результаті змішування 200 мл 0,2 М розчину AgNO_3 та 100 мл 0,5 М розчину HCl .
Відповідь: $6 \cdot 10^{-9}$ моль/л.
229. Обчисліть розчинність CaF_2 у розчині, рН якого дорівнює 2.
Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
230. Обчисліть розчинність кальцій оксалату в розчині з рН = 4,0.
Відповідь: $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
231. Обчисліть розчинність CaC_2O_4 у 0,01 М розчину хлоридної кислоти.
Відповідь: $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
232. За якого значення рН можливе розчинення $\text{Mg}(\text{OH})_2$, якщо концентрація йонів Mg^{2+} в насиченому розчині дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л?
Відповідь: 10,4.
233. Визначте концентрацію Ba^{2+} (г/л) у насиченому розчині, який утворився внаслідок змішування 5 мл 2 М розчину BaCl_2 та 25 мл 1 М розчину H_2SO_4 .
Відповідь: $3 \cdot 10^{-8}$ г/л.
234. До 10 мл 0,1 М розчину барій нітрату додали розчин сульфатної кислоти до повного осадження Ba^{2+} . Одержаний осад BaSO_4 оброблено 1 М розчином натрій карбонату об'ємом 10 мл. Яка

кількість речовини барій сульфату буде переведена в барій карбонат?

Відповідь: 0,001 моль.

235. Унаслідок дії сульфатної кислоти на 10 мл 2 М розчину кальцій хлориду одержали осад, який обробили 0,5 М розчином натрій карбонату об'ємом 10 мл. Яка кількість речовини кальцій сульфату буде переведена в кальцій карбонат? Який об'єм 2 М розчину HCl потрібен для переведення осаду CaCO_3 у розчин?

Відповідь: 0,005 моль, 2,5 мл.

236. Обчисліть масу йонів Pb^{2+} у 200 мл насиченого розчину PbI_2 в умовах надлишку 0,5 моль/л йодид-іонів.

Відповідь: $1,2 \cdot 10^{-8}$ г.

237. Обчисліть масу ферум(III)-іонів у 500 мл насиченого розчину ферум(III) гідроксиду, якщо pH розчину дорівнює 10.

Відповідь: $9,3 \cdot 10^{-4}$ г.

1.3.2.3. Послідовне осадження

У практиці якісного аналізу мають місце випадки взаємодії групового реактива-осаджувача з кількома йонами, унаслідок чого відбувається послідовне (дрібне) осадження кількох малорозчинних сполук. Наприклад, такі реакції осадження відбуваються під час дії групового реактиву H_2SO_4 на розчин, що містить йони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Послідовність осадження малорозчинних сполук відбувається згідно з правилом добутку розчинності. Перш за все відбувається реакція осадження, у результаті якої утворюється найменш розчинна сполука, для якої $\text{ДК} > K_s$ за мінімальної концентрації йонів осаджувача (наприклад SO_4^{2-}). Розглядаючи наведений приклад, на основі закономірності $K_s(\text{CaSO}_4) > K_s(\text{SrSO}_4) > K_s(\text{BaSO}_4)$ можна дійти висновку, що в першу чергу утвориться осад BaSO_4 .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. У якій послідовності відбуватиметься осадження оксалатів, якщо до розчину, який містить йони Ba^{2+} , Ca^{2+} з концентрацією 0,1 моль/л, поступово додавати розчин амоній оксалату?

Розв'язання

Використовуючи довідникові дані добутку розчинності барій і кальцій оксалатів, обчислюємо концентрацію оксалат-іонів, яка має бути достатньою для утворення осадів барій оксалату та кальцій оксалату:

$$K_s(\text{BaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-7};$$

$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Для осадження BaC_2O_4 концентрація оксалат-іонів має бути:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Для осадження CaC_2O_4 концентрація оксалат-іонів має бути:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Отже, першим буде осаджуватися CaC_2O_4 , оскільки для його утворення за умовою задачі необхідна менша концентрація оксалат-іонів.

Відповідь. Осадження оксалатів відбуватиметься у послідовності: CaC_2O_4 , BaC_2O_4 .

Приклад 2. У якій послідовності буде відбуватись осадження карбонатів, якщо до розчину з однаковою концентрацією кальцій-, стронцій-іонів 0,5 моль/л кожен, поступово додавати розчин натрій карбонату? Якою буде концентрація стронцій-іону в розчині до початку осадження кальцій карбонату? $K_s(\text{CaCO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-9}$, $K_s(\text{SrCO}_3) = 2,2 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання

Запишемо вираз констант розчинності карбонатів:

$$K_s(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3,3 \cdot 10^{-9};$$

$$K_s(\text{SrCO}_3) = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-10}.$$

Обчислимо мінімальну концентрацію карбонат-іону до початку осадження CaCO_3 і SrCO_3 :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s(\text{CaCO}_3) / [\text{Ca}^{2+}] = 3,3 \cdot 10^{-9} / 0,5 = 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s(\text{SrCO}_3) / [\text{Sr}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-10} / 0,5 = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Отже, спочатку буде осаджуватися SrCO_3 , а потім CaCO_3 .

Для знаходження концентрації Sr^{2+} до початку осадження CaCO_3 обчислимо співвідношення концентрацій йонів Sr^{2+} і Ca^{2+} до початку осадження їх карбонатів:

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}]} = K_s(\text{CaCO}_3) / K_s(\text{SrCO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-9} / 2,2 \cdot 10^{-10} = 15,$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = 0,5 / 15 = 0,033 \text{ моль/л}.$$

Відповідь. Осадження карбонатів відбуватиметься у послідовності: SrCO_3 , CaCO_3 . На початок осадження CaCO_3 концентрація Sr^{2+} становитиме 0,033 моль/л.

Задачі для самостійного розв'язування

238. У якій послідовності та за якої концентрації йонів Ag^+ буде відбуватись осадження галогенідів, якщо до розчину з однаковою концентрацією 0,1 моль/л хлорид-, бромід-, йодид-іонів поступово додавати розчин аргентум нітрату?

Відповідь: AgI , AgBr , AgCl .

239. До розчину, у якому містяться йони Cl^- та CrO_4^{2-} з концентрацією 0,1 моль/л, поступово додано розчин AgNO_3 . Визначте:

а) за якої мінімальної концентрації йонів Cl^- розпочнеться утворення осаду Ag_2CrO_4 ;

б) яка маса йонів Cl^- (г) буде за цих умов у 200 мл розчину?

Відповідь: $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $0,6 \cdot 10^{-2}$ г.

240. До розчину, який містить йони Ca^{2+} , Sr^{2+} однакової концентрації, додали розчин амоній сульфату. У якій послідовності відбуватиметься осадження сульфатів?

Відповідь: SrSO_4 , CaSO_4 .

241. До розчину, що містить йони Ba^{2+} , Ca^{2+} однакової концентрації, додали розчин з рівною кількістю амоній сульфату і амоній оксалату. Які сполуки утворять осад унаслідок реакції?

Відповідь: BaSO_4 , CaC_2O_4 .

242. У якій послідовності та за якої концентрації карбонат-іонів буде відбуватись осадження карбонатів, якщо до розчину йонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , взятих в однаковій кількості і концентрацією 0,2 моль/л, поступово додавати розчин натрій карбонату?
Відповідь: SrCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 .
243. У якій послідовності відбудеться осадження оксалатів, якщо до розчину із концентрацією 0,01 моль/л Ca^{2+} -іонів та 0,05 моль/л Ba^{2+} -іонів додати розчин амоній оксалату?
Відповідь: CaC_2O_4 , BaC_2O_4 .
244. За якого співвідношення концентрацій карбонат- і хромат-іонів розпочнеться переведення осаду барій хромату в барій карбонат унаслідок дії розчином натрій карбонату?
Відповідь: 43,2 : 1.
245. Покажіть розрахунками, за якої концентрації карбонат-іонів можливе переведення осаду барій хромату в барій карбонат?
Відповідь: $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
246. Покажіть розрахунками, за якої концентрації карбонат-іонів можливе перетворення осаду барій сульфату в барій карбонат?
Відповідь: $4,66 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Контрольні запитання

1. Обґрунтуйте застосування ЗДМ до гетерогенної рівноваги «осад — насичений розчин».
2. За яких умов відбувається утворення й розчинення осадів малорозчинних сполук?
3. Які фактори впливають на розчинність сполук кристалічної будови?
4. Що характеризує величина константи розчинності (добутку розчинності)?
5. Як взаємопов'язані розчинність (S) і константа розчинності (K_s) малорозчинних електrolітів?
6. Чи однаковою є розчинність сполук типу АВ і АВ₂, якщо вони мають близькі значення добутку розчинності?
7. Сформулюйте «правило добутку розчинності». Наведіть приклади його застосування.
8. Сформулюйте умови розчинення осадів малорозчинних сполук.
9. Як впливають електrolіти на розчинність малорозчинних сполук?

10. Що таке «сольовий ефект»? Як пояснити його дію застосовуючи ЗДМ?
11. Наведіть приклади електролітів, які збільшують розчинність барій сульфату.
12. Наведіть приклади електролітів, які зменшують розчинність кальцій карбонату.
13. Чому під час утворення осаду малорозчинної сполуки слід уникати значного надлишку речовини-осаджувача?
14. Розчинність яких малорозчинних сполук залежить від рН розчину?
15. Розчинність яких малорозчинних сполук залежить від рН розчину: CaCO_3 , BaSO_4 , AgCl , PbCl_2 , Zn(OH)_2 ? Поясніть чому.
16. Які фактори впливають на розчинність солей слабких кислот?
17. Чому кальцій оксалат на відміну від кальцій карбонату не розчиняється в ацетатній кислоті, хоча ці солі мають близьке значення добутку розчинності?
18. Наведіть приклади використання окисно-відновних реакцій для розчинення малорозчинних сполук.
19. Якими закономірностями керуються для переведення одних малорозчинних сполук в інші?

1.3.3. Реакції окиснення-відновлення

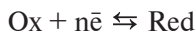
Окисно-відновні реакції використовуються в практиці якісного аналізу для відкриття та відокремлення йонів, а також становлять теоретичну основу методів кількісного аналізу. Окисно-відновні реакції відбуваються згідно із законами збереження маси та заряду. У водних розчинах, в окисно-відновних реакціях можуть брати участь йони або недисоційовані молекули речовин, що взаємодіють, а також йони H^+ та OH^- . Тому внаслідок перерозподілу атомів Оксигену та Гідрогену продуктом реакції може бути вода.

1.3.3.1. Окисно-відновні потенціали

Окисно-відновні реакції характеризуються такими основними кількісними параметрами, як окисно-відновний потенціал окисно-відновної пари ($\varphi_{\text{ox/red}}$) та електрорушійна сила реакції (E).

Окисно-відновний потенціал $\varphi_{\text{Ox/Red}}^0$ характеризує окисно-відновну здатність пари Ox/Red . Окисно-відновний потенціал дорівнює рівноважному потенціалу окисно-відновної системи.

Окисно-відновний потенціал окисно-відновної пари розраховується за рівнянням Нернста, яке для напівреакції



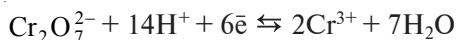
має вигляд:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{Red})}$$

У розрахунках за стандартних умов ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$) користуються робочою формою рівняння Нернста:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{ox})}{a(\text{Red})}.$$

Якщо в реакції беруть участь йони H^+ та OH^- , їх концентрація також впливає на величину окисно-відновного потенціалу, тому значення їх концентрації входять у вираз під знаком $\lg$. Наприклад, для напівреакції



рівняння Нернста матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) + \\ &+ \frac{0,059}{6} \lg \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot a(\text{H}^+)^{14}}{a(\text{Cr}^{3+})^2}. \end{aligned}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть окисно-відновний потенціал пари $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ за умови: $a(\text{MnO}_4^-) = 1$; $a(\text{Mn}^{2+}) = 0,5$; $\text{pH} = 1$, $T = 298,15 \text{ K}$.

Розв'язання

Окисно-відновний потенціал пари $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ в системі $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ розраховується за рівнянням Нернста:

$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a(\text{H}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

За довідниковими даними $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$.

Якщо $\text{pH} = 1$, $a(\text{H}^+) = 10^{-1}$.

Отже,

$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot 0,1^8}{0,5} = 1,42 \text{ В}.$$

Відповідь: $\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,42 \text{ В}$.

Приклад 2. Обчисліть потенціал водневого електрода в 0,5 М розчині ацетатної кислоти. $T = 293,15 \text{ К}$, $p(\text{H}_2) = 101,3 \text{ кПа}$.

Розв'язання

У водневому електроді встановлюється рівновага $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, потенціал пари $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ у реальних умовах обчислюється за рівнянням

$$\varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = \varphi^\circ(2\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{H}^+).$$

Вважатимемо, що в розбавленому розчині ацетатної кислоти $a(\text{H}^+) = [\text{H}^+]$.

Обчислимо $[\text{H}^+]$, використовуючи константу дисоціації ацетатної кислоти:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_o(\text{CH}_3\text{COOH}), \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_o}}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = 5,9 \cdot 10^{-3}.$$

$$[\text{H}^+] = 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Обчислюємо потенціал водневого електрода:

$$\varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 + \frac{8,314 \cdot 293,15}{2 \cdot 96485} \ln 2,95 \cdot 10^{-3} = -0,07 \text{ В}.$$

Відповідь: $\varphi(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = -0,07 \text{ В}$.

Задачі для самостійного розв'язування

247. Складіть рівняння реакції окиснення сульфід-іону до вільної сірки за допомогою калій перманганату в кислому середовищі.
248. Знайдіть коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій йонно-електронним методом:
- а) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$;
 - б) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{S} + \text{HCl}$;
 - в) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
249. Знайдіть коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій йонно-електронним методом:
- а) $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$;
 - б) $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
250. Складіть рівняння реакцій за схемами:
- а) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$;
 - б) $\text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
251. Обчисліть потенціал окисно-відновної пари в розчині, який містить 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,01 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ та 0,5 моль/л HNO_3 .
Відповідь: 1,31 В.
252. Обчисліть окисно-відновний потенціал редокс-пари в розчині, який містить $\text{Fe}^{3+} = 1$ моль/л, $\text{Mn}^{2+} = 2$ моль/л, $\text{pH} = 3$.
Відповідь: 1,18 В.
253. Обчисліть редокс-потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$ у розчині, якщо концентрація йонів становить: $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,22$ моль/л, $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,32$ моль/л, $C(\text{H}^+) = 0,5$ моль/л.
Відповідь: 1,32 В.
254. Обчисліть потенціал водневого електроду в 0,5 М розчині амоній хлориду. $T = 298,15$ К, $p(\text{H}_2) = 101,3$ кПа.
Відповідь: -0,29 В.

255. Обчисліть потенціал водневого електроду в 0,1 М розчину ацетатної кислоти. $T = 298,15 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 101,3 \text{ кПа}$.

Відповідь: $-0,03 \text{ В}$.

256. Як зміниться окисно-відновний потенціал редокс-пари $\text{Ce (IV)} - \text{Ce (III)}$ порівняно зі стандартним, якщо: а) збільшити концентрацію окисненої форми в 30 разів; б) збільшити концентрацію відновленої форми в 10 раз?

Відповідь: а) збільшиться на $0,09 \text{ В}$; б) зменшиться на $0,06 \text{ В}$.

257. Змішали розчини KMnO_4 і MnSO_4 в об'ємному співвідношенні 1:10. Розрахувати окисно-відновний потенціал отриманого розчину, якщо концентрації вихідних розчинів становили по $0,15 \text{ моль/л}$, а рН отриманого розчину дорівнює 2.

Відповідь: $1,31 \text{ В}$.

258. Чому дорівнює окисно-відновний потенціал розчину, отриманого змішуванням $100 \text{ мл } 0,10 \text{ моль/л}$ розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $50 \text{ мл } 0,10 \text{ моль/л}$ розчину CrCl_3 і $100 \text{ мл } 0,125 \text{ моль/л}$ розчину H_2SO_4 ?

Відповідь: $1,16 \text{ В}$.

259. У 250 мл розчину сульфатної кислоти розчинили $0,06 \text{ г}$ ферум(III) сульфату і $0,308 \text{ г}$ ферум(II) сульфату. Чому дорівнює окисно-відновний потенціал одержаного розчину?

Відповідь: $0,63 \text{ В}$.

260. У 150 мл води розчинили $0,623 \text{ г}$ калій дихромату і $2,452 \text{ г}$ хром(III) хлориду. Розрахувати окисно-відновний потенціал отриманого розчину, якщо рН його дорівнює 5.

Відповідь: $0,64 \text{ В}$.

261. Окисно-відновний потенціал редокс-пари $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ дорівнює $0,712 \text{ В}$. Чому дорівнює відношення молярних концентрацій окисненої і відновленої форм редокс-пари в розчині?

Відповідь: 1:10.

262. Окисно-відновний потенціал редокс-пари $\text{Sn (IV)} / \text{Sn (II)}$ дорівнює $0,20 \text{ В}$. Чому дорівнює відношення молярних концентрацій окисненої та відновленої форм редокс-пари в розчині?

Відповідь: 5:1.

1.3.3.2. Напрямок реакцій окиснення-відновлення

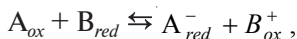
Електрорушійна сила (е.р.с.) окисно-відновної реакції — це різниця потенціалів окисника та відновника: $E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red}$.

Знак E є показником напрямку реакції окиснення-відновлення, якщо

$E = \varphi_{Ox} - \varphi_{Red} > 0$ — це умова можливості окисно-відновної реакції.

Значення редокс-потенціалів дають можливість оцінювати послідовність взаємодії між окисниками та відновниками. Тобто дія будь-якого окисника спрямована, у першу чергу, на більш сильний відновник, і, навпаки, відновник діє, перш за все — на більш сильний окисник. Таким чином, із всіх можливих за даних умов окисно-відновних реакцій, в першу чергу буде відбуватися та, якій відповідає найбільше значення різниці редокс-потенціалів (значення E).

Окисно-відновна реакція може розглядатися як окремий випадок хімічної рівноваги:



яка характеризується концентраційною константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[A_{red}^-][B_{ox}^+]}{[A_{ox}][B_{red}]}$$

або термодинамічною константою:

$$K^0 = \frac{a(A^-) \cdot a(B^+)}{a(A) \cdot a(B)}.$$

Якщо представити активність через рівняння Нернста, то отримаємо рівняння для практичних обчислень константи рівноваги окисно-відновних реакцій:

$$\ln K^0 = \frac{(\varphi_{ox}^0 - \varphi_{red}^0) n F}{RT}.$$

Значення K^0 є показником напрямку окисно-відновної рівноваги.

Якщо $\varphi_{ox} = \varphi_{red}$, то $K^0 = 1$, що є показником рівноваги, при цьому $E = 0$, якщо $E > 0$, тоді $K^0 > 1$.

Отже, фундаментальні константи складають рівняння:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 = -n \cdot F \cdot E, \text{ звідси } \lg K^0 = \frac{n \cdot \Delta E}{0,059}.$$

Це рівняння дає можливість за стандартними значеннями ΔG^0 утворення сполук, учасників реакції, обчислити електрорушійну силу гальванічного елемента, у якому відбувається окисно-відновна реакція за стандартних умов. Або ж, за відомою величиною ΔE , визначити напрямок окисно-відновної реакції.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Підтвердіть розрахунками можливість окисно-відновної реакції між Cl_2 та KBr у водному розчині за стандартних умов.

Розв'язання

Запишемо рівняння можливої окисно-відновної реакції:



Знаходимо довідникові значення редокс-потенціалів окисно-відновних пар, що взаємодіють:

$$\varphi^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}.$$

Розраховуємо е.р.с. (E) процесу і за її знаком робимо висновок про можливість реакції:

$$E = \varphi^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) - \varphi^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) = 1,36 - 1,09 = 0,27 \text{ В}.$$

$E > 0$ – окисно-відновна реакція можлива.

Відповідь. Реакція між Cl_2 та KBr можлива.

Приклад 2. Покажіть послідовність окиснення бромід-, йодид- та сульфід-іонів хлорною водою.

Розв'язання

Знаходимо довідникові значення редокс потенціалів для відповідних окисно-відновних пар:

$$\begin{aligned} \varphi^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) &= 1,36 \text{ В}; & \varphi^0(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-) &= 1,087 \text{ В}; \\ \varphi^0(\text{I}_2 / 2\text{I}^-) &= 0,536 \text{ В}; & \varphi^0(\text{S} / \text{S}^{2-}) &= -0,48 \text{ В}. \end{aligned}$$

Оскільки редокс-потенціал хлору має найбільше значення, хлор здатний окиснити вказані йони, а також, легко бачити, що відповідно до значень редокс-потенціалів перебіг реакцій буде в такій послідовності:

- 1) $\text{Cl}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{S}$;
- 2) $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$;
- 3) $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$.

Задачі для самостійного розв'язування

263. За значеннями редокс-потенціалів доведіть можливість окиснення іонів Cl^- , Mn^{2+} дією плюмбум(IV) оксиду в кислому середовищі. Запишіть рівняння реакції.
265. Користуючись значеннями редокс-потенціалів, підберіть окисник для переведення Fe^{2+} в Fe^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в K_2CrO_4 , Mn^{2+} в MnO_4^- .
266. Доведіть, чи можна дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} ?
Відповідь. Так.
267. Доведіть розрахунками можливість проходження окисно-відновних реакцій за схемами:
 - а) $\text{I}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}^{2+}$;
 - б) $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 \rightarrow + \text{Pb}^{2+}$;
 - в) $\text{Fe}^{2+} + + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.
268. Визначте, яка реакція відбудеться в першу чергу при додаванні калій перманганату в розчин солей KNO_2 і K_2SO_3 . Реакція середовища кисла.
269. Доведіть розрахунками, чи можлива окисно-відновна взаємодія у водному розчині, що містить KNO_2 і NaBr ? Реакція середовища кисла.
Відповідь. Так.
270. Доведіть розрахунками, чи можливе якісне виявлення йону Mn^{2+} дією H_2O_2 у лужному середовищі за стандартних умов?
Відповідь. Так.

271. Чи можливе окиснення HCl до Cl_2 за допомогою $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ за стандартних умов?
Відповідь. Ні.
272. Чи можна виявити Mn^{2+} дією H_2O_2 у кислому середовищі? Доведіть розрахунками.
Відповідь. Ні.
273. Доведіть, чи може KMnO_4 у кислому середовищі окиснити за стандартних умов:
1) S^{2+} до S ; 2) Cu до Cu^{2+} ; 3) H_2O_2 до O_2 ;
4) Sn^{2+} до Sn^{4+} ; 5) I^- до I_2 .
274. За значенням електрорушійної сили визначте напрямок можливої взаємодії за схемами:
 $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{I}_2$;
 $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$;
 $\text{Cr}^{3+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+$.
264. Визначте константу рівноваги реакції і встановіть напрям її перебігу за стандартних умов: $2\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{KBr}$.
Відповідь. Зворотна, $K_c = 1,4 \cdot 10^9$.
265. Визначте константу рівноваги реакції і встановіть напрям її перебігу за стандартних умов: $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$.
Відповідь. Зворотна, $K_c = 5 \cdot 10^{22}$.
266. Обчисліть константу рівноваги в системі, що утвориться внаслідок взаємодії KMnO_4 , FeSO_4 , H_2SO_4 за стандартних умов.
Відповідь. $3,9 \cdot 10^{62}$.
267. За константою рівноваги доведіть можливість взаємодії хром(III) хлориду з гідроген пероксидом у кислому середовищі за стандартних умов.
Відповідь. Так.
268. Обчисліть константу рівноваги реакції між йонами BrO_3^- і Br^- за $\text{pH} = 2$ і $T = 298,15$.
Відповідь. $1,2 \cdot 10^{44}$.
269. Обчисліть константу рівноваги реакції між йонами MnO_4^- і Br^- за $\text{pH} = 2$ і $T = 298,15$ К.
Відповідь. $4,5 \cdot 10^{34}$.

1.3.4. Реакції комплексоутворення

1.3.4.1. Дисоціація комплексних сполук

Реакції комплексоутворення та комплексні сполуки мають широке застосування в практиці якісного аналізу:

- для якісного виявлення йонів;
- для зв'язування та маскування йонів під час систематичного аналізу;
- для розчинення малорозчинних сполук.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють у дві стадії:

- 1) $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$ — як сильні електроліти на йони зовнішньої сфери та комплексний йон;
- 2) $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$ — дисоціація комплексного йону як слабого електроліту.

Константа дисоціації комплексного йону $[Fe(CN)_6]^{3-}$ має вигляд

$$K_n = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} \text{ і називається } \textbf{константою нестійкості}.$$

Чим меншою є величина K_n , тим більш стійкий комплексний йон.

Дисоціація полілігандних комплексних йонів відбувається за ступінчастим механізмом, наприклад:



Кожний ступінь дисоціації характеризує відповідна константа нестійкості і, як правило, $K_1 < K_2 < K_3$ і т.д.

Константа нестійкості комплексного йону дорівнює добутку констант ступінчатої дисоціації:

$$K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_6.$$

За значеннями K_n та концентрації комплексної сполуки можна визначити рівноважну концентрацію продуктів дисоціації комплексних йонів.

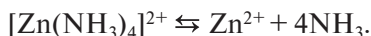
Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте концентрацію йонів Zn^{2+} і ступінь дисоціації комплексного йону в 1 М розчині $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

$$K_n [Zn(NH_3)_4]^{2+} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Розв'язання

У розчині комплексний йон $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ дисоціює за рівнянням:



Запишемо вираз константи нестійкості та її величину за довідником:

$$K_n ([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Позначаємо $[Zn^{2+}] = x$, тоді $[NH_3] = 4x$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 1 - x$.

Згідно із позначеннями складаємо рівняння:

$$K_n = \frac{x(4x)^4}{1-x} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

Оскільки $x \ll 1$, то його величиною в знаменнику можна знехтувати.

Виконуємо обчислення за одержаним рівнянням:

$$x \cdot (4x)^4 = 2,6 \cdot 10^{-10};$$

$$256 \cdot x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10};$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-10}}{256}} = 4 \cdot 10^{-3}, [Zn^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Визначаємо ступінь дисоціації комплексного йону:

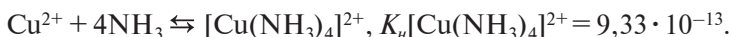
$$\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{1} \cdot 100 \% = 0,4 \%.$$

Відповідь: $[Zn^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\alpha = 0,4 \%$.

Приклад 2. Розрахуйте концентрацію йонів Cu^{2+} у розчині, що утворився внаслідок змішування рівних об'ємів 0,02 М розчину CuSO_4 та 0,5 М розчину амоніаку.

Розв'язання

Унаслідок взаємодії йонів Cu^{2+} і амоніаку утворюється комплексний йон тетраамінкупрум(II):



Будемо вважати, що рівноважна концентрація $[\text{Cu}^{2+}] = x$, тоді рівноважна концентрація комплексних йонів, ураховуючи розведення розчину, становить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,01 - x$, концентрація амоніаку зменшиться на величину $4 \cdot (0,01 - x)$, і його рівноважна концентрація дорівнюватиме

$$[\text{NH}_3] = 0,5 - 4 \cdot (0,01 - x).$$

Запишемо вираз константи нестійкості:

$$K_n = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{x(0,46 + 4x)^4}{0,01 - x} = 9,33 \cdot 10^{-13}.$$

Вважаючи що $x \ll 0,01$, $4x \ll 0,46$, одержуємо рівняння:

$$K_n = \frac{x \cdot (0,46)^4}{0,01} = 9,33 \cdot 10^{-13},$$

звідки

$$x = 2 \cdot 10^{-14}, [\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$

Задачі для самостійного розв'язування

270. Дайте назви та запишіть рівняння дисоціації комплексних сполук у водному розчині: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$; $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{CN})_5]$.
271. Напишіть рівняння дисоціації сполук: натрій гексанітрокобальтату(III), амоній тетрароданомеркурату(II), гексааміннікол(II) сульфату.

272. Наведіть назви, запишіть рівняння дисоціації та вираз константи нестійкості комплексних сполук: $K_3[Fe(SCN)_6]$, $Na_2[Pb(OH)_4]$, $H_2[HgCl_4]$, $[Cd(NH_3)_4]I_2$, $[Zn(NH_3)_2](NO_3)_2$.
273. Визначте рівноважну концентрацію йона — комплексоутворювача в 0,01 М розчині калій тетрахлоромеркурату(II).
Відповідь: $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
274. Визначте молярну концентрацію йонів Cu^{2+} та ступінь дисоціації комплексного йону в 0,1 М розчині $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.
Відповідь: $6,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
275. Знайдіть молярну концентрацію Fe^{2+} в розчині, який одержали в результаті розчинення 0,368 г $K_4[Fe(CN)_6]$ в 50 мл води.
Відповідь: $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
276. Розрахуйте ступінь дисоціації комплексного йону в 0,1 М розчині калій тетрайодомеркурату(II).
Відповідь: $3,6 \cdot 10^{-4}$.
277. Розрахуйте ступінь дисоціації комплексного йону в 0,5 М розчину солі $[Cu(NH_3)_4]Cl$.
Відповідь: $1,1 \cdot 10^{-3}$.
278. Яка молярна концентрація Ag^+ в 0,05 М розчину $K[Ag(CN)_2]$, що містить, крім того, ще 0,02 моль KCN?
Відповідь: $1 \cdot 10^{-19}$ моль/л.
279. Обчисліть молярну концентрацію йонів Co^{3+} в 0,1 М розчині солі гексаамінкобальт(III) нітрату, який містить 0,2 моль/л NH_3 .
Відповідь: $7,8 \cdot 10^{-35}$ моль/л.
280. Розрахуйте молярну концентрацію йонів $[Co^{3+}]$ в 0,3 М розчині $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, що містить 0,2 моль амоніаку.
Відповідь: $3 \cdot 10^{-32}$ моль/л.
281. Яку кількість амоніаку (моль) слід розчинити в 500 мл 0,2 М розчину аргентум нітрату, щоб зменшити концентрацію йонів Ag^+ до 10^{-3} моль/л?
Відповідь: 0,204 моль.

282. Розрахуйте рівноважну концентрацію іонів Cu^{2+} в розчині комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ з концентрацією $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, що містить NH_3 з концентрацією 0,50 моль/л.
Відповідь: $3,4 \cdot 10^{-14}$ моль/л.
283. Розрахуйте молярну концентрацію Ag^+ у розчині, 1 л якого містить 0,1 моль AgNO_3 та 2 моль KCN .
Відповідь: $2,5 \cdot 10^{-23}$ моль/л.
284. У якому розчині концентрація іонів $[\text{Cd}^{2+}]$ більше: в 0,1 М розчину $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ чи 0,1 М розчину $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$?
Відповідь. У розчині $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.
285. Як зміниться рівноважна концентрація іонів Al^{3+} в 0,20 М розчину калій тетрагідроксоалюмінату в разі зміни pH розчину з 11 до 13?
Відповідь. Зменшиться.
286. Обчисліть рівноважну концентрацію іонів Хрому(III) в 0,15 моль/л розчину калій тетрагідроксохромату(III), якщо pH розчину 12,5.
Відповідь: $0,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л.
287. У скільки разів зменшиться концентрація іонів Ag^+ у 0,2 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, якщо в ньому розчинити 0,1 моль/л амоніаку?
Відповідь: у 4500 разів.
288. Який об'єм NH_3 (н.у.) необхідно розчинити у 200 мл 0,5 М розчину аргентум нітрату, щоб зменшити концентрацію іонів Ag^+ до 10^{-4} моль/л?
Відповідь: 2,7 л.

1.3.4.2. Комплексоутворення в реакціях розчинення та осадження

Реакції комплексоутворення використовують у практиці хімічного аналізу для розчинення осадів малорозчинних сполук. Наприклад:



Розчинність осаду відбувається внаслідок зміщення гетерогенної рівноваги в бік утворення стійкого комплексного йону. Ступінь зміщення рівноваги визначається співвідношенням величин добутку розчинності і константи нестійкості.

Реакції комплексоутворення використовуються в якісному аналізі для маскуванню катіонів металів — комплексоутворювачів, яке відбувається внаслідок значного зниження концентрації катіонів металу при утворенні комплексних сполук. За певних умов можна суттєво зменшувати концентрацію йонів металу — комплексоутворювача, що зумовлює розчинення осаду, до складу якого входить катіон металу. З іншого боку, руйнуючи комплексну сполуку в розчині, можна перевести катіон металу в осад. Наприклад:



Поведінка комплексних сполук в реакціях осадження також визначається співвідношенням між величинами константи нестійкості комплексного йону та константи розчинності малорозчинної сполуки.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Який об'єм 2 М розчину амоніаку необхідний для повного розчинення 0,1 г аргентум броміду?

Розв'язання

Розчинення AgBr відбувається за схемою



Обчислимо константу рівноваги цієї реакції:

$$K_C = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Br^-]}{[NH_3]^2} = \frac{K_S(AgBr)}{K_n[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = 9,22 \cdot 10^{-6}.$$

Позначимо кількість AgBr, що розчиняється в розчині 2 М NH₃ через x моль, тоді, як це видно з рівняння реакції, рівноважні концентрації дорівнюватимуть:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = [Br^-] = x, [NH_3] = (2 - 2x) \text{ моль/л.}$$

Підставимо ці величини у вираз константи рівноваги:

$$K_C = \frac{x \cdot x}{(2 - 2x)^2} = 9,22 \cdot 10^{-6}.$$

Нехтуючи величиною $2x$ у знаменнику, одержимо вираз:

$$x^2 = 4 \cdot 9,22 \cdot 10^{-6} = 36,88 \cdot 10^{-6},$$

$$x = 6,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

тобто в 1 л 2 М розчину NH₃ може розчинитися $6,07 \cdot 10^{-3}$ моль AgBr.

$$m(AgBr) = n \cdot M(AgBr) = 6,07 \cdot 10^{-3} \cdot 187,8 = 1,139 \text{ г.}$$

Таким чином, в 1 л розчиняється 1,136 г AgBr.

Для визначення об'єму розчину амоніаку, в якому розчиняється 0,1 г AgBr складаємо співвідношення:

$$V = \frac{1 \cdot 0,1}{1,139} = 0,088 \text{ л.}$$

Відповідь: $V(NH_3) = 88 \text{ мл.}$

Приклад 2. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад CaF₂, якщо до 20 мл 0,02 М розчину K₃[AlF₆] додати такий же об'єм 0,1 М розчину Ca(NO₃)₂.

Розв'язання

Після змішування розчинів концентрації речовин будуть дорівнювати: $C_M(K_3AlF_6) = 0,02 / 2 = 0,01 \text{ моль/л.}$

$$C_M(Ca(NO_3)_2) = 0,1 / 2 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Комплексний йон у розчині дисоціює за схемою



Флуорид-іони, які утворюються в результаті дисоціації комплексного йону, можуть взаємодіяти з йонами Ca^{2+} з утворенням малорозчинної сполуки CaF_2 :



Отже, щоб показати можливість утворення осаду CaF_2 , визначимо концентрацію йонів Ca^{2+} та F^- .

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C_{\text{м}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Концентрацію F^- знайдемо за $K_{\text{н}} [\text{AlF}_6^{3-}]$.

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6}{[\text{AlF}_6^{3-}]^3} = 2,14 \cdot 10^{-21}.$$

Позначаємо $[\text{Al}^{3+}] = x$, $[\text{F}^-] = 6x$, $[\text{AlF}_6^{3-}] = (0,01 - x) \text{ моль/л.}$

Використовуючи позначення, записуємо вираз константи нестійкості:

$$K_{\text{н}} = \frac{x(6x)^6}{0,01 - x} = 2,14 \cdot 10^{-21}, x < 0,01.$$

Тоді

$$6^6 \cdot x^7 = 2,14 \cdot 10^{-23}, x = \sqrt[7]{\frac{2,14 \cdot 10^{-23}}{6^6}} = 1,24 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{F}^- = 6x = 6 \cdot 1,24 \cdot 10^{-4} = 7,44 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л.)}$$

$$\text{ДК} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 0,05 \cdot (7,44 \cdot 10^{-4})^2 = 2,77 \cdot 10^{-8},$$

$$\text{ДК} > K_s.$$

Комплексний йон буде зруйновано з утворенням осаду CaF_2 .

Відповідь. Осад CaF_2 утвориться.

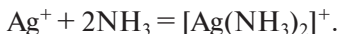
Приклад 3. Доведіть розрахунками, якою буде розчинність аргентум хлорид у 0,1 М розчині амоніаку за температури 25 °С?

Розв'язання

Аргентум хлорид — малорозчинна сполука, дисоціює в розчині за схемою $\text{AgCl}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

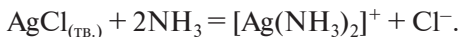
Константа розчинності AgCl дорівнює $K_S = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Унаслідок розчинення AgCl у розчині амоніаку утворюється комплексна сполука — амоніакат аргентуму:



Константа нестійкості комплексного йону дорівнює $K_H = 5,9 \cdot 10^{-8}$.

Розчинення AgCl відбуватиметься за рівнянням реакції:



Константа рівноваги цієї реакції має вираз:

$$K_C = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2},$$

це є співвідношенням констант: $K_C = K_S / K_H = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

Позначивши розчинність AgCl через концентрацію йонів $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$, через вираз константи рівноваги отримаємо рівняння:

$$K_C = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x)^2} = 0,3 \cdot 10^{-2}.$$

Звідси $x = 5,5 \cdot 10^{-3}$.

Розчинність AgCl у розчині амоніаку дорівнює $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Відповідь: $S(\text{AgCl}) = 5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Задачі для самостійного розв'язування

289. Який об'єм 0,5 М розчину амоніаку потрібен для повного розчинення 0,2 г аргентум хлориду?

Відповідь: 52 мл.

290. Який об'єм 2 М розчину амоніаку необхідно взяти для повного розчинення 0,01 г аргентум йодиду?

Відповідь: 500 мл.

291. Визначте розчинність AgCl (моль/л) в 1 М розчині NH_3 .
Відповідь: $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
292. Визначте розчинність (г/л) кадмій сульфід у 1 М розчині калій ціаніду.
Відповідь: 0,035 г/л.
293. Яка маса AgBr може повністю розчинитися в 500 мл 2 М розчину амоніаку?
Відповідь: 0,376 г.
294. Який об'єм 10 % розчину NH_3 потрібен для розчинення 0,1 г AgBr ? Густина розчину амоніаку дорівнює 0,96 г/см³.
Відповідь: 30 мл.
295. Яку масу Zn(OH)_2 можна розчинити в 100 мл 1 М розчину амоній гідроксиду, якщо внаслідок взаємодії утворюються комплексні йони $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$?
Відповідь: 0,020 г.
296. Аргентум хлорид масою $5,315 \cdot 10^{-2}$ г розчинили в 5 мл 4 М розчину амоніаку. Визначте рівноважну концентрацію йонів Ag^+ .
Відповідь: $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
297. Визначте розчинність Ni(OH)_2 (г/л) в 1 М розчині NH_3 , якщо внаслідок розчинення утворюються комплексні йони $[\text{Ni(NH}_3)_4]^{2+}$.
Відповідь: 0,177 г/л.
298. Визначте розчинність Al(OH)_3 (г/л) в 1 М розчину NaOH внаслідок реакції комплексоутворення, якщо в результаті взаємодії утворюються комплексні йони $[\text{Al(OH)}_4]^-$.
Відповідь: 46,3 г/л.
299. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів Ag^+ в розчині, який утворився змішуванням однакових об'ємів розчинів 0,01 М AgNO_3 , 0,01 М KCl , 1 М NH_3 .
Відповідь: $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л.
300. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад AgI в результаті змішування однакових об'ємів 0,2 М розчину $\text{K[Ag(CN)}_2]$ та 0,1 М розчину KI .
Відповідь. Осад AgI утвориться.

301. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад ферум(II) сульфід, якщо 0,1 М розчин $K_4[Fe(CN)_6]$ насичувати газуватим H_2S до одержання концентрації H_2S , що дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
Відповідь. Так.
302. У 200 мл 0,02 М розчину $[CdI_4]^{2-}$ розчинено 1,4 г плумбум нітрату. Доведіть розрахунками можливість утворення осаду PbI_2 .
Відповідь. Осад PbI_2 утвориться.
303. Чи можна зруйнувати комплексний йон $[Fe(CN)_6]^{4-}$, якщо до 0,02 л його 0,1 М розчину додати такий самий об'єм 2 н. розчину калій гідроксиду.
Відповідь. Так.
304. Чи утвориться осад купрум(II) сульфід, якщо до 10 мл 0,5 М купрум(II) амоніакату додати 5 мл 0,1 М розчину натрій сульфід?
Відповідь. Осад CuS утвориться.
305. Чи буде зруйнований комплексний йон в результаті змішування 10 мл 0,1 М розчину $K[Ag(CN)_2]$ та 0,2 мл 2 М розчину KI ?
Відповідь. Так.
306. Чи може бути виявлений йон Zn^{2+} унаслідок змішування 2 мл 0,1 М розчину Na_2S та 5 мл 0,05 М розчину $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$?
Відповідь. Йон Zn^{2+} може бути виявлений
307. Чи може бути виявлений йон Pb^{2+} унаслідок реакції, якщо до 5 мл 0,2 М розчину плумбум нітрату додати 1 мл 0,01 М розчину $K_2[HgI_4]$?
Відповідь. Йон Pb^{2+} може бути виявлений.
308. Чи утвориться осад аргентум йодиду додаванням 1 мл 0,05 М розчину KI до 100 мл 0,1 М розчину $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, який містить 0,1 моль NH_3 ?
Відповідь. Осад AgI утвориться.
309. За якої концентрації йонів S^{2-} розпочнеться утворення осаду CdS в 0,05 М розчину $K_2[Cd(CN)_4]$?
Відповідь: $3 \cdot 10^{-22}$ моль/л.
310. Чи утвориться осад AgI , якщо до 10 мл 0,01 М розчину $K_2[Ag(CN)_3]$, який містить надлишок 0,02 моль KCN додати 5 мл 0,5 М розчину KI ?
Відповідь. Осад AgI утвориться.

311. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів Zn^{2+} та загальну концентрацію сполук цинку в розчині, який містить 0,1 моль/л $Zn(NO_3)_2$, 0,8 моль/л NaOH, 0,15 моль/л H_2S .

Відповідь: 0,33 моль/л.

Контрольні запитання

1. Які хімічні сполуки називаються комплексними?
2. Наведіть основні структурні елементи комплексних сполук та їх кількісні характеристики.
3. Наведіть приклади застосування комплексних сполук у якісному аналізі.
4. Наведіть приклади якісного виявлення катіонів реакціями комплексоутворення.
5. Наведіть приклади застосування реакцій комплексоутворення в систематичному аналізі для відокремлення катіонів.
6. Наведіть приклади дисоціації комплексних сполук.
7. Які рівноваги мають місце в розчинах комплексних сполук?
8. Наведіть приклади дисоціації комплексних йонів.
9. Які величини кількісно характеризують дисоціацію комплексних сполук (йонів)?
10. Що характеризують константа стійкості та константа нестійкості?
11. Що характеризують ступінчаста і загальна константи нестійкості?
12. Які властивості комплексних сполук використовують у хімічному аналізі для виявлення йонів?
13. Які властивості комплексних сполук використовують у хімічному аналізі для маскуванню йонів?
14. Які константи використовують у розрахунковому прогнозі можливості руйнування комплексних сполук (йонів)?

1. Тестові завдання

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1. Мінімальна маса речовини або йона, яка може бути відкрита за допомогою даної реакції за певних умов її виконання, називається:

- а) відкриваний мінімум;
- б) гранична концентрація;
- в) мінімальний об'єм гранично розведеного розчину;
- г) граничне розбавлення.

2. Відношення одиниці маси йону (речовини), що визначається, до маси найбільшої кількості розчинника, називається:

- а) відкриваний мінімум;
- б) гранична концентрація;
- в) мінімальний об'єм гранично розведеного розчину;
- г) граничне розбавлення.

3. Граничне розбавлення виражається в:

- а) г/мл;
- б) мл/г;
- в) мл;
- г) мкг.

4. Розчин NaOH має $pH = 13$. Концентрація основи в розчині за 100 % дисоціації дорівнює, моль/л:

- а) 0,005;
- б) 0,1;
- в) 0,01;
- г) 0,001.

5. Найменшою розчинністю (моль/л) характеризується карбонат двовалентного металу, значення добутку розчинності якого дорівнює:

- а) $1,8 \cdot 10^{-11}$;
- б) $4,0 \cdot 10^{-10}$;
- в) $3,8 \cdot 10^{-9}$;
- г) $7,5 \cdot 10^{-14}$.

6. Найбільше значення йонної сили має 0,1 М водний розчин:

- а) NaCl;
- б) $MgCl_2$;

- в) Na_2SO_4 ;
- г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

7. Кількість електронів, що беруть участь у напівреакції відновлення $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + n\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, дорівнює:

- а) 1;
- б) 6;
- в) 10;
- г) 12.

8. Рівняння Нернста для окисно-відновної системи $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ має вигляд:

- а) $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = \varphi^o(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$;
- б) $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = \varphi^o(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$;
- в) $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = \varphi^o(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$;
- г) $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = \varphi^o(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$.

9. Водний розчин амоній нітрату є:

- а) сильноолужний;
- б) слаболужним;
- в) нейтральним;
- г) кислим.

10. Ступінь йонізації і концентрація слабкої кислоти у водному розчині пов'язані формулою:

- а) $\alpha = \sqrt{C_{\text{к-ти}} \cdot [\text{H}^+]}$;
- б) $\alpha = C_{\text{к-ти}} / [\text{H}^+]$;
- в) $\alpha = [\text{H}^+] / C_{\text{к-ти}}$;
- г) $\alpha = C_{\text{к-ти}} / C_{\text{осн.}}$.

11. Молярна розчинність кальцій фториду у воді розраховується за формулою:

а) $\sqrt{DP(CaF_2)}$;

б) $\sqrt{\frac{DP(CaF_2)}{4}}$;

в) $\sqrt[3]{\frac{DP(CaF_2)}{4}}$;

г) $\sqrt{\frac{DP(CaF_2)}{3}}$.

12. Вираз термодинамічного добутку розчинності купрум (II) ортофосфату має вигляд:

а) $[Cu^{2+}]^2 \cdot [PO_4^{3-}]^3$;

б) $a^3(Cu^{2+}) \cdot a^2(PO_4^{3-})$;

в) $[Cu^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$;

г) $a^2(Cu^{2+}) \cdot a^3(PO_4^{3-})$.

13. Більш стійкий є комплексний йон, константа нестійкості якого дорівнює:

а) $[Ag(CN)_2]^-$ $K_H = 1,0 \cdot 10^{-21}$;

б) $[Ag(NH_3)_2]^-$ $K_H = 5,89 \cdot 10^{-8}$;

в) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ $K_H = 1,00 \cdot 10^{-18}$;

г) $[Ag(NO_2)_2]^-$ $K_H = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

14. Молярна маса еквівалентів ортофосфатної кислоти в реакції $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ дорівнює, г/моль:

а) 98;

б) 49;

в) 32,7;

г) 24,5.

15. Йонний добуток води у водних розчинах електролітів має значення:

а) 10^{-12} ;

б) 10^{-7} ;

в) 10^{-14} ;

г) 10^7 .

16. Розчин барій гідроксиду має $\text{pH} = 12$. Концентрація основи в розчині за 100 % дисоціації розчину:

- а) 0,1;
- б) 0,001;
- в) 0,005;
- г) 0,01.

17. Молярна маса еквівалентів алюміній гідроксиду в реакції $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ дорівнює, г/моль:

- а) 39;
- б) 78;
- в) 26;
- г) 156.

18. З рівняння Нернста впливає, що на величину електродного потенціалу найбільше впливає:

- а) концентрація йонів металу;
- б) температура розчину;
- в) природа електроду;
- г) кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції.

19. Розчин PbCrO_4 , у якому добуток концентрацій йонів дорівнює $1 \cdot 10^{-7}$ (ДК), а величина добутку розчинності $K_s(\text{PbCrO}_4) = 2,8 \cdot 10^{-13}$ є:

- а) концентрованим;
- б) ненасиченим;
- в) перенасиченим;
- г) насиченим.

20. У разі змішування 10 мл 0,01 М розчину NaCl і 10 мл 0,01 М розчину AgNO_3 ($K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$) осад:

- а) випадає;
- б) не випадає;
- в) випадає не повністю;
- г) знаходиться у зваженому стані.

21. У разі розведення ацетатного буферного розчину у два рази значення величина pH :

- а) не зміниться;
- б) збільшиться у 2 рази;

- в) зменшиться у 2 рази;
- г) зменшиться на 2.

22. Значення рН розчину, отриманого шляхом розведення 0,05 М розчину сульфатної кислоти ($\alpha = 1$) у 10 разів, дорівнює:

- а) 2,3;
- б) 1,3;
- в) 2,0;
- г) 1,0.

23. Речовина, 0,1 М розчин якої характеризується найбільшим значенням рН, є:

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- б) NH_4OH ;
- в) KOH ;
- г) Na_3PO_4 .

24. Маса калій гідроксиду, що міститься в 10 л його розчину, рН якого дорівнює 11, становить, г:

- а) 0,056;
- б) 0,28;
- в) 0,112;
- г) 0,56.

25. Значення рН буферної системи, рівновага в якій описується рівнянням $\text{HAn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{An}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, розраховується за формулою:

а)
$$\text{pH} = \text{pK}(\text{An}^-) + \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})};$$

б)
$$\text{pH} = \text{pK}(\text{An}^-) - \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})};$$

в)
$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HAn}) + \lg \frac{C(\text{HAn})}{C(\text{An}^-)};$$

г)
$$\text{pH} = \text{pK}(\text{HAn}) - \lg \frac{C(\text{HAn})}{C(\text{An}^-)}.$$

26. Значення рН 0,1 моль/л водного розчину солі буде найбільшим у разі:

- а) CH_3COONa , $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$;

б) HCOONa , $K_{\text{д}}(\text{HCOOH}) = 1,78 \cdot 10^{-4}$;

в) NaClO_2 , $K_{\text{д}}(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$;

г) NaIO_3 , $K_{\text{д}}(\text{HIO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-1}$.

27. Водний розчин натрій ацетату є:

а) лужним;

б) нейтральним;

в) слабкокислим;

г) сильнокислим.

28. Концентрація гідроксид йонів у водному розчині слабкої кислоти розраховується за формулою:

а) $[H^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ти}}}$;

б) $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{к-ти}}}}$;

в) $[H^+] = \frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{к-ти}}}$;

г) $[H^+] = K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ти}}$.

29. Значення рН 0,1 моль/л водного розчину слабкої кислоти буде найменшим, якщо:

а) CH_3COOH , $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$;

б) HClO_2 , $K_{\text{д}}(\text{HClO}_2) = 1,1 \cdot 10^{-2}$;

в) HNO_2 , $K_{\text{д}}(\text{HNO}_2) = 6,2 \cdot 10^{-4}$;

г) HCN , $K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 6,5 \cdot 10^{-10}$;

30. Найменше значення йонної сили має 0,1 М водний розчин:

а) NaNO_3 ;

б) FeCl_2 ;

в) Na_3PO_4 ;

г) FeSO_4 .

Методи хімічного аналізу

2.1. Гравіметричний аналіз

Гравіметричний метод полягає у визначенні маси хімічно чистої речовини, яка виділена в результаті реакції осадження (чи іншим способом).

Аналітичним сигналом в гравіметрії є маса, фундаментальна фізична характеристика, а основна операція в гравіметрії — зважування. Масу речовини встановлюють, порівнюючи її з іншою, відомою (масою різноважок) за допомогою терезів. Під час зважування одержують порівняльну оцінку маси, тому що вага (P) і маса (m) співвідносяться $P = g \cdot m$, де g — гравіметрична стала.

Проба речовини для хімічного аналізу із встановленою масою, називається *наважкою*.

Гравіметричне визначення передбачає кілька послідовних операцій:

- відбір середньої проби об'єкта аналізу;
- взяття наважки зразка речовини;
- переведення наважки в розчин;
- осадження (одержання осаджуваної форми речовини);
- фільтрування та промивання осаду;
- висушування та прожарювання (одержання гравіметричної форми);
- зважування осаду;
- обчислення за результатами аналізу.

Наважка речовини для аналізу відбирається не довільно, її величина залежить від похибки зважування та особливостей структури осаду. Як правило, наважка дорівнює від 0,1 до 1 г. У разі одер-

жання кристалічного осаду беруть таку наважку, щоб вагова форма набувала значення 0,3000–0,5000 г. Якщо ж осад має бути аморфним, то наважка повинна бути в межах 0,1000–0,1500 г.

2.1.1. Розрахунок наважки речовини і кількості осаджувача

Кількість осаджувача (об'єм розчину реактиву – осаджувача) розраховують на основі стехіометричного співвідношення речовин, що реагують, відповідно до рівняння реакції. Теоретичною основою обчислень є закон еквівалента. Обчислення виконують враховуючи наважку речовини та приблизний вміст компоненту, який визначається. В аналітичній практиці застосовують надлишок осаджувача, що в 1,5 разу перевищує розрахований за рівнянням реакції.

У результаті промивання осаду втрати речовини можуть бути такими, що впливатимуть на точність аналітичного визначення. Для зменшення втрат речовини в гравіметрії використовують промивну рідину, яка є розбавленим розчином осаджувача. Втрати осаду внаслідок операції промивання оцінюють за допомогою закону діючих мас, використовуючи константу гетерогенної рівноваги в системі «осад – розчин» (K_S^0), яку звичайно називають **добутком розчинності** (ДР). Чисельні значення K_S^0 наведені в додатку.

Виконуючи розрахунки втрати речовини внаслідок промивання, не враховуючи йонної сили розчину, що допускається в розбавлених розчинах, активність йонів ототожнюють з їх рівноважною концентрацією: $a(M) \sim [M]$, $a(A) \sim [A]$. За таких умов рівняння константи розчинності речовини $M_m A_n$ матиме вигляд:

$$K_S^0 (M_m A_n) = [M]^m [A]^n.$$

Під час промивання осаду чистою водою, рівноважні концентрації йонів визначатимуться розчинністю сполуки S (моль/л) і стехіометрією гетерогенної рівноваги:

$$[M] = mS; [A] = nS.$$

Ввівши значення рівноважних концентрацій у вираз константи розчинності, отримуємо формулу для обчислення розчинності осаду в чистій воді:

$$K_S^0(M_m A_n) = (mS)^m \cdot (nS)^n; S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^0(M_m A_n)}{m^m \cdot n^n}}.$$

Якщо в розчин ввести деяку кількість речовини осаджувача $c(A)$, тоді рівноважні концентрації йонів дорівнюватимуть:

$$[M] = mS; [A] = nS + c(A).$$

Константа розчинності в такому разі матиме вигляд:

$$K_S^0(M_m A_n) = (mS)^m \cdot (nS + C(A))^n.$$

За умови $C(A) > nS$ вираз константи спрощується:

$$K_S^0(M_m A_n) = (mS)^m \cdot C^n(A).$$

Звідси

$$S = \sqrt[m]{\frac{K_S^0(M_m A_n)}{m^m \cdot C^n}}.$$

Останній вираз дозволяє обчислювати розчинність осаду сполуки $M_m A_n$ у промивній рідині, що містить деяку концентрацію од-
нойменного йону $C(A)$ або $C(M)$.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть, якою має бути наважка ферум(II) сульфід у для визначення в ньому Сульфур у формі барій сульфату.

Розв'язання

В основі наведеного аналітичного визначення лежить хімічне перетворення: $FeS \rightarrow BaSO_4$.

Ураховуючи молярні маси речовин і зважаючи на те, що маса $BaSO_4$ має становити близько 0,5 г (дрібнокристалічний осад), складемо за схемою перетворення співвідношення:

$$M(FeS) = 87,9 \text{ г/моль}, 87,9 / 233,4 = x / 0,5,$$

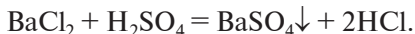
$$M(BaSO_4) = 233,4 \text{ г/моль}, x = (87,9 \cdot 0,5) / 233,4 = 0,19 \text{ г}.$$

$$\text{Відповідь: } m(FeS) = 0,19 \text{ г}.$$

Приклад 2. Який об'єм (мл) 2 н. розчину сульфатної кислоти слід взяти для осадження Ba^{2+} із розчину, який містить 0,4812 г BaCl_2 ?

Розв'язання

Реакція осадження відбувається за рівнянням реакції:



Визначаємо кількість H_2SO_4 за рівнянням реакції:

$$M(\text{BaCl}_2) = 208,3 \text{ г/моль}, M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

$$n(\text{BaCl}_2) = m / M = 0,4812 / 208,3 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

1 моль BaCl_2 взаємодіє з 1 моль H_2SO_4 ,

$$2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{BaCl}_2 - \text{з } x \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

$$\text{Звідси } x = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Обчислюємо об'єм 2 н. розчину кислоти, що містить $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль речовини H_2SO_4 :

$$C_E = 2 \text{ моль/л.}, C_M = 1 \text{ моль/л.}$$

$$C_M = n / V, V = n / C_M = 2,3 \cdot 10^{-3} / 1 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,3 \text{ (мл)}.$$

Ураховуючи нормований надлишок, об'єм розчину для осадження становитиме:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,3 \cdot 1,5 = 3,45 = 3,5 \text{ (мл)}.$$

$$\text{Відповідь: } V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,5 \text{ мл}.$$

Приклад 3. Які будуть втрати за масою (%) барій сульфату в результаті промивання осаду масою 1,2405 г водою об'ємом 50 мл?

Розв'язання

Розчинність осаду може бути визначена за умови гетерогенної рівноваги в системі



яка характеризується константою, добутком розчинності (DP):

$$K_s^0(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Визначаємо розчинність барій сульфату:

$$S = \sqrt{K_s^0} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Обчислюємо $m(\text{BaSO}_4)$, що може бути розчинена в 50 мл води:

$$n(\text{BaSO}_4) = S \cdot V = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,050 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ (моль)},$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = n \cdot M = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 233 = 1,165 \cdot 10^{-4} \text{ (г)}$$

Відносні втрати становлять:

$$\omega = (1,165 \cdot 10^{-4} / 1,2405) \cdot 100 \% = 0,009 \%.$$

Відповідь: втрати BaSO_4 складають 0,009 %.

Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчисліть склад сплаву за масовими частками компонентів (%), зразок якого містить (г): Fe — 1,2014; Cr — 0,6018; Ni — 0,1512.
Відповідь: Fe — 61,47 %; Cr — 30,79 %; Ni — 7,74 %.
2. Яка масова частка хрому в сплаві, якщо в результаті обробки зразка сплаву масою 1,1220 г одержали 0,2245 г хром (III) оксиду?
Відповідь: 13,69 %.
3. Визначте вологість ґрунту, якщо зразок масою 2,2218 г після висушування мав масу 2,1021 г.
Відповідь: 5,39 %.
4. Визначте вологість ґрунту, якщо після висушування зразка масою 2,1615 г маса його зменшилась на 0,0942 г.
Відповідь: 4,36 %.
5. Обчисліть вміст (%) гігроскопічної води в кам'яній солі за результатами гравіметричного аналізу: маса порожнього бюксу 25,1412 г, маса бюксу з наважкою 27,1812 г, маса бюксу з наважкою після висушування — 27,0415 г.
Відповідь: 6,85 %.
6. Вміст кальцій оксиду в крейді з вологістю 8 % за масою дорівнює 50,8 %. Який вміст оксиду в абсолютно сухій крейді?
Відповідь: 55,2 %.
7. За результатом аналізу вапняк має кількісний склад (%): CaO — 74, MgO — 18, SiO_2 — 4, H_2O — 4. Який вміст (%) за масою кальцій оксиду в абсолютно сухому вапняку?
Відповідь: 77 %.

8. Боксит містить 8 % H_2O та 40 % Al_2O_3 . Обчисліть вміст (%) алюміній оксиду в абсолютно сухому зразку бокситу.
Відповідь: 43,5 %.
9. Обчисліть вміст (%) кристалізаційної води в кристалогідратах: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Яка маса води міститься у 200 г мідного купоросу?
Відповідь: 36 %, 45,32 %, 72 г.
10. Обчисліть наважку вапняку, необхідну для одержання 0,2512 г кальцій оксиду.
Відповідь: 0,4486 г.
11. Яку наважку алюміній гідроксиду необхідно взяти для одержання 0,5218 г алюміній оксиду?
Відповідь: 0,7980 г.
12. Яку наважку мідного купоросу необхідно взяти для одержання 0,3420 г купрум(II) гідроксиду?
Відповідь: 0,8724 г.
13. Яку наважку крейди необхідно взяти для аналізу на вміст кальцій оксиду, якщо масова частка води у зразку становить 10 %?
Відповідь: 0,9921 г.
14. Яку наважку залізної руди, що містить близько 35 % ферум(II) оксиду, необхідно взяти для визначення Феруму, осадженого у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
Відповідь: 0,2884 г.
15. Обчисліть наважку залізного купоросу, який містить близько 70 % ферум(II) сульфату для аналізу на вміст Феруму, осадженого у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
Відповідь: 0,3044 г.
16. Обчисліть наважку кам'яної солі, яка містить близько 3 % домішок, для аналізу на вміст Хлору у формі AgCl .
Відповідь: 0,2101 г.
17. Яку наважку речовини, що містить 20 % NaCl та 30 % CaCl_2 , необхідно взяти для одержання 0,5 г AgCl ?
Відповідь: 0,40 г.

18. Наважку фосфориту, який містить P_2O_5 20 %, розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. Із 20 мл цього розчину осадженням одержали 0,2874 г $Mg_2P_2O_7$. Обчислити наважку фосфориту.
Відповідь: 4,5950 г.
19. Наважку піриту масою 0,5640 г з масовою часткою Сульфуру 30 % перевели в розчин об'ємом 200 мл. Який об'єм цього розчину необхідно взяти для аналізу, щоб одержати 0,3 г барій сульфату?
Відповідь: 48,7 мл.
20. Скільки мл 2 М розчину HCl необхідно для розчинення 1,5020 г вапняку, який містить 5 % нерозчинних домішок?
Відповідь: 14,3 мл.
21. Який об'єм 2 М розчину H_2SO_4 необхідно взяти для розчинення 2,0415 г магnezиту, що містить 10 % нерозчинних домішок?
Відповідь: 10,9 мл.
22. Який об'єм концентрованого розчину амоніаку ($c = 0,95$ г/см³) необхідно взяти для розчинення 0,3012 г купрум(II) оксиду?
Відповідь: 2,2 мл.
23. Який об'єм 2 М розчину HCl необхідно взяти для розчинення 1,2045 г мідно-цинкового сплаву, що містить 20 % міді?
Відповідь: 18,6 мл.
24. Який об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 , урахувуючи надлишок, потрібен для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,5542 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
Відповідь: 3,4 мл.
25. Який об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 , враховуючи надлишок, потрібен для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,8440 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
Відповідь: 5,2 мл.
26. Який об'єм 0,5 н. розчину H_2SO_4 , урахувуючи надлишок, необхідно взяти для осадження Ba^{2+} із розчину, одержаного розчиненням 0,6420 г барій хлориду, що містить 5 % домішок?
Відповідь: 17,6 мл.
27. Який об'єм розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,24$ г/см³), урахувуючи надлишок, слід взяти для перетворення 0,35 г CaO в осад $CaSO_4$?
Відповідь: 2,3 мл.

28. Який об'єм хлоридної кислоти ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$) необхідний для осадження Аргентуму із 100 мл розчину, що має концентрацію Ag^+ 0,0843 г/мл?
Відповідь: 32,2 мл.
29. Який об'єм 2 М розчину амоніаку необхідний для осадження Феруму із розчину, 100 мл якого містять 0,8430 г ферум(III) хлориду?
Відповідь: 11,7 мл.
30. Обчисліть об'єм 2 М розчину амоніаку, необхідний для осадження Fe^{3+} із розчину, одержаного розчиненням у 100 мл води наважки залізного купоросу масою 1,2218 г.
Відповідь: 9,9 мл.
31. Який об'єм 1 М розчину сульфатної кислоти необхідно витратити для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,4860 г кристалогідрату барій хлориду?
Відповідь: 3,0 мл.
32. Який об'єм 0,5 М розчину сульфатної кислоти буде витрачено для повного осадження Ba^{2+} із розчину, який містить 0,5248 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?
Відповідь: 6,5 мл.
33. Встановіть втрати (%) BaSO_4 в результаті промивання 0,3 г осаду 200 мл води?
Відповідь: 0,16 %.
34. Встановіть втрати (%) кальцій карбонату в результаті промивання осаду масою 0,35 г об'ємом води 150 мл?
Відповідь: 0,24 %.
35. Яку масу кальцій карбонату буде втрачено в результаті промивання 0,5 г його осаду 150 мл води?
Відповідь: $8,56 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.
36. Яку масу кальцій оксалату буде втрачено в результаті промивання 0,3 г його осаду 150 мл води?
Відповідь: $9,79 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.
37. Яка маса барій сульфату залишиться на фільтрі в результаті промивання 0,3 г його осаду 100 мл води?
Відповідь: 0,2998 г.

38. Обчисліть втрати (%) за масою аргентум хлориду після промивання 0,2 г його осаду 200 мл води?
Відповідь: 0,19 %.
39. Якими будуть втрати маси осаду PbSO_4 внаслідок промивання його 100 мл 0,01 М розчину амоній сульфату?
Відповідь: $5,9 \cdot 10^{-5}$ г.
40. Які будуть втрати (%) барій сульфату в результаті промивання 0,3 г його осаду 100 мл промивної рідини, що приготовлена розчиненням 5 мл 2 н. розчину сульфатної кислоти в 200 мл води?
Відповідь: $3,56 \cdot 10^{-5}$ %.
41. Які втрати (%) барій сульфату в результаті промивання 0,3 г осаду 150 мл промивної рідини, одержаної п'ятикратним розбавленням 0,1 н. розчину сульфатної кислоти?
Відповідь: $1,28 \cdot 10^{-4}$ %.
42. Порівняйте втрати кальцій оксалату внаслідок промивання 0,36 г його осаду 100 мл води і таким самим об'ємом 0,01 М розчину амоній оксалату.
Відповідь: $6,5 \cdot 10^{-4}$ г та $3,3 \cdot 10^{-6}$ г.
43. Порівняйте втрати ферум(III) гідроксиду внаслідок промивання 0,20 г його осаду 150 мл води і таким самим об'ємом 0,01 М розчину амоніаку.
Відповідь: $1,3 \cdot 10^{-9}$ г та $6,0 \cdot 10^{-33}$ г.
44. Який об'єм 25 % розчину амоніаку потрібно розчинити в 200 мл води для приготування промивної рідини з тим, щоб втрати 0,55 г осаду MgNH_4PO_4 внаслідок промивання не перевищували 0,05 %?
Відповідь. Більше 27 мл.
45. Який об'єм 0,02 н. розчину H_2SO_4 необхідно для приготування 150 мл промивної рідини, з тим щоб втрати осаду BaSO_4 масою 0,50 г, внаслідок промивання не перевищували 0,01 %?
Відповідь. Більше 1,15 мл.
46. Якою повинна бути молярна концентрація амоній сульфату у промивній рідині з тим, щоб 100 мл рідини розчинили не більше $2,0 \cdot 10^{-5}$ г BaSO_4 .
Відповідь: більше $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

47. Обчисліть, якою повинна бути молярна концентрація оксалат-іонів у промивній рідині з тим, щоб у 200 мл рідини розчинилось не більше 0,02 % осаду CaC_2O_4 масою 0,5 г.

Відповідь. Більше $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2.1.2. Розрахунки за результатами гравіметричного аналізу

Для визначення вмісту компонента в гравіметрії користуються аналітичним множником, який називається *гравіметричним фактором*:

$$F = \frac{M(E)}{M(B)},$$

де $M(E)$ — молярна маса компонента, який визначається;
 $M(B)$ — молярна маса речовини в гравіметричній формі.

Вміст компоненту обчислюється за формулою

$$\omega = F \cdot \frac{g}{G} \cdot 100 \%,$$

де g — маса речовини в гравіметричній (ваговій) формі, г;
 G — наважка речовини, що досліджується, г.

Обчислення за результатами гравіметричного аналізу виконують за допомогою досить простих математичних співвідношень, застосовуючи закон еквівалента і стехіометричні розрахунки.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Унаслідок гравіметричного аналізу одержано вагову форму Fe_2O_3 масою 0,1652 г. Обчисліть масову частку Феруму в речовині, що досліджується, якщо наважка її дорівнює 1,2140 г.

Розв'язання

Обчислюємо гравіметричний фактор Fe за Fe_2O_3 :

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,8}{159,7} = 0,6994.$$

Обчислюємо масову частку Феруму в речовині:

$$\omega = F \frac{g}{G} \cdot 100 \% = 0,6994 \cdot \frac{0,1652}{1,2140} \cdot 100 \% = 9,34 \%$$

Відповідь. Масова частка Феруму – 9,34 %.

Приклад 2. Наважка алюмінієвого сплаву масою 0,5048 г розчинена і переведена в мірну колбу ємкістю 100 мл. Унаслідок гравіметричного аналізу із 50 мл цього розчину одержана вагова форма Al_2O_3 масою 0,4090 г. Обчисліть масову частку алюмінію в сплаві.

Розв’язання

Обчислюємо гравіметричний фактор Al за Al_2O_3 :

$$F = 2M(\text{Al}) / M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5292.$$

Ураховуючи об’єм вихідного розчину, у якому розчинений сплав, знайдемо масу алюмінію в сплаві:

$$(\text{Al}) = F \cdot g \cdot \frac{100}{50} = 0,5292 \cdot 0,4090 \cdot \frac{100}{50} = 0,4329 \text{ (г)}.$$

Обчислюємо вміст алюмінію в сплаві:

$$\omega(\text{Al}) = (0,4329 / 0,5048) \cdot 100 \% = 85,75 \%$$

Відповідь: $\omega(\text{Al}) = 85,75 \%$

Задачі для самостійного розв’язування

48. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Fe за Fe_2O_3 ; F за CaF_2 .

Відповідь: 0,7 та 0,4872.

49. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Сульфуру за BaSO_4 та Магнію за магній дифосфатом.

Відповідь: 0,1373 та 0,2162.

50. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Ag_2O за AgCl , Zn за $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Відповідь: 0,8084 та 0,4276.

51. У результаті гравіметричного аналізу з наважки 0,5480 г солі $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ одержано гравіметричну форму BaSO_4 масою 0,4624 г. Обчисліть вміст (%) барій хлориду в зразку солі.
Відповідь: 49,61 %.
52. У результаті гравіметричного аналізу кристалогідрату технічного $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,6426 г одержано гравіметричну форму BaSO_4 масою 0,5020 г. Обчисліть вміст (%) барій хлориду в зразку солі.
Відповідь: 45,93 %.
53. Обчисліть вміст (%) барію в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за результатами гравіметричного аналізу: маса наважки — 0,6244 г, маса вагової форми BaSO_4 — 0,6020 г.
Відповідь: 56,69 %.
54. Обчисліть вміст (%) Купруму в мідному купоросі за результатами гравіметричного аналізу: маса наважки — 0,5430 г, маса вагової форми CuO — 0,1770 г.
Відповідь: 26,08 %.
55. Обчисліть вміст (%) Магнію в карналіті за результатами гравіметричного аналізу: наважка карналіту — 1,2245 г, маса вагової форми MgO — 0,3875 г.
Відповідь: 18,99 %.
56. Обчисліть вміст (%) Феруму в залізному купоросі за результатами гравіметричного аналізу: наважка купоросу — 0,6857 г, маса вагової форми Fe_2O_3 — 0,3234 г. Запишіть рівняння реакцій за схемою аналізу.
Відповідь: 33,01 %.
57. Обчисліть вміст (%) Сульфуру в піриті за результатами гравіметричного аналізу: наважка піриту — 0,7784 г, маса вагової форми BaSO_4 — 0,3876 г. Запишіть рівняння реакцій за схемою аналізу.
Відповідь: 6,84 %.
58. Обчисліть вміст (%) натрій гексафтороалюмінату в кріоліті за результатами гравіметричного аналізу: наважка кріоліту — 0,4525 г, маса вагової форми Al_2O_3 — 0,089 г.
Відповідь: 77,52 %.

59. Внаслідок гравіметричного аналізу з наважки срібного сплаву масою 0,2315 г одержали гравіметричну форму AgCl масою 0,1742 г. Визначте масову частку срібла в сплаві.
Відповідь: 56,63 %.
60. Унаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,4425 г алюмінієвого сплаву перетворена на вагову форму Al_2O_3 масою 0,5328 г. Визначте масову частку алюмінію в сплаві.
Відповідь: 63,74 %.
61. Унаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,5742 г мідно-цинкового сплаву перетворена у вагову форму ZnO масою 0,3452 г. Визначте масову частку цинку в сплаві.
Відповідь: 48,24 %.
62. Унаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,6453 г залізної руди перетворена на вагову форму Fe_2O_3 масою 0,3257 г. Обчисліть вміст (%) Феруму в руді.
Відповідь: 35,33 %.
63. Наважка магнієвого сплаву масою 2,4675 г розчинена і переведена в мірну колбу об'ємом 250 мл. Із 100 мл одержаного розчину одержали вагову форму магній дифосфату масою 0,2876 г. Обчисліть масову частку магнію в сплаві.
Відповідь: 6,3 %.
64. Наважка сильвініту масою 5,20 г розчинена в мірній колбі ємкістю 250 мл. Із 20 мл цього розчину одержали осад тетрафенілборату калію масою 0,3748 г. Обчисліть масову частку калій хлориду в зразку.
Відповідь: 18,75 %.
65. Наважка сталі масою 1,4560 г розчинена в мірній колбі місткістю 100 мл. Унаслідок хімічної обробки цього розчину одержано вагову форму SiO_2 і WO_3 масою 0,1436 г. Маса сухого залишку WO_3 після розчинення силіцій діоксиду в HF становила 0,0768 г. Визначте вміст (%) W і Si в сталі.
Відповідь: $\text{W} - 4,18 \%$; $\text{Si} - 2,14 \%$.
66. Наважка сольової суміші NaCl і NaBr масою 0,3518 г переведена в розчин. Унаслідок операції осадження розчином аргентум ні-

трату одержано вагову форму масою 0,7122 г. Обчисліть масову частку компонентів у сольовій суміші.

Відповідь: NaCl – 31,74 %; NaBr – 68,26 %.

67. Унаслідок аналізу сольової суміші NaCl, NaBr масою 0,3876 г одержали осад галогенідів аргентуму, маса якого в результаті прожарювання становить 0,7820 г. Обчисліть масову частку солей у суміші.

Відповідь: NaCl – 30,64 %; NaBr – 69,36 %.

68. Наважка сольової суміші Na_2SO_4 , K_2SO_4 масою 0,1420 г в результаті гравіметричного аналізу переведена в гравіметричну форму BaSO_4 масою 0,2840 г. Обчисліть вміст (%) компонентів у сольовій суміші.

Відповідь: Na_2SO_4 – 34,86 %; K_2SO_4 – 65,14 %.

69. Унаслідок прожарювання сольової суміші K_2CO_3 , KHCO_3 масою 1,7120 г її маса зменшилася на 0,5512 г. Обчисліть вміст (%) компонентів у сольовій суміші.

Відповідь: K_2CO_3 – 8,6 %; KHCO_3 – 91,4 %.

70. Наважка сольової суміші карбонатів кальцію і магнію масою 0,9876 г прожарена до сталої маси 0,5123 г. Обчисліть вміст (%) Кальцію і Магнію в сполуках суміші.

Відповідь: Ca – 20,30 %; Mg – 14,07 %.

71. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що кристалогідрат цинк сульфату містить 56,14 % ZnSO_4 і 43,86 % H_2O . Знайдіть формулу кристалогідрату.

Відповідь: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

72. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що пірит містить Феруму – 45,55 %, Сульфур – 53,45 %. Яку хімічну формулу має цей мінерал?

Відповідь: FeS_2 .

73. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що фторпатит містить (%): Ca – 39,74; P – 18,43; F – 3,77; O – 38,07. Яку хімічну формулу має цей мінерал?

Відповідь: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

74. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що карналіт має такий склад (%): KCl — 26,83; MgCl_2 — 34,24; H_2O — 38,91. Яку хімічну формулу має цей мінерал?
Відповідь: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
75. За результатами хімічного аналізу встановлено, що магній силікат містить 60 % силіцій(IV) оксиду. Встановіть формулу силікату.
Відповідь: MgSiO_3 .
76. За результатами хімічного аналізу встановлено, що зразок мідного купоросу містить 36,08 % кристалізаційної води. Визначте формулу кристалогідрату.
Відповідь: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
77. Визначте формулу кристалогідрату натрій сульфату, якщо наважка кристалогідрату масою 1,6202 г доведена висушуванням до сталої маси 0,8050 г.
Відповідь: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
78. Встановіть формулу кристалогідрату магній сульфату, якщо його наважка 0,5590 г доведена висушуванням до сталої маси 0,2492 г.
Відповідь: $\text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
79. Встановіть формулу кристалогідрату алюміній сульфату, якщо його наважка 0,7000 г в результаті аналізу переведена в гравіметричну форму алюміній оксиду масою 0,1070 г.
Відповідь: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.
80. Встановіть формулу залізоамонійного галуна, якщо в результаті гравіметричного аналізу його наважка 0,5020 г переведена в гравіметричну форму Fe_2O_3 масою 0,0831 г.
Відповідь: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
81. Встановіть формулу кристалічної соди, якщо її наважка 0,8769 г внаслідок висушування до сталої маси зменшилася на 0,5519 г.
Відповідь: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
82. Наважка залізного купоросу масою 0,5964 г після висушування зменшила масу до 0,3748 г. Унаслідок подальшого аналізу одержано гравіметричну форму Fe_2O_3 масою 0,3945 г. Встановіть формулу кристалогідрату.
Відповідь: $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

83. Наважка 1,6420 г сольової суміші CaCO_3 , MgCO_3 прожарена до сталої маси. Одержана гравіметрична форма речовини має масу 0,8612 г. Визначте кількісний склад (%) суміші.

Відповідь: CaCO_3 – 57,62 %; MgCO_3 – 42,38 %.

Контрольні запитання

1. У чому полягають завдання кількісного хімічного аналізу?
2. Які хімічні закони становлять теоретичну основу кількісного аналізу?
3. Дайте визначення, що таке метод аналізу і методика аналізу.
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного аналізу. За якими критеріями класифіковані методи кількісного аналізу?
5. У чому полягає відмінність між хімічними і фізичними методами хімічного аналізу?
6. Що таке аналітичний сигнал? Який зв'язок між величиною аналітичного сигналу і складом речовини?
7. Що таке чуливість визначення і як її можна збільшити?
8. Наведіть класифікацію похибок аналітичних вимірювань за походженням і характером.
9. Яке походження мають систематичні і випадкові похибки вимірювань?
10. Які методи зменшення величини похибки аналітичного визначення?
11. Що таке точність і правильність аналітичного визначення?
12. Як оцінити точність результатів аналітичного визначення?
13. Як оцінити відтворюваність результатів хімічного аналізу?
14. Які хімічні реакції використовують у методах кількісного аналізу та яким вимогам вони мають відповідати?
15. Які основні етапи (стадії) хімічного аналізу?
16. У чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
17. Що таке проба речовини, наважка?
18. Назвіть основні операції гравіметричного аналізу.
19. За яких умов здійснюють операцію осадження в гравіметрії?
20. Як досягти повноти осадження?
21. Чому в операції осадження слід уникати значного надлишку осаджувача?
22. Поясніть вплив рН реакційного середовища на повноту осадження?
23. Як залежить рН повноти осадження гідроксиду металу від його добутку розчинності?
24. Наведіть приклади осадження кристалічних і аморфних осадів. Запишіть рівняння реакцій їх утворення.

25. Які причини впливають на розміри кристалів осаджуваної речовини?
26. Які причини забруднення осаду домішками? Що таке співосадження?
27. Які осадні кристали — кристалічні чи аморфні — краще адсорбують йони в розчині?
28. Яку речовину більш доцільно використовувати для осадження йонів Ba^{2+} : K_2SO_4 , NaOH , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$?
29. Розчин якої речовини доцільно використовувати для осадження йонів Fe^{3+} : NaOH , H_2SO_4 , NH_3 , H_2S ?
30. Яка операція в гравіметричному визначенні Ba^{2+} буде неправильною:
1) осадження гарячим розчином натрій сульфату;
2) промивання осаду розбавленим розчином сульфатної кислоти;
3) промивання осаду теплою дистильованою водою?
31. Які прийоми використовують для промивання осаду?
32. Чому в гравіметрії для промивання осаду використовують розбавлений розчин речовини-осаджувача?
33. У якому разі втрати під час промивання осаду BaSO_4 будуть найменшими: 1) осад промили водою; 2) розчином амоніаку; 3) розбавленим розчином сульфатної кислоти?
34. У якому випадку втрати під час промивання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будуть найменшими: 1) осад промили розбавленим розчином лугу; 2) розбавленим розчином амоніаку; 3) розбавленим розчином амоній хлориду?
35. Яким вимогам повинна відповідати речовина в гравіметричній формі?
36. Які хімічні реакції можуть відбуватися під час висушування та прожарювання осаду?
37. Чому гравіметрична (вагова) форма речовини не завжди відповідає хімічному складу осаджуваної форми?
38. З якою метою в гравіметрії виконують операцію прожарювання?
39. Які хімічні реакції відбуватимуться під час прожарювання осадів: BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaC_2O_4 ?

2.2. Титриметричний метод аналізу

Титриметричний метод аналізу полягає у визначенні кількості речовини шляхом точного вимірювання об'єму розчинів речовин, що взаємодіють. Назва методу походить від назви одного зі способів концентрації — титр (Т, г/мл). Основна операція в титриметричному аналізі — **титрування**, метою якої є встановлення еквівалентних кількостей речовин, що взаємодіють. Розчин реактиву, яким здійснюється титрування (визначення) називається **титрантом**, або

робочим розчином. Момент титрування, під час якого кількість титранту хімічно еквівалентна кількості досліджуваної речовини, називається **точкою еквівалентності (т.е.)**.

У точці еквівалентності виконується співвідношення

$$C_E(A) \cdot V(A) = C_E(B) \cdot V(B),$$

де А та В – речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють.

У титриметрії вміст речовини в розчині позначають через молярну концентрацію еквівалента речовини (традиційна назва – **нормальна концентрація**, (C_E моль/л або н.) і титр (T , г/мл).

Наведене згідно із законом еквівалента математичне співвідношення дає можливість розрахувати концентрацію та масу речовини, яка визначається.

У титриметричному аналізі використовують реакції йонного обміну (кисотно-основна взаємодія, комплексоутворення, осадження) та окисно-відновні реакції, які відповідають певним вимогам: достатня швидкість, незворотність тощо.

2.2.1. Розчини в титриметричному аналізі

Робочі розчини в титриметрії можуть бути з приготованим або встановленим титром. Розчини з приготованим титром одержують розчиненням точної наважки хімічно чистої речовини в певному об'ємі води. Ці речовини називаються **вихідними**. Вони повинні відповідати необхідним вимогам: мати високу кваліфікацію чистоти, бути стійкими в твердому стані та в розчині, склад речовини повинен відповідати хімічній формулі. Наважка речовини для приготування розчину заданої концентрації розраховується за формулами:

$$m = T \cdot V, \quad m = C_E \cdot M_E \cdot V / 1000,$$

де m – наважка речовини, г;

C_E – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація), моль/л;

M_E – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

V – об'єм розчину, мл;

T – титр розчину, г/мл.

Наведені формули встановлюють взаємозв'язок між титром і нормальною концентрацією:

$$T = C_E \cdot M_E / 1000.$$

Якщо приготування розчину точної концентрації є неможливим, здійснюється його стандартизація. Для стандартизації робочих розчинів (встановлення титру) використовують хімічно чисті речовини (первинні стандарти) або їх розчини з приготованим титром. Розчини, для яких точне значення концентрації знаходиться за іншою речовиною, називаються *розчинами із встановленим титром*.

У титриметрії також користуються такою концентраційною характеристикою, як титр за речовиною, що визначається (або умовний титр). Титр за речовиною, що визначається, показує, якій масі (г) речовини відповідає, тобто хімічно еквівалентний, 1 мл робочого розчину.

Його величину обчислюють за формулою

$$T(A/B) = C_E(A) \cdot M_E(B) / 1000,$$

де $C_E(A)$ — молярна концентрація еквівалента речовини А у робочому розчині;

$M_E(B)$ — молярна маса еквівалента речовини В, що визначається.

В аналітичній практиці в записах концентрації зручно користуватися коефіцієнтом нормальності (поправковим коефіцієнтом). Це формальна величина, яка показує, на скільки практичне значення концентрації відмінне від теоретичного. Поправковий коефіцієнт набуває дискретних значень 0,1; 0,2; 0,3; ... 1,0; 2,0.

$$K = C_E / C_{E(\text{теор.})}, \text{ звідси } C_E = K \cdot C_{E(\text{теор.})}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахуйте наважку натрій карбонату, необхідну для приготування 250 мл 0,1 М розчину. Обчисліть $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

Розв'язання

Наважку солі обчислюємо за формулою

$$m = C \cdot M \cdot V / 1000;$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 106 \cdot 250 / 1000 = 4,2400 \text{ г.}$$

Титр розчину за визначення:

$$T = m / V, T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4,2400 / 250 = 0,008480 \text{ (г/мл)}$$

$$\text{Відповідь: } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4,2400 \text{ г, } T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,008480 \text{ г/мл}$$

Приклад 2. Обчисліть $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ і $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$ у розчині H_2SO_4 з концентрацією $C_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л.

Розв'язання

Титр обчислюємо за відомим значенням $C_E(\text{H}_2\text{SO}_4)$:

$$T = C_E \cdot M_E / 1000; M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль,}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 49 / 1000 = 0,004900 \text{ (г/мл),}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = C_E(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_E(\text{NaOH}) / 1000 = 0,1 \cdot 40 / 1000 = 0,004000 \text{ (г/мл).}$$

$$\text{Відповідь: } T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004900 \text{ г/мл, } T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,004000 \text{ г/мл.}$$

Приклад 3. Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалента HCl у розчині, який одержано розчиненням 10 мл розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 36 % ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) у мірній колбі ємністю 250 мл.

Розв'язання

Обчислюємо $m(\text{HCl})$ у 10 мл вихідного розчину:

$$m(\text{розчину}) = V \cdot \rho = 1,18 \cdot 10 = 11,8 \text{ (г),}$$

$$m(\text{HCl}) = m(\text{розчину}) = 0,36 \cdot 11,8 = 4,248 \text{ (г).}$$

$$\text{Обчислюємо } T(\text{HCl}): T(\text{HCl}) = m / V = 4,248 / 250 = 0,016992 \text{ (г/мл).}$$

$$\text{Обчислюємо } C_E(\text{HCl}): C_E(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot 1000 / M_E(\text{HCl}) = 0,016992 \cdot 1000 / 36,5 = 0,47 \text{ (моль/л).}$$

$$\text{Відповідь: } T(\text{HCl}) = 0,016992 \text{ г/мл, } C_E(\text{HCl}) = 0,47 \text{ моль/л.}$$

Задачі для самостійного розв'язування

84. Визначте наважку натрій карбонату, яка потрібна для приготування 100 мл 0,2 М розчину. Обчисліть титр солі в розчині.
Відповідь: 2,12 г; 0,0212 г/мл.
85. Визначте наважку кристалічної соди, яка потрібна для приготування 250 мл 0,1 М розчину. Обчисліть $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.
Відповідь: 7,15 г; 0,0286 г/мл.
86. Визначте наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 100 мл 0,1 М розчину. Обчисліть титр кислоти.
Відповідь: 1,26 г; 0,0126 г/мл.
87. Визначте наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 250 мл 0,05 н. розчину для кислотно-основного титрування. Обчисліть $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.
Відповідь: 0,7875 г; 0,00315 г/мл.
88. Визначте наважку бури, яка потрібна для приготування 100 мл розчину-стандарту з молярною концентрацією 0,05 моль/л.
Відповідь: 1,91 г.
89. Визначте наважку бури, яка потрібна для приготування 250 мл розчину, $C_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ моль/л.
Відповідь: 4,7750 г.
90. Визначте наважку натрій дигідрогенфосфату, яка потрібна для приготування 500 мл 0,1 н. розчину. Обчисліть титр солі.
Відповідь: 6 г; 0,012 г/мл.
91. Яку наважку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слід взяти для приготування 250 г 3 % розчину BaCl_2 ?
Відповідь: 8,80 г.
92. Яку наважку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та який об'єм води слід взяти для приготування 500 г 3 % розчину BaCl_2 ?
Відповідь: 17,6 г; 482,4 мл.
93. Яку наважку кристалогідрату щавлевої кислоти та який об'єм води слід взяти для приготування 200 г розчину з масовою часткою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5 %?
Відповідь: 14 г; 186 мл.

94. Яку наважку кристалічної соди та який об'єм води слід взяти для приготування 250 г розчину з масовою часткою натрій карбонату 10 %?

Відповідь: 67,5 г; 182,5 мл.

95. Яку наважку кристалічної соди та який об'єм води слід взяти для приготування 200 г розчину з масовою часткою Na_2CO_3 5 %?

Відповідь: 27 г; 173 мл.

96. Який об'єм 36 % розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) потрібно розчинити в колбі на 250 мл для одержання 0,1 н. розчину?

Відповідь: 2 мл.

97. Який об'єм 20 % розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$) необхідно розчинити в колбі на 100 мл для одержання 0,05 н. розчину?

Відповідь: 0,8 мл.

98. Який об'єм 95 % розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) слід розчинити в колбі на 250 мл для одержання 0,5 н. розчину?

Відповідь: 3,5 мл.

99. Скільки мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 28 \%$, $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) необхідно для приготування 100 мл 0,1 н. розчину?

Відповідь: 1,1 мл.

100. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40 \%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 200 мл 0,2 н. розчину?

Відповідь: 3,7 мл.

101. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40 \%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) слід взяти для приготування 250 мл 0,05 н. розчину?

Відповідь: 1,2 мл.

102. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40 \%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 100 мл розчину з $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004620 \text{ г/мл}$?

Відповідь: 0,9 мл.

103. Скільки мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 28 \%$, $\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) необхідно взяти для приготування 1 л розчину з $T(\text{HCl}) = 0,004850 \text{ г/мл}$?

Відповідь: 15,2 мл.

104. Який об'єм води і 2 М розчину сульфатної кислоти потрібно взяти для приготування 200 мл 0,1 М розчину?
Відповідь: H_2O – 190 мл; H_2SO_4 – 10 мл.
105. Який об'єм води і 2 М розчину натрій гідроксиду слід взяти для приготування 200 мл 0,1 М розчину?
Відповідь: H_2O – 190 мл; NaOH – 10 мл.
106. Який об'єм води і 2 М розчину хлоридної кислоти необхідно взяти для приготування 250 мл з молярною концентрацією HCl 0,1 моль/л?
Відповідь: H_2O – 237,5 мл; HCl – 12,5 мл.
107. Який об'єм 2 М розчину сульфатної кислоти слід взяти для приготування 0,1 М розчину в мірній колбі ємністю 250 мл?
Відповідь: 12,5 мл.
108. Який об'єм 2 М розчину хлоридної кислоти потрібно взяти для приготування 0,05 М розчину у мірній колбі ємністю 250 мл?
Відповідь: 6,25 мл.
109. Який об'єм 2 н. розчину сульфатної кислоти необхідно взяти для приготування 0,1 н. розчину в мірній колбі ємністю 100 мл?
Відповідь: 5 мл.
110. Який об'єм 2 н. розчину оксалатної кислоти слід взяти для приготування 0,1 н. розчину в мірній колбі ємністю 100 мл?
Відповідь: 5 мл.
111. Який об'єм води необхідно додати до 50 мл 2 М розчину натрій гідроксиду для приготування 0,1 М розчину?
Відповідь: 950 мл.
112. Який об'єм води слід додати до 50 мл 2 М розчину натрій гідроксиду для приготування 0,1 н. розчину?
Відповідь: 950 мл.
113. Який об'єм води необхідно додати до 250 мл 2 М розчину сульфатної кислоти для приготування 0,1 н. розчину?
Відповідь: 9,75 л.
114. Який об'єм води слід додати до 250 мл 2 М розчину сульфатної кислоти для приготування 0,1 М розчину?
Відповідь: 4,75 л.

115. Який об'єм води необхідно додати до 200 мл 2 М розчину амоніаку для приготування 0,1 н. розчину?
Відповідь: 3,8 л.
116. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр натрій карбонату в розчині, одержаному розчиненням 0,5312 г солі в мірній колбі об'ємом 250 мл.
Відповідь: 0,04 н.; 0,002125 г/мл.
117. Обчисліть молярну концентрацію і титр натрій карбонату у розчині, одержаному розчиненням 0,6045 г солі у мірній колбі об'ємом 250 мл. Обчисліть поправковий коефіцієнт.
Відповідь: 0,023 М; 0,002418 г/мл; 0,912.
118. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у розчині, одержаному розчиненням наважки 1,5759 г кристалогідрату цієї кислоти в мірній колбі на 250 мл.
Відповідь: 0,1 н.; 0,004502 г/мл.
119. Обчисліть $C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ і $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ у розчині, що приготований розчиненням наважки кристалогідрату кислоти масою 0,7634 г у колбі місткістю 100 мл. Обчисліть поправковий коефіцієнт.
Відповідь: 0,12 н.; 0,005453 г/мл; 1,212.
120. Обчисліть $C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ і $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH})$ у розчині, що приготований розчиненням наважки кристалогідрату щавелевої кислоти масою 0,1850 г у колбі місткістю 100 мл.
Відповідь: 0,015 н.; 0,000600 г/мл.
121. Обчисліть $C_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ і титр натрій тетраборату в розчині, що одержаний розчиненням наважки кристалогідрату солі (бури) масою 1,0436 г у мірній колбі об'ємом 100 мл.
Відповідь: 0,055 н.; 0,005519 г/мл.
122. Обчисліть $C_E(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ у розчині, що приготований розчиненням наважки бури масою 1,4867 г у мірній колбі на 250 мл. Обчисліть поправковий коефіцієнт.
Відповідь: 0,03 н.; 1,038.
123. Обчисліть C_E і $T(\text{HCl})$ у розчині, що одержаний розчиненням 5 мл 36 % розчину соляної кислоти ($\rho = 1,18$ г/мл) в мірній колбі на 200 мл. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$.
Відповідь: 0,29 н.; 0,010620 г/мл; 0,011600 г/мл.

124. Обчисліть C_E і $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ у розчині, одержаному розчиненням 5 мл 20 % розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,14$ г/мл) в мірній колбі на 100 мл. Обчисліть $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$.
Відповідь: 0,23 н.; 0,0114 г/мл; 0,0092 г/мл.
125. Обчисліть C_E і $T(\text{HCl})$ у розчині, одержаному розчиненням 10 мл 30 % розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,15$ г/мл) у мірній колбі місткістю 1 л. Обчисліть поправковий коефіцієнт концентрації.
Відповідь: 0,1 н.; 0,003450 г/мл; 0,945.
126. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$ у розчині, одержаному розчиненням 20 мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 20$ %, $\rho = 1,10$ г/см³) у мірній колбі ємкістю 250 мл.
Відповідь: 0,019288 г/мл.
127. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$ у розчині, одержаному розчиненням 10 мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 30$ %, $\rho = 1,15$ г/см³) у мірній колбі на 100 мл.
Відповідь: 0,050096 г/мл.
128. Який об'єм розчину Na_2CO_3 ($\omega = 0,1$, $\rho = 1,105$ г/см³) необхідно взяти для приготування 250 мл розчину з $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,004050$ г/мл?
Відповідь: 13,3 г/мл.

Контрольні запитання

1. У чому полягає сутність титриметричного аналізу?
2. Яка фізична величина є аналітичним сигналом у титриметрії?
3. За якими критеріями класифікують методи титриметричного аналізу?
4. Яким вимогам повинні відповідати хімічні реакції в титриметричному аналізі?
5. У чому полягає процес титрування? Що таке титр?
6. Що таке титр за визначуваною речовиною?
7. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування?
8. Який хімічний закон є основою розрахунків за результатами титрування?
9. Дайте визначення понять: «титрант», «робочий розчин», «стандартний розчин», «вихідний розчин».
10. Чому в титриметрії застосовують розбавлені робочі розчини?

11. Яким вимогам мають відповідати речовини-стандарти?
12. Вкажіть способи встановлення точки еквівалентності.
13. Яку функцію виконує в титриметрії речовина-індикатор?
14. Які кількісні показники характеризують індикатор?
15. Що таке розчин-свідок?
16. У чому полягає відмінність у титруванні методом піпеткування і методом окремих наважок?
17. Який мірний посуд використовують у титриметрії?
18. Які чинники впливають на точність титриметричного визначення?

2.2.2. Кислотно-основне титрування

Методи кислотно-основного титрування ґрунтуються на взаємодії:



Реакції кислотно-основної взаємодії характеризуються високою швидкістю і відбуваються жорстко стехіометрично. Методи кислотно-основного титрування застосовуються для кількісного визначення кислот, основ та солей, які гідролізують. Як титранти використовують розбавлені розчини сильних кислот (HCl , H_2SO_4) та основ (NaOH , KOH). Для встановлення точки еквівалентності використовують кислотно-основні індикатори, які змінюють своє забарвлення залежно від концентрації H^+ у певному інтервалі значень рН. Широкого застосування набули такі індикатори, як метилоранж (інтервал рН переходу забарвлення 3,1–4,4), фенолфталеїн (інтервал рН переходу забарвлення 8,2–10,0).

Обчислення за результатами титриметричного аналізу, у тому числі й кислотно-основного титрування, ґрунтуються на законі еквівалента, згідно з яким речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях.

У точці еквівалентності справедливою є рівність:

$$n_e(\text{A}) = n_e(\text{B}),$$

де $n_e(\text{A})$, $n_e(\text{B})$ – число моль еквівалентів речовин А, В, що реагують.

Виходячи з того що кількість речовини може бути обчислена за значеннями концентрації та об'єму:

$$n_e(\text{A}) = C_E(\text{A}) \cdot V(\text{A}),$$

маємо рівняння для виконання обчислень за результатами титриметричного аналізу:

$$C_E(A) \cdot V(A) = C_E(B) \cdot V(B).$$

Отже, якщо відома концентрація титранту $C_E(A)$ та визначені об'єми титранту $V(A)$ й аналізованого розчину $V(B)$, можна обчислити концентрацію цього розчину та масу речовини В:

$$C_E(B) = \frac{C_E(A) \cdot V(A)}{V(B)},$$

$$m(B) = \frac{C_E(A) \cdot V(A)}{1000} \cdot M_E(B), \text{ г},$$

або

$$m(A) = \frac{C_E(B) \cdot V(B)}{1000} \cdot M_E(A), \text{ г}.$$

Для обчислення маси речовини зручно користуватися **титром за визначуваною речовиною**:

$$m(B) = T(A/B) \cdot V(A) \cdot \frac{V(B)}{V_a}, \text{ г},$$

де V_a – порція (аліквота) розчину, який аналізується, мл.

За допомогою наведених рівнянь виконують обчислення за результатами титриметричного аналізу, одержаних методом прямого титрування.

Якщо титриметричний аналіз виконувався методом непрямого (зворотного) титрування, тобто титрування надлишку, обчислення виконують за рівнянням:

$$m(B) = [C_E(D) \cdot V(D) - C_E(A) \cdot V(A)] \cdot M_E(B), \text{ г},$$

де $C_E(D)$, $V(D)$ – концентрація та об'єм робочого розчину, що береться в надлишку;

$C_E(A)$, $V(A)$ – концентрація та об'єм титранту, який витрачається на титрування надлишкової кількості розчину речовини D.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. На титрування аліквоти розчину NaOH об'ємом 25,00 мл витрачається 22,15 мл 0,1 н. розчину HCl. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента NaOH, $T(\text{NaOH})$, а також масу натрій гідроксиду у 200 мл розчину.

Розв'язання

Обчислюємо молярну концентрацію еквівалента NaOH в аналізованому розчині за рівнянням закону еквівалента:

$$C_E(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_E(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C_E(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 22,15 / 25,00 = 0,09 \text{ моль/л.}$$

Визначаємо титр NaOH:

$$T(\text{NaOH}) = C_E(\text{NaOH}) \cdot M_E(\text{NaOH}) / 1000 = 0,09 \cdot 40 / 1000 = 0,003600 \text{ (г/мл).}$$

Обчислюємо масу речовини NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,003600 \cdot 200 = 0,7200 \text{ (г).}$$

$$\text{Відповідь: } T(\text{NaOH}) = 0,003600 \text{ г/мл, } m(\text{NaOH}) = 0,7200 \text{ г.}$$

Приклад 2. Наважка технічного калій гідроксиду масою 1,2612 г розчинена в мірній колбі ємкістю 250 мл. На титрування аліквоти 15,00 мл цього розчину витрачається 22,10 мл 0,1 н. розчину HCl. Визначте масову частку KOH у зразку.

Розв'язання

Обчислюємо $T(\text{HCl/KOH})$:

$$T(\text{HCl/KOH}) = C_E(\text{HCl}) \cdot M_E(\text{KOH}) / 1000 = 0,1 \cdot 56 / 1000 = 0,005600 \text{ (г/мл).}$$

Обчислюємо масу KOH і його вміст у зразку:

$$m(\text{KOH}) = T(\text{HCl/KOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,005600 \cdot 22,10 \cdot 250 / 25,00 = 1,2376 \text{ (г),}$$

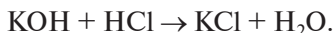
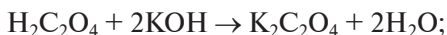
$$\omega(\text{KOH}) = (1,2376 / 1,2612) \cdot 100 \% = 98,0 \%.$$

$$\text{Відповідь: } \omega(\text{KOH}) = 98,0 \%.$$

Приклад 3. У розчин, де міститься 0,7500 г оксалатної кислоти, додано 25,00 мл розчину калій гідроксиду. На титрування надлишкової кількості КОН витрачено 4,12 мл 0,1 н. розчину НСІ. Обчисліть молярну концентрацію КОН.

Розв'язання

За умовою задачі під час зворотного титрування відбуваються хімічні реакції за рівняннями:



За цими рівняннями реакцій обчислюємо кількість речовини КОН:

$$n(\text{KOH}) = 2n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n(\text{HCl}).$$

$$N(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m / M = 0,7500 / 90 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{HCl}) = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,00412 = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{KOH}) = 2 \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} + 4,12 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ (моль)}.$$

Обчислюємо молярну концентрацію КОН:

$$C(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) / V = 1,7 \cdot 10^{-2} / 0,025 = 0,68 \text{ (моль/л)}.$$

Відповідь: $C(\text{KOH}) = 0,68 \text{ (моль/л)}$.

Приклад 4. Наважка сольової суміші $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ масою 1,4126 г розчинена в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину у присутності фенолфталеїну витрачається 8,60 мл 0,1 н. розчину НСІ. На титрування такої самої аліквоти розчину у присутності метилоранжу витрачається 22,60 мл кислоти. Визначте вміст (%) солей у суміші.

Розв'язання

Взаємодія Na_2CO_3 з НСІ відбувається у дві стадії:



Отже, на титрування всієї кількості Na_2CO_3 витрачається:

$$8,60 \cdot 2 = 17,20 \text{ мл розчину НСІ},$$

а на титрування $\text{NaHCO}_3 - (22,60 - 17,20) = 5,40 \text{ мл розчину НСІ}.$

Для визначення маси Na_2CO_3 і NaHCO_3 обчислюємо титр HCl за визначуваною речовиною:

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_E(\text{HCl}) \cdot M_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000 = 0,1 \cdot 53 / 1000 = 0,005199 \text{ (г/мл)}.$$

$$T(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3) = C_E(\text{HCl}) \cdot M_E(\text{NaHCO}_3) / 1000 = 0,1 \cdot 84 / 1000 = 0,008241 \text{ (г/мл)}.$$

За значеннями титру обчислюємо масу солей та їх вміст у вихідній суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,005199 \cdot 17,20 \cdot 250 / 25 = 0,8442 \text{ (г)};$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = T(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,008241 \cdot 5,40 \cdot 250 / 25 = 0,4450 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,8442 / 1,4126) \cdot 100 \% = 59,76 \%;$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = (0,4450 / 1,4126) \cdot 100 \% = 31,50 \%.$$

$$\text{Відповідь: } \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 59,76 \%, \omega(\text{NaHCO}_3) = 31,50 \%.$$

Приклад 5. Побудуйте криву титрування 100 мл 0,10 М розчину хлоридної кислоти 0,10 М розчином натрій гідроксиду.

Розв'язання

За умовою задачі розглядається випадок титрування сильної кислоти сильною основою:

$$C_o(\text{HCl}) = C_o(\text{NaOH}) = 0,10 \text{ М}, V_o(\text{HCl}) = 100 \text{ мл}.$$

Для побудови кривої титрування обчислюємо $[\text{H}^+]$ і рН розчину, титрованої суміші, через 10,00 мл титранту.

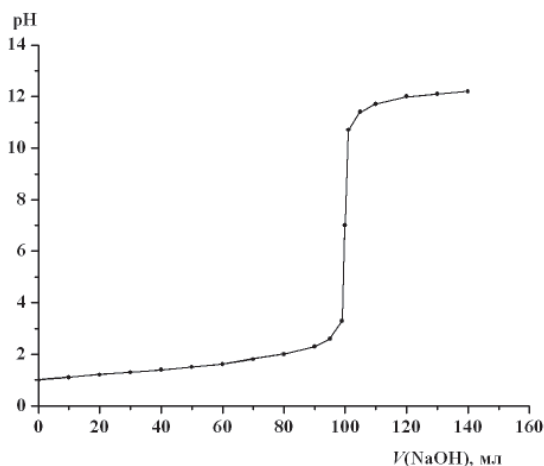
$$\text{На початку титрування: } [\text{H}^+] = C_o(\text{HCl}) = 0,10 \text{ моль/л, рН} = 1,0.$$

$$\text{До точки еквівалентності: } [\text{H}^+] = C_o(\text{HCl}) \cdot (V_o - V_{\text{Т}}) / (V_o + V_{\text{Т}}).$$

$$\text{У точці еквівалентності: } [\text{H}^+] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

$$\text{За точкою еквівалентності: } [\text{OH}^-] = C_o(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{Т}} - V_o) / (V_{\text{Т}} + V_o), \\ \text{рН} = 14 - \text{рОН}.$$

Криву титрування будують в координатах рН – $V_{\text{Т}}$ або рН – f , де f – ступінь відтитрованості. $f = (C_{\text{Т}} \cdot V_{\text{Т}}) / (C_o \cdot V_o)$.



V_t , мл	f, %	pH
0,00	0	1,0
10,00	10	1,1
20,00	20	1,2
30,00	30	1,3
40,00	40	1,4
50,00	50	1,5
60,00	60	1,6
70,00	70	1,8
80,00	80	2,0
90,00	90	2,3
95,00	95	2,6
99,00	99	3,3
100,00	100	7,0
101,00	101	10,7
105,00	105	11,4
110,00	110	11,7
120,00	120	12,0
130,00	130	12,1
140,00	140	12,2

Результати обчислень заносимо до таблиці.

За результатами обчислення, в координатах $\text{pH} - f$ або $\text{pH} - V_t$ будемо криву титрування сильної одноосновної кислоти сильною основою (див. рис.).

Задачі для самостійного розв'язування

129. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр HCl , якщо на титрування аліквоти 25,00 мл витрачено 18,20 мл 0,1 н. розчину NaOH .

Відповідь: 0,073 н.; 0,002665 г/мл.

130. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр натрій карбонату, якщо на титрування аліквоти 15,00 мл витрачено 12,50 мл 0,1 н. розчину HCl . Визначте масу Na_2CO_3 в 100 мл розчину.

Відповідь: 0,083 н.; 0,004399 г/мл; 0,4399 г.

131. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента H_2SO_4 , якщо на титрування аліквоти 25,00 мл її розчину витрачено 15,10 мл розчину NaOH , $T(\text{NaOH}) = 0,004220$ г/мл.

Відповідь: 0,06 н.

132. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр Na_2CO_3 , якщо на титрування аліквоти 15,00 мл витрачено 12,10 мл розчину HCl , $T(\text{HCl}) = 0,003600$ г/мл.
Відповідь: 0,08 н.; 0,004240 г/мл.
133. На титрування 15,00 мл розчину соди витрачено 12,50 мл 0,1 н. розчину HCl . Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалента Na_2CO_3 .
Відповідь: 0,04 н.; 0,004240 г/мл.
134. На титрування 10,00 мл розчину соди витрачено 15,40 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти. Обчисліть молярну концентрацію Na_2CO_3 у досліджуваному розчині.
Відповідь: 0,04 М.
135. Обчисліть молярну концентрацію і титр HCl , якщо на титрування 0,4217 г бури витрачається 17,50 мл розчину хлоридної кислоти.
Відповідь: 0,13 М; 0,004745 г/мл.
136. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента і титр HCl , якщо на титрування розчину, що містить 0,4020 г бури, витрачається 18,50 мл розчину кислоти.
Відповідь: 0,1 н.; 0,003650 г/мл.
137. Обчисліть молярну концентрацію і титр KOH , якщо на титрування розчину, що містить 0,1286 г щавлевої кислоти, витрачається 20,00 мл розчину лугу.
Відповідь: 0,1 М; 0,005600 г/мл.
138. Обчисліть молярну концентрацію і титр H_2SO_4 , якщо на титрування розчину, що містить 0,2652 г натрій карбонату, витрачається 20,05 мл кислоти.
Відповідь: 0,215 М; 0,012250 г/мл.
139. Наважку натрій гідроксиду масою 0,5341 г, що містить 92 % NaOH , розчинили в мірній колбі на 100 мл. Обчисліть молярну концентрацію HCl , $T(\text{HCl})$, $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$, якщо на титрування 15,00 мл розчину лугу витрачається 19,50 мл кислоти.
Відповідь: 0,09 М; 0,003285 г/мл; 0,003600 г/мл.

140. Наважку кристалічної соди масою 0,5724 г розчинили в мірній колбі на 100 мл. Обчисліть $C_E(\text{HCl})$, $T(\text{HCl})$, $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$, якщо на титрування 15,00 мл розчину соди витрачається 12,50 мл кислоти.
Відповідь: 0,048 н.; 0,001752 г/мл; 0,002544 г/мл.
141. Обчисліть масу оксалатної кислоти, яка міститься у 200 мл розчину, якщо на титрування аліквоти 25,00 мл кислоти витрачається 20,15 мл 0,2 н. розчину КОН.
Відповідь: 2,0160 г.
142. Обчисліть масу P_2O_5 , що міститься у 500 мл розчину, якщо на титрування аліквоти 25,00 мл ортофосфатної кислоти витрачається 18,20 мл 0,1 н. розчину NaOH.
Відповідь: 0,6813 г.
143. Обчисліть масу CaO, що міститься в 1 л розчину, якщо на титрування аліквоти 25,00 мл досліджуваного розчину витрачається 20,10 мл 0,1 н. розчину HCl.
Відповідь: 2,24 г.
144. Обчисліть вміст (%) КОН у зразку соди, якщо її наважка масою 1,2608 г розчинена в мірній колбі на 200 мл і на титрування аліквоти 25,00 мл витрачається 20,40 мл 0,1 н. розчину HCl.
Відповідь: 82,6 %.
145. Обчисліть вміст (%) Na_2CO_3 у кристалічній соді, якщо її наважка масою 2,4560 г розчинена в мірній колбі місткістю 250 мл і на титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 25,10 мл 0,1 н. розчину HCl.
Відповідь: 53,95 %.
146. Обчисліть вміст (%) за масою CH_3COOH у розчині ацетатної кислоти ($\rho = 1,42$ г/мл), якщо на титрування аліквоти 10,00 мл кислоти витрачається 12,50 мл 0,1 н. розчину NaOH.
Відповідь: 0,53 %.
147. Обчисліть вміст (%) натрій карбонату в соді, якщо наважка соди масою 2,4560 г розчинена в колбі на 250 мл і на титрування аліквоти 10,00 мл витрачається 12,15 мл 0,1 н. розчину HCl.
Відповідь: 65,55 %.

148. Обчисліть масу КОН у розчині, якщо на його титрування витрачається 22,50 мл 0,2 н. розчину HCl.
Відповідь: 0,2520 г.
149. Обчисліть масу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчині, якщо на його титрування витрачається 24,80 мл 0,2 н. розчину HCl.
Відповідь: 0,1835 г.
150. Обчисліть масу NaOH у розчині, якщо на його титрування витрачається 20,20 мл 0,2 н. розчину H_2SO_4 .
Відповідь: 0,1616 г.
151. Обчисліть масу Na_2CO_3 у розчині, якщо на його титрування витрачається 25,00 мл розчину HCl. $T(\text{HCl}) = 0,007456$ г/мл.
Відповідь: 0,2707 г.
152. Наважку лугу масою 1,2126 г розчинили в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл витрачається 24,50 мл 0,5 н. розчину HCl. Визначте масову частку КОН у зразку.
Відповідь: 56,57 %.
153. Наважку лугу невідомого складу масою 2,0000 г розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачається 20,00 мл розчину HCl ($T = 0,016261$ г/мл). За результатами аналізу встановіть формулу сполуки.
Відповідь: КОН.
154. Наважка соди масою 2,5642 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл витрачається 20,50 мл 0,2 н. розчину HCl. Визначте масову частку Na_2CO_3 у соді.
Відповідь: 84,74 %.
155. Наважку щавлевої кислоти масою 0,7522 г розчинили в 50 мл розчину NaOH. Надлишок лугу відтитрований 0,1 н. розчином HCl, об'ємом 5,20 мл. Обчисліть молярну концентрацію NaOH.
Відповідь: 0,34 М.
156. Наважку Na_2CO_3 масою 1,7862 г розчинили у 25,00 мл 0,1 н. розчину HCl. Надлишок кислоти відтитрований 0,1 н. розчином NaOH, об'ємом 22,50 мл. Обчисліть вміст (%) домішок у солі.
Відповідь: 8,16 %.

157. Наважку технічного КОН масою 0,7052 г розчинили у воді. Одержаний розчин нейтралізований надлишком 0,5 н. розчину хлоридної кислоти об'ємом 25,00 мл. Надлишкова кількість HCl відтитрована 0,1 н. розчином NaOH об'ємом 10,25 мл. Обчисліть вміст (%) домішок у зразку технічного лугу.
Відповідь: 8,9 %.
158. Наважку Na_2CO_3 масою 0,1632 г розчинили в 50 мл 0,1 М розчину HCl. Надлишок кислоти відтитрований 22,40 мл 0,1 н. розчину NaOH. Визначте вміст (%) домішок у солі.
Відповідь: 10,4 %.
159. Наважку суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 масою 0,1017 г розчинили у 25 мл розчину хлоридної кислоти, $T(\text{HCl}) = 0,004005$ г/мл. На титрування надлишку кислоти витрачається 15,30 мл розчину NaOH, $T(\text{NaOH}) = 0,003040$ г/мл. Визначте масову частку Na_2CO_3 у суміші.
Відповідь: 52,1 %.
160. Наважку Na_3PO_4 масою 0,1014 г розчинили у 25,00 мл 0,2 М розчину сульфатної кислоти. На титрування надлишку кислоти з метиловим оранжевим витрачається 15,20 мл розчину NaOH. Визначте молярну концентрацію еквівалента NaOH.
Відповідь: 0,58 н.
161. Наважку солі амонію масою 2,5520 г розчинили в надлишку концентрованого розчину натрій гідроксиду. Амоніак, що виділився, повністю розчинили в 50 мл 1 н. розчину HCl. На титрування надлишку хлоридної кислоти витрачено 22,40 мл розчину NaOH, $T(\text{NaOH}) = 0,004120$ г/мл. Обчисліть масову частку NH_3 у зразку.
Відповідь: 31,8 %.
162. Який об'єм 0,1 М розчину лугу буде витрачено на титрування надлишку кислоти після взаємодії 0,4020 г речовини, яка містить 60 % за масою CaO і 20 % CaCO_3 , з 25,00 мл 0,5 М розчину HCl?
Відповідь: 23 мл.
163. Наважку лугу масою 2,2400 г розчинили в мірній колбі на 100 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 20,00 мл 0,5 н. розчину HCl. Який це луг – NaOH чи КОН?
Відповідь: КОН.

164. Наважку натрій гідроксиду, який містить домішки натрій карбонату, масою 0,4694 г розчинили в мірній колбі ємкістю 100 мл. На титрування 15,00 мл цього розчину витрачається 14,80 мл 0,1 н. розчину HCl в присутності фенолфталеїну і 16,50 мл цієї самої кислоти у присутності метилоранжу. Визначте масову частку NaOH і Na_2CO_3 у зразку.
Відповідь: NaOH – 74,4 %; Na_2CO_3 – 25,6 %.
165. Наважку технічного натрій гідроксиду масою 0,3520 г розчинили в мірній колбі ємкістю 100 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл з фенолфталеїном витрачається 18,40 мл 0,1 н. розчину HCl , а на титрування такої самої аліквоти з метиловим оранжевим – 19,60 мл цієї кислоти. Обчисліть масову частку NaOH у зразку.
Відповідь: 78,18 %.
166. На титрування наважки натрій гідроксиду, який містить натрій карбонат, $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3\%$, у присутності метилового оранжевого витрачається 25,00 мл 0,1 М розчину HCl . Який об'єм розчину HCl витратиться на титрування такої самої наважки в присутності фенолфталеїну?
Відповідь: 24,7 мл.
167. Наважку суміші солей Na_2CO_3 , NaHCO_3 масою 2,3450 г розчинили у мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування аліквоти 15,00 мл досліджуваного розчину у присутності фенолфталеїну витрачається 12,40 мл робочого розчину HCl , $C_E = 0,1$ н. Обчисліть вміст солей у суміші, вважаючи що вона не містить домішки.
Відповідь: Na_2CO_3 – 93,42 %; NaHCO_3 – 6,58 %.
168. На титрування суміші Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl масою 0,4478 г витрачається 18,80 мл 0,2 М розчину HCl в присутності фенолфталеїну. На титрування такої самої наважки суміші з метилоранжем витрачається 40,00 мл кислоти. Обчисліть масову частку Na_2CO_3 , NaHCO_3 у зразку.
Відповідь: Na_2CO_3 – 89,0 %; NaHCO_3 – 9 %.
169. Наважку NaOH з домішками карбонату масою 1,4578 г розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти 15,00 мл з фенолфталеїном витрачається 16,70 мл 0,1 н. розчину HCl , а з метилоранжем – 18,40 мл цієї самої кислоти.

Обчисліть масову частку натрій карбонату у зразку натрій гідроксиду.

Відповідь: 8,24 %.

170. Наважку технічного натрій гідроксиду масою 4,1200 г розчинили у мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл цього розчину у присутності метилоранжу витрачається 22,65 мл 1 М розчину HCl . На титрування аліквоти розчину після обробки його BaCl_2 витрачається 21,90 мл того самого розчину HCl . Обчисліть масову частку NaOH і Na_2CO_3 у зразку.

Відповідь: NaOH – 85,05 %; Na_2CO_3 – 3,86 %.

171. Наважку технічного NaOH масою 0,4040 г розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти одержаного розчину 20,00 мл у присутності метилового оранжевого витрачається 19,22 мл розчину HCl ($T = 0,003600$ г/мл). Така сама аліквота досліджуваного розчину оброблена 2 М розчином BaCl_2 до повного осадження присутніх карбонатів. На титрування маточного розчину витрачено 18,00 мл робочого розчину HCl . Обчисліть масову частку Na_2CO_3 у зразку.

Відповідь: 6,56 %.

172. Пробу суміші кислот HCl і H_3PO_4 об'ємом 5,00 мл розбавили водою в мірній колбі місткістю 200,00 мл. На титрування аліквоти 20,00 мл одержаного розчину з метиловим оранжевим витрачається 18,20 мл 0,1 М розчину NaOH , на титрування такої самої аліквоти з фенолфталеїном витрачається 34,70 мл розчину NaOH . Обчисліть масу HCl і H_3PO_4 у приготовленому розчині.

Відповідь: HCl – 0,0621 г; H_3PO_4 – 1,3170 г.

173. Пробу розчину сульфатної і ортофосфатної кислот об'ємом 10,00 мл розбавили водою в мірній колбі ємкістю 500 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину у присутності метилового оранжевого витрачається 20,10 мл робочого розчину NaOH ($T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$ г/мл), а на титрування такої самої аліквоти з фенолфталеїном витрачається 32,00 мл робочого розчину NaOH . Обчисліть концентрацію (г/л) кислот у приготовленому розчині.

Відповідь: H_2SO_4 – 1,61 г/л; H_3PO_4 – 4,66 г/л.

174. Який індикатор може бути використаний для встановлення точки еквівалентності реакції титриметричного визначення оксалатної кислоти розчином натрій гідроксиду за умови однакових концентрацій речовин, що взаємодіють? $K_{д_2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-5}$.
Відповідь. Фенолфталеїн.
175. Який індикатор може бути використаний для встановлення точки еквівалентності реакції титрування 0,01 н. розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти, $C_E(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л.
Відповідь: фенолфталеїн; метиловий оранжевий.
176. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,1 М розчину NaOH 0,1 М розчином HCl в присутності фенолфталеїну.
Відповідь: +0,02 %.
177. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,01 М розчину NH_3 0,01 М розчином HCl в присутності індикатора метилового оранжевого.
Відповідь: + 2 %.
178. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду в присутності індикатора метилового оранжевого.
Відповідь: –84 %.
179. Обчисліть індикаторну похибку титрування 20,00 мл 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду, якщо використовували індикатор з $pT = 7$.
Відповідь: –0,6 %.
180. Побудуйте криву титрування 50,00 мл 0,10 М розчину хлоридної кислоти 0,10 М розчином натрій гідроксиду.
181. Побудуйте криву титрування 100,00 мл 0,10 М розчину натрій гідроксиду 0,10 М розчином хлоридної кислоти.
182. Побудуйте криву титрування 50,00 мл 0,20 М розчину хлоридної кислоти 0,20 М розчином натрій гідроксиду.
183. Побудуйте криву титрування 100,00 мл 0,10 М розчину сульфатної кислоти 0,10 М розчином натрій гідроксиду.

Контрольні запитання

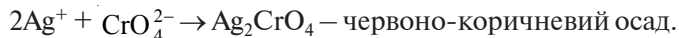
1. Яка хімічна реакція покладена в основу методу кислотно-основного титрування?
2. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотно-основного титрування?
3. Які речовини можуть бути використані у методі кислотно-основного титрування для приготування вихідних розчинів?
4. Запропонуйте речовини для встановлення титру HCl , CH_3COOH .
5. Запропонуйте речовини для встановлення титру KOH , NH_3 .
6. Що таке крива титрування? Яке вона має застосування?
7. Які ви знаєте способи побудови кривих титрування?
8. Назвіть основні типи кривих титрування у випадках кислотно-основного титрування.
9. Які фактори (температура, концентрація, сила електролітів) впливають на величину стрибка титрування?
10. Які властивості та характеристики речовин, що взаємодіють (концентрація, константа дисоціації, об'єм титранту), впливають на величину та розташування стрибка титрування?
11. Які фактори та властивості речовин впливають на величину pH у точці еквівалентності?
12. У якій частині інтервалу шкали pH ($\text{pH} = 7$; $\text{pH} > 7$; $\text{pH} < 7$) знаходиться точка еквівалентності реакції:
 - 1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$;
 - 2) $\text{HCl} + \text{NaOH}$;
 - 3) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$;
 - 4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$.
13. За яких значень pH ($\text{pH} = 7$; $\text{pH} > 7$; $\text{pH} < 7$) закінчиться реакція в разі кислотно-основного титрування:
 - 1) $\text{KOH} + \text{HCl}$;
 - 2) $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
 - 3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH}$?
14. Яке значення pH матиме розчин по закінченні реакції титрування 0,1 М розчину NH_3 0,1 М розчином HCl ?
15. Яку природу мають кислотно-основні індикатори?
16. Як обчислити інтервал переходу забарвлення (ІП) кислотно-основного індикатора?
17. Якими кількісними показниками характеризують кислотно-основні індикатори?

18. За якими критеріями здійснюють вибір індикаторів у разі кислотно-основного титрування?
19. Що таке індикаторна похибка? Які чинники впливають на її величину?
20. Який індикатор може бути використаний у разі титрування:
 - 1) $\text{KOH} + \text{HCl}$;
 - 2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH}$;
 - 3) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$?
21. Який індикатор може бути використаний у разі титрування:
 - 1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$;
 - 2) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl}$?
22. За якою методикою титрування (пряме чи зворотне) можуть бути визначені речовини: NH_4Cl , Na_2CO_3 , CaCO_3 ? Відповідь обґрунтуйте.

2.2.3. Титрування за методом осадження

До цієї групи методів титриметричного аналізу відносять методи, в основу яких покладені реакції осадження малорозчинних сполук. Практичне значення мають методи, що засновані на реакції осадження аргентум нітратом (аргентометрія) та меркурій нітратом (меркурометрія). Аргентометрія застосовується для кількісного визначення галогенідів і виконується методом прямого титрування (метод Мора, метод Фаянса) та методом зворотного титрування (метод Фольгардта).

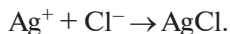
Метод Мора ґрунтується на реакції взаємодії галогенідів з AgNO_3 в присутності індикатора — калій хромату. Під час титрування відбуваються такі реакції:



Утворення осаду аргентум хромату стає можливим за умови практично повного осадження хлорид-іонів, $\text{ДР}(\text{AgCl}) < \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Метод Фаянса ґрунтується на реакції прямого визначення галогенідів в присутності адсорбційних індикаторів: еозину, флуоресцеїну та ін. Точка еквівалентності визначається за зміною забарвлення осаду аргентум галогеніду, що обумовлено мінімальним надлишком Ag^+ у розчині.

Метод Фольгардта ґрунтується на реакції:



Надлишок Ag^+ кількісно відтитровується розчином KSCN або NH_4SCN в присутності індикатора — розчину солі Fe^{3+} .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Наважка калій броміду масою 0,2257 г розчинена в мірній колбі ємкістю 100 мл. До 10,00 мл цього розчину додали 18,00 мл 0,02 н. розчину AgNO_3 . На титрування надлишку аргентум нітрату витрачається 10,40 мл 0,02 н. розчину амоній роданіду. Визначте вміст (%) NaBr у солі.

Розв'язання

Визначаємо об'єм 0,02 н. розчину AgNO_3 , що еквівалентний 10,40 мл розчину NH_4SCN :

$$V(\text{AgNO}_3) = V(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot C(\text{NH}_4\text{SCN}) / C(\text{AgNO}_3) = 10,40 \cdot 0,02 / 0,025 = 8,32 \text{ (мл)}.$$

Визначаємо об'єм розчину AgNO_3 , який витрачається на взаємодію з NaBr : $18,00 - 8,32 = 9,68$ (мл).

Визначаємо концентрацію NaBr :

$$C_E(\text{NaBr}) = \frac{9,68 \cdot 0,02}{10} = 0,019 \text{ моль/л.}$$

Розраховуємо масу NaBr :

$$m(\text{NaBr}) = C_E \cdot M_E(\text{NaBr}) \cdot V = 0,019 \cdot 102,89 \cdot 0,1 = 0,1955 \text{ (г)}$$

Визначаємо вміст NaBr у зразку солі:

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{0,1955}{0,2253} \cdot 100 \% = 67,7 \%$$

Відповідь: $\omega(\text{NaBr}) = 67,7 \%$.

Задачі для самостійного розв'язування

184. Обчисліть молярну концентрацію еквівалента аргентум нітрату, титр якого за NaCl дорівнює 0,002923 г/мл.

Відповідь: 0,05 н.

185. Наважка сильвініту масою 0,1420 г розчинена у 250 мл води. Аліквота цього розчину в 25,00 мл відтитрована 22,40 мл 0,01 н. розчину AgNO_3 . Визначте вміст KCl у сильвініті.
Відповідь: 36,2 %.
186. Визначте масу калій хлориду, що міститься у 250 мл розчину, якщо на титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 30,20 мл 0,105 н. розчину AgNO_3 .
Відповідь: 2,3624 г.
187. Наважка солі масою 0,1932 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 24,50 мл 0,01 н. розчину аргентум нітрату. Визначте вміст (%) KCl у зразку солі.
Відповідь: 94,5 %.
188. Наважка технічного натрій хлориду масою 0,7540 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. До 50 мл цього розчину додали 40 мл 0,09 н. розчину аргентум нітрату. На титрування надлишку AgNO_3 витрачається 19,40 мл 0,11 н. розчину калій роданіду. Визначте вміст (%) NaCl у зразку солі.
Відповідь: 56,9 %.
189. Наважка кам'яної солі масою 0,5538 г розчинена в мірній колбі на 100 мл. До 20 мл цього розчину додали 20 мл 0,1 н. розчину аргентум нітрату. На титрування надлишку AgNO_3 витрачається 5,40 мл 0,085 н. розчину калій роданіду. Визначте вміст (%) NaCl у зразку солі.
Відповідь: 81,4 %.
190. Наважка технічного KBr масою 0,4035 г розчинена у воді. На титрування цього розчину витрачається 22,50 мл розчину AgNO_3 , що має $T(\text{AgNO}_3/\text{KBr}) = 0,007560 \text{ г/мл}$. Визначте вміст (%) KBr у зразку.
Відповідь: 42,2 %.
191. Наважка технічного KI масою 0,3876 г розчинена у воді. На титрування цього розчину витрачається 25,00 мл розчину AgNO_3 , що має $T(\text{AgNO}_3/\text{I}_2) = 0,0054386 \text{ г/мл}$. Визначте вміст KI (%) у зразку.
Відповідь: 45,85 %.

192. Наважку срібного сплаву масою 1,2540 г розчинили в нітратній кислоті, одержаний розчин розбавили в мірній колбі на 100 мл. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 мл витрачається 22,70 мл 0,05 н. розчину калій тіоціанату. Визначте вміст (%) срібла в сплаві.
Відповідь: 61,55 %.
193. Наважку срібного сплаву масою 0,4860 г розчинили в розчині HNO_3 , який розбавили в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти 10,00 мл витрачається 12,40 мл 0,02 М розчину NH_4SCN . Обчисліть масову частку срібла в сплаві.
Відповідь: 86,75 %.
194. Наважку срібного сплаву масою 1,8654 г розчинили в нітратній кислоті та розчин розбавили водою в мірній колбі до 100 мл. На титрування аліквоти цього розчину в 10,00 мл витрачається 12,50 мл 0,05 н. розчину KSCN . Обчисліть вміст (%) срібла в сплаві.
Відповідь: 57,0 %.
195. Для визначення домішок хлоридів наважка кальцинованої соди масою 3,267 г розчинена у воді, розчин нейтралізований нітратною кислотою і його об'єм доведений до 250 мл. До 20,00 мл одержаного розчину додали 50,00 мл 0,01 М розчину AgNO_3 ($K = 0,985$). На титрування надлишку AgNO_3 витрачається 21,50 мл розчину амоній роданіду ($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3) = 0,001952$ г/мл). Визначте вміст (%) хлоридів (у перерахунку на NaCl).
Відповідь: 5,5 %.
196. Наважка суміші KCl і KNO_3 масою 0,8850 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. На титрування 25,00 мл розчину витрачається 17,50 мл розчину AgNO_3 ($T(\text{AgNO}_3/\text{KCl}) = 0,003445$ г/мл). Обчисліть масову частку KCl у суміші.
Відповідь: 68,1 %.
197. Наважка суміші NaCl і NaNO_3 масою 1,5080 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. На титрування 15,00 мл розчину витрачається 12,20 мл розчину AgNO_3 , ($T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl}) = 0,004435$ г/мл). Обчисліть масову частку NaCl у суміші.
Відповідь: 59,8 %.

198. Обчисліть молярну концентрацію AgNO_3 і NH_4SCN , якщо за результатами аналізу відомо, що на титрування 20,00 мл розчину AgNO_3 витрачається 21,00 мл розчину NH_4SCN . На титрування надлишку йонів Ag^+ у розчині, що утворився розчиненням 0,1172 г NaCl у 30,00 мл розчину AgNO_3 , витрачається 3,20 мл NH_4SCN .

Відповідь: AgNO_3 – 0,074 М; NH_4SCN – 0,07 М.

199. До наважки NaCl масою 0,1205 г додали 30 мл розчину AgNO_3 і на титрування надлишку йонів Ag^+ витратили 3,25 мл розчину NH_4SCN . Обчисліть молярну концентрацію AgNO_3 і NH_4SCN , якщо відомо, що на титрування 20,00 мл розчину AgNO_3 витрачається 21,00 мл розчину NH_4SCN .

Відповідь: AgNO_3 – 0,077 М; NH_4SCN – 0,073 М.

2.2.4. Комплексометричне титрування

У комплексометричному титруванні використовують реакції комплексоутворення, серед яких особливо практичне значення мають реакції з комплексонами. Титриметричний аналіз в цьому разі називається **комплексометрією**. Комплексони – це поліамінокислоти, що утворюють з йонами металів стійкі комплексні сполуки. Найбільш важливими в аналітичній практиці є такі комплексони, як етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА), яка має хімічну формулу

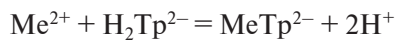


та її добре розчинна натрієва сіль – трилон Б.

Трилон Б дисоціює у водному розчині за схемою



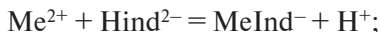
Аніон H_2Tr^{2-} утворює з катіонами металів комплексні сполуки:



Реакція комплексоутворення незалежно від заряду металу-іону завжди відбувається в еквімолярному співвідношенні 1 : 1.

Точку еквівалентності в комплексометрії визначають за допомогою металоіндикаторів, які утворюють з катіонами металів за-

барвлені комплексні сполуки, але менш стійкі порівняно з комплексонами. Під час титрування відбуваються процеси, які можна зобразити схемами:



У зв'язку з тим що металоіндикатор та його комплексна сполука з металом забарвлює розчин у різний колір, у точці еквівалентності відбувається зміна забарвлення.

Комплексонометричне титрування застосовується для визначення катіонів металів Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та ін. Прикладом практичного застосування комплексонометрії є визначення загальної твердості води, що зумовлена вмістом солей Кальцію та Магнію.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. На титрування 100 мл води витрачено 8,40 мл 0,05 н. розчину трилону Б. Визначити загальну твердість води (T_3).

Розв'язання

Твердість води визначаємо як концентрацію йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} за результатами комплексонометричного титрування

$$T_3 = C_E \cdot V(\text{TpБ}) / V(\text{H}_2\text{O}),$$

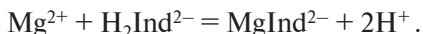
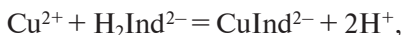
$$T_3 = (0,05 \cdot 8,4 / 100) \cdot 1000 = 4,2 \text{ (ммоль/л)}.$$

$$\text{Відповідь: } T_3 = 4,2 \text{ ммоль/л}.$$

Приклад 2. До розчину CuCl_2 ($V = 20$ мл) додали дистильовану воду, амоніачний буферний розчин та 20,00 мл 0,05 М розчину трилону Б. На титрування надлишку трилону Б витрачено 8,50 мл 0,05 М розчину MgCl_2 . Обчисліть концентрацію (г/мл) CuCl_2 у вихідному розчині.

Розв'язання

Під час титрування відбуваються реакції за схемами:



Кількість речовини трилону Б дорівнює сумарній кількості речовин купрум(2+) і магній(2+)-іонів:

$$n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}).$$

Звідси

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) - n(\text{Mg}^{2+}).$$

Обчислюємо кількість речовини трилон Б і магній(2+)-іонів, ураховуючи концентрацію і об'єм розчинів:

$$n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) = C \cdot V \cdot 10^{-3} = 0,05 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = C \cdot V \cdot 10^{-3} = 0,05 \cdot 8,50 \cdot 10^{-3} = 0,425 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Обчислюємо кількість речовини купрум(2+)-іонів:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} - 0,425 \cdot 10^{-3} = 0,575 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

За рівнянням дисоціації $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{CuCl}_2).$$

Концентрація солі дорівнюватиме:

$$C(\text{CuCl}_2) = n \cdot M / V = 0,575 \cdot 10^{-3} \cdot 135 / 20 = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ (г/мл)}.$$

$$\text{Відповідь: } C(\text{CuCl}_2) = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}.$$

Задачі для самостійного розв'язування

200. Обчисліть наважку комплексону III, необхідну для приготування 500 мл розчину, $C_M = 0,05$ моль/л.

Відповідь: 8,4050 г.

201. Обчисліть наважку комплексону III, необхідну для приготування 1000 мл 0,1 М розчину.

Відповідь: 33,62 г.

202. Яку наважку ЕДТА слід взяти для приготування 1 л 0,05 М розчину?

Відповідь: 16,81 г.

203. Яка маса Трилону Б міститься у 250 мл 0,05 н. розчину?

Відповідь: 2,1013 г.

204. Яка маса трилону Б міститься у 100 мл 0,1 М розчину?

Відповідь: 3,3620 г.

205. Яку концентрацію C_E трилону Б повинен мати робочий розчин для визначення йонів Ca^{2+} з орієнтовною концентрацією — 1 г/л?
Відповідь: 0,05 моль/л.
206. На титрування 100 мл води витрачається 8,40 мл 0,02 М розчину трилону Б. Визначте загальну твердість води.
Відповідь: 3,36 ммоль/л.
207. На титрування 100 мл води витрачається 6,50 мл 0,05 н. розчину трилону Б. Визначте загальну твердість води.
Відповідь: 3,25 ммоль/л.
208. На титрування 100 мл води витрачається 8,50 мл робочого розчину трилону Б ($T = 0,008468$ г/мл). Обчисліть концентрацію (г/л) Ca^{2+} .
Відповідь: 0,0856 г/л.
209. Визначте загальну твердість води, якщо на титрування 50 мл води витрачається 5,80 мл розчину Трилону Б, $T = 0,008649$ г/мл.
Відповідь: 5,97 ммоль/л.
210. Обчисліть загальну та карбонатну твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачається 3,80 мл 0,1 н. розчину HCl і на титрування такого самого об'єму води витрачається 8,20 мл 0,05 н. розчину Трилону Б.
Відповідь: $T_z - 4,1$ ммоль/л; $T_k - 3,8$ ммоль/л.
211. Обчисліть загальну та карбонатну твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачається 4,60 мл розчину HCl , $T(\text{HCl}) = 0,004100$ г/мл, а на титрування такого самого об'єму води витрачається 5,22 мл 0,1 М розчину трилону Б.
Відповідь: $T_z - 10,4$ ммоль/л; $T_k - 5,2$ ммоль/л.
212. Наважка магній сульфату масою 1,2124 г розчинена в мірній колбі ємкістю 250 мл. На титрування 15,00 мл цього розчину витрачається 12,40 мл розчину трилону Б. Обчисліть титр та молярну концентрацію трилону Б.
Відповідь: 0,01681 г/мл; 0,05 М.
213. Наважка кальцій хлориду масою 1,4820 г розчинена в мірній колбі ємкістю 250 мл. На титрування 20,00 мл цього розчину витрачається 15,40 мл розчину трилону Б. Обчисліть титр та молярну концентрацію трилону Б.
Відповідь: 0,023534 г/мл; 0,07 М.

214. На титрування 20,00 мл розчину нікол(II) хлориду витрачається 21,22 мл 0,02 М розчину ЕДТА. Визначте концентрацію (г/л) солі у розчині.
Відповідь: 2,76 г/л.
215. Обчисліть масу нікол(II) хлориду в розчині, на титрування якого витрачається 20,50 мл 0,05 М розчину трилону Б.
Відповідь: 0,1333 г.
216. Обчисліть масу цинк хлориду, що міститься у розчині об'ємом 200 мл, якщо на титрування аліквоти цього розчину об'ємом 15,00 мл витрачається 10,40 мл 0,05 н. розчину трилону Б.
Відповідь: 0,4715 г.
217. Визначте масову частку Al_2O_3 в алюмосилікаті за результатами аналізу: наважка зразка масою 1,0474 г переведена в розчин об'ємом 100 мл. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 мл витрачається 22,20 мл 0,1 М розчину трилону Б.
Відповідь: 43,24 %.
218. Наважку зразка алюмосилікату масою 1,1140 г перевели в розчин і додали 25,00 мл 0,2 М розчину трилону Б. На титрування надлишку трилону Б витратили 10,20 мл 0,1 М розчину ZnSO_4 . Обчисліть масову частку Al_2O_3 в алюмосилікаті.
Відповідь: 18,22 %.
219. Визначте масову частку алюмінію в силуміновому сплаві за результатами аналізу: наважка сплаву масою 1,2080 г переведена в розчин об'ємом 250 мл. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 мл витрачається 18,50 мл 0,1 М розчину трилону Б.
Відповідь: 20,67 %.
220. Для визначення йонів Феруму(II) у стічних водах зразок води об'ємом 200 мл оброблений окисником в амоніачному середовищі. Осад, що утворився, повністю розчинений у хлоридній кислоті. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 мл витрачається 8,20 мл 0,01 н. розчину трилону Б. Визначте вміст йонів феруму (мг/л) у стічних водах.
Відповідь: 61 мг/л.

220. До розчину NiCl_2 об'ємом 20 мл додали дистильовану воду, амоніачний буферний розчин та 20,00 мл 0,01 М розчину ЕДТА. Надлишок ЕДТА відтитрований 0,01 М розчином MgCl_2 об'ємом 10,80 мл. Обчисліть концентрацію (г/л) NiCl_2 у вихідному розчині.
Відповідь: 0,60 г/л.
221. До розчину, який містить піридин, об'ємом 10,00 мл додали спиртовий розчин CdCl_2 . Осад, що утворився, повністю розчинили і відтитрували у присутності індикатора еріохрому чорного Т в амоніачному середовищі 0,01 М розчином трилону Б об'ємом 15,20 мл. Визначте концентрацію (г/л) піридину у вихідному розчині.
Відповідь: 2,4 г/л.
222. Наважка проби вапняку масою 1,02050 г розчинена в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти 20,00 мл витрачається 19,25 мл 0,05 М трилону Б. Обчисліть вміст (%) CaCO_3 у вапняку.
Відповідь: 47,16 %.
223. Наважка проби мінералу масою 0,5250 г переведена в розчин об'ємом 100 мл. На титрування аліквоти 20,00 мл у присутності індикатора хромогену чорного витрачається 20,10 мл 0,05 М розчину трилону Б. До іншої аліквоти досліджуваного розчину 20,00 мл додали розчин натрій гідроксиду для осадження йонів Mg^{2+} , а також 20,00 мл розчину 0,05 М трилону Б. На титрування надлишку трилону Б у присутності індикатора мурексиду витратили 12,10 мл 0,05 М розчину кальцій хлориду. Обчисліть масову частку CaCO_3 і MgCO_3 у мінералі.
Відповідь: CaCO_3 — 37,62 %; MgCO_3 — 48,80 %.

Контрольні запитання

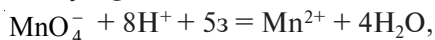
1. Які вимоги висувають до реакцій, що застосовують у методі комплексометричного титрування?
2. Які способи виявлення кінцевої точки титрування в комплексометрії? У чому полягають особливості індикації кінця титрування?
3. Які індикатори використовують у комплексометрії?
4. Що таке металоіндикатори? Завдяки яким властивостям їх використовують у комплексометрії?

5. Що таке комплекси? Які комплекси використовують у комплексометричному титруванні?
6. Який метод комплексометричного титрування має назву комплексонометрії?
7. Які речовини можна використовувати для стандартизації комплексонометричного титрування — ЕДТА?
8. Яке значення має в комплексонометрії реакція середовища?
9. Наведіть позитивні оцінки комплексонометрії?
10. Запишіть рівняння комплексоутворення взаємодії йонів магнію з трилоном Б?
11. Чому комплексонометричне визначення йонів Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} виконують у середовищі амоніачного буферного розчину?
12. Чому комплексонометричне визначення йонів Fe^{3+} , Al^{3+} виконують у кислому середовищі?
13. Як виконують комплексонометричне визначення йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} в умовах їх спільної присутності?
14. Як залежить величина стрибка титрування від константи нестійкості і концентрації комплексної сполуки?
15. Завдяки чому комплексонометрія має широкі застосування для визначення металів у водних розчинах?

5.5. Окисно-відновне титрування

У методах окисно-відновного титрування використовують окисно-відновні реакції, які відповідають вимогам титриметричного аналізу. Назва методів окисно-відновного титрування походить від назви речовини, яка утворює робочий розчин: перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія тощо.

У перманганатометрії використовуються реакції за участі KMnO_4 у кислому середовищі:



$$\varphi^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}; M_E(\text{KMnO}_4) = M / 5 = 31,6 \text{ г / моль}.$$

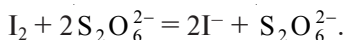
Перманганатометричний метод аналізу використовують для визначення відновників (прямим титруванням) і окисників (зворотним титруванням). Титрування виконують без індикатора.

Метод йодометрії заснований на реакції:



Йодометричне титрування використовують для визначення відновників ($\varphi^\circ < 0,54 \text{ В}$) і окисників ($\varphi^\circ > 0,54 \text{ В}$).

Визначення відновників за цим методом здійснюють як прямим так і зворотним титруванням, використовуючи робочий розчин натрій тіосульфату:



Хроматометричне визначення ґрунтується на напівреакції:



$$\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В};$$

$$M_E(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M / 6 = 49 \text{ г / моль}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Яка наважка KMnO_4 необхідна для приготування 500 мл 0,05 н. робочого розчину. Обчисліть $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$.

Розв'язання

Обчислюємо наважку за визначеною концентрацією:

$$C_E = n_e / V; n_e = C_E \cdot V = 0,05 \cdot 0,5 = 0,025 \text{ (моль)};$$

$$m(\text{KMnO}_4) = n_e \cdot M_E = 0,025 \cdot 31,61 = 0,7903 \text{ (г)}.$$

Обчислюємо $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$:

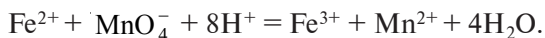
$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = C_E(\text{KMnO}_4) \cdot M_E(\text{Fe}^{2+}) / 1000 = 0,05 \cdot 55,85 / 1000 = 0,002793 \text{ (г / мл)}.$$

$$\text{Відповідь: } m(\text{KMnO}_4) = 0,7903 \text{ г, } T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,002793 \text{ г / мл}.$$

Приклад 2. Наважка залізної руди масою 0,8624 г переведена в розчин у мірній колбі ємкістю 100 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл цього розчину, який містить Fe^{2+} , витрачається 16,20 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Обчисліть масову частку сполук Феруму в руді, у перерахунку на ферум(II).

Розв'язання

Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція:



Обчислюємо $T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}^{2+})$:

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}^{2+}) = C_E(\text{KMnO}_4) \cdot M_E(\text{Fe}^{2+}) / 1000 = 0,05 \cdot 55,85 / 1000 = 0,002793 \text{ (г/мл)}.$$

За результатами титрування обчислюємо $m(\text{Fe}^{2+})$ і масову частку в руді:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot V_K / V_a = \\ = 0,002793 \cdot 16,20 \cdot 100 / 25 = 0,1810 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{Fe}^{2+}) = (0,1810 / 0,8624) \cdot 100 \% = 20,99 \%$$

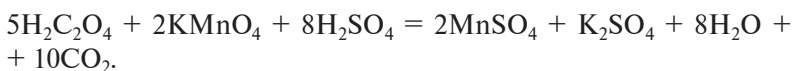
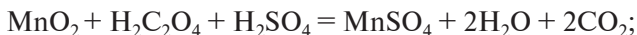
Відповідь: $\omega(\text{Fe}^{2+}) = 20,99 \%$.

Приклад 3. Зразок піролюзиту масою 0,1530 г розчинений у 30 мл 0,1 н. розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у сульфатнокислому середовищі. На титрування надлишку щавлевої кислоти витрачено 5,30 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначте масову частку MnO_2 у піролюзиті.

Розв'язання

В а р і а н т 1

Під час хімічного аналізу відбуваються хімічні реакції:



Визначаємо об'єм розчину надлишкової щавлевої кислоти:

$$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V(\text{KMnO}_4) \cdot C_E(\text{KMnO}_4) / C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5,30 \cdot 0,05}{0,1} = \\ = 2,65 \text{ (мл)}.$$

Обчислюємо кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, що взаємодіє з MnO_2 :

$$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 30,00 - 2,65 = 27,35 \text{ (мл)},$$

$$n_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_E \cdot V = 0,1 \cdot 27,35 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Відповідно до закону еквівалентів

$$n_e(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_e(\text{MnO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Визначаємо масу і масову частку MnO_2 у піролюзиті:

$$M_E(\text{MnO}_2) = 1/2 M = 43,47 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{MnO}_2) = n_e(\text{MnO}_2) \cdot M_E(\text{MnO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 43,47 = 0,1177 \text{ (г)},$$
$$\omega(\text{MnO}_2) = (0,1177 / 0,1530) \cdot 100 \% = 76,93 \%.$$

В а р і а н т 2

Визначення виконуємо методом зворотного титрування, за результатами якого обчислюють масу речовини за співвідношенням:

$$m(\text{MnO}_2) = [C_E(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - V(\text{KMnO}_4) \cdot C_E(\text{KMnO}_4)] \cdot M_E(\text{MnO}_2) = [0,1 \cdot 30 \cdot 10^{-3} - 0,05 \cdot 5,30 \cdot 10^{-3}] = 0,1177 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{MnO}_2) = (0,1177 / 0,1530) \cdot 100 \% = 76,93 \%.$$

Відповідь: $\omega(\text{MnO}_2) = 76,93 \%$.

Задачі для самостійного розв'язування

224. Яку наважку KMnO_4 необхідно взяти для приготування 1000 мл 0,05 н. робочого розчину для титрування Fe^{2+} . Обчисліть $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$.

Відповідь: 1,5805 г; 0,002793 г/мл.

225. Розрахуйте наважку щавлевої кислоти, необхідну для приготування 250 мл 0,05 н. розчину, що використовується для встановлення титру калій перманганату.

Відповідь: 0,7879 г.

226. Обчисліть наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 100 мл 0,1 н. розчину, що використовується для встановлення титру калій перманганату.

Відповідь: 0,6303 г.

227. Який об'єм води необхідно додати до 200 мл 0,1 н. розчину калій перманганату з тим, щоб $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,001380 \text{ г/мл}$?

Відповідь: 600 мл.

228. Обчисліть наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необхідну для приготування 500 мл 0,02 н. розчину. Обчисліть титр натрій тіосульфату за йодом.

Відповідь: 2,4819 г.

229. Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалента KMnO_4 , якщо на титрування аліквоти розчину щавлевої кислоти об'є-

мом 20,00 мл з концентрацією 0,05 н. витрачається 10,20 мл розчину калій перманганату.

Відповідь: 0,003098 г/мл; 0,1 н.

230. Визначте молярну концентрацію KMnO_4 , якщо 20 мл його розчину окиснюють таку кількість щавлевої кислоти, яка може бути нейтралізована 15,50 мл 0,1 н. розчину NaOH .

Відповідь: 0,0155 М.

231. Яку наважку щавлевої кислоти необхідно взяти для приготування 100 мл розчину, який використовується для встановлення титру KMnO_4 , орієнтовна концентрація якого 0,05 н.?

Відповідь: 0,3152 г.

232. Визначте вміст ферум(II) оксиду (%) у залізній руді, якщо наважка руди масою 2,5722 г переведена в розчин і на титрування всього розчину витрачається 20,80 мл 0,1 н. розчину калій перманганату.

Відповідь: 5,82 %.

233. Наважка залізної руди масою 1,1520 г переведена в розчин об'ємом 200 мл. На титрування 20,00 мл цього розчину витрачається 18,40 мл розчину KMnO_4 ($T = 0,002850$ г/мл). Визначте вміст феруму(II) (%) у залізній руді.

Відповідь: 80,28 %.

234. Наважка сплаву масою 0,2540 г розчинена в сульфатній кислоті. На титрування одержаного розчину витрачається 25,40 мл 0,1 н. розчину KMnO_4 . Визначте вміст (%) заліза в сплаві.

Відповідь: 55,85 %.

235. Наважка залізного купоросу масою 5,7040 г розчинена у 250 мл води. На титрування 15,00 мл цього розчину витрачається 12,30 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначте масову частку FeSO_4 у зразку.

Відповідь: 27,31 %.

236. Наважка солі Мора масою 1,5740 г розчинена у 100 мл води. На титрування 10,00 мл одержаного розчину в середовищі сульфатної кислоти витрачається 15,50 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначте концентрацію (г/мл) Fe^{2+} у розчині.

Відповідь: $4,3 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

237. Наважка залізного купоросу масою 2,5024 г розчинена у 100 г води. На титрування 15,00 мл цього розчину витрачається 14,50 мл розчину KMnO_4 ($T = 0,003200$ г/мл). Визначте вміст FeSO_4 (%) у зразку.
Відповідь: 58,72 %.
238. Наважка сплаву масою 0,3264 г, що містить 97 % заліза, розчинена в 50 мл сульфатної кислоти. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 20,00 мл витрачається 16,20 мл розчину KMnO_4 . Визначте C_E концентрацію титранту.
Відповідь: 0,14 н.
239. Наважка піролюзиту масою 0,5020 г розчинена в 100 мл розчину щавлевої кислоти, який містить 0,6980 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Надлишкова кількість щавлевої кислоти відтитрована 20,00 мл розчину KMnO_4 , $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,008544$ г/мл. Визначте вміст MnO_2 в піролюзиті.
Відповідь: 72,42 %.
240. Наважку проби 0,2054 г, яка складається тільки із Fe і FeO, розчинили в сульфатній кислоті. На титрування одержаного розчину витрачається 35,50 мл 0,1 н. розчину KMnO_4 . Визначте масову частку Fe і FeO у пробі.
Відповідь: Fe — 85,5 %, FeO — 14,5 %.
241. Наважка пергідролу масою 2,50 г розчинена в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачається 20,50 мл 0,1 н. KMnO_4 . Обчисліть масову частку H_2O_2 в пергідролі.
Відповідь: 13,94 %.
242. До розчину калій хлорату додали 50 мл 0,1 М розчину ферум (II) сульфату надлишок якого відтитрували 20,00 мл 0,09 н. KMnO_4 . Обчисліть масу KClO_3 у вихідному розчині.
Відповідь: 0,0653 г.
243. На титрування 15,00 мл 0,1 н. розчину калій дихромату витрачається 12,40 мл розчину калій тіосульфату. Визначте молярну концентрацію і титр калій тіосульфату.
Відповідь: 0,015 М; 0,00285 г/мл.

244. Наважка ферум(III) оксиду масою 0,1100 г з домішками переведена в розчин з подальшим відновленням Fe^{3+} до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачається 12,60 мл 0,1 н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Визначте вміст (%) ферум(III) оксиду.
Відповідь: 91,64 %.
245. Наважка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,1500 г розчинена в хлоридній кислоті. До одержаного розчину додали надлишкову кількість KI, а йод, що виділився, відтитрували 21,60 мл розчину натрій тіосульфату. Обчисліть молярну концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Відповідь: 0,14 М.
246. Наважка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,7850 г розчинена в мірній колбі місткістю 250 мл. До 10,00 мл цього розчину додали надлишкову кількість KI в кислому середовищі. Йод, що утворився, відтитрували 15,70 мл натрій тіосульфату. Обчисліть молярну концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Відповідь: 0,04 М.
247. Наважка натрій сульфід масою 1,7520 г розчинена в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 20,00 мл цього розчину витрачається 14,60 мл 0,05 н. розчину йоду. Визначте вміст (%) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у зразку.
Відповідь: 62,50 %.
248. До 25,00 мл розчину сульфідної кислоти додали 50,00 мл 0,02 н. розчину йоду, надлишок якого відтитрували 11,00 мл 0,02 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначте молярну концентрацію H_2S у вихідному розчині.
Відповідь: 0,016 моль/л.
249. Наважка мідного купоросу масою 1,4100 г розчинена у мірній колбі місткістю 250 мл. До 20,00 мл цього розчину додали надлишкову кількість калій йодиду, а йод, що утворився, відтитрували 24,20 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $T = 0,002840$ г/мл. Визначте вміст (%) CuSO_4 у зразку.
Відповідь: 61,7 %.
250. Який об'єм хлорної води, що містить близько 2 % Cl_2 за масою, необхідно взяти з тим, щоб на її йодометричне титрування витрачалось 20,00 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $T = 0,002240$ г/мл?
Відповідь: 4 мл.

251. Наважка речовини масою 1,0646 г, що містить кальцій, переведена в розчин, до якого додали 25,00 мл розчину щавлевої кислоти. Осад, що утворився, відокремили, а фільтрат перевели в мірну колбу місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачається 5,40 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Для визначення концентрації щавлевої кислоти її аліквота 10,00 мл відтитрована 40,50 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначте вміст (%) CaO у зразку.
Відповідь: 6,21 %.
253. Під час аналізу наважка порошкоподібного чавуну масою 1,2850 г повністю спалена, а утворена газувата речовина повністю розчинена у воді. На титрування одержаного розчину витрачається 6,20 мл розчину йоду, $T = 0,005400$ г/мл. Визначте вміст (%) сірки в чавуні.
Відповідь: 0,34 %.

Контрольні запитання

1. Яким вимогам повинні відповідати окисно-відновні реакції в титриметричному аналізі?
2. Які індикатори застосовують у методах окисно-відновного титрування?
3. За яких умов застосування перманганатометрії є оптимальним?
4. Які речовини і чому можуть бути визначені методом перманганатометрії? Наведіть приклади.
5. Які стандарти використовують для встановлення концентрації (титру) калій перманганату?
6. У яких умовах слід здійснювати перманганатометричне визначення гідроген пероксиду?
7. Які переваги має перманганатометрія над дихроматометрією?
8. Наведіть умови хроматометричного визначення феруму(II). Запишіть рівняння реакції.
9. Запишіть рівняння реакції визначення натрій сульфіді методом дихроматометрії.
10. Чому перманганатометричне визначення оксалат-іонів передбачає нагрівання розчину?
11. Які переваги має йодометричне титрування?
12. Які прийоми титрування використовують у йодометрії?
13. Як готують розчин йоду у титриметрії? Як встановити концентрацію йоду?

14. Які індикатори використовують у йодометрії?
15. Наведіть особливості використання крохмалю як індикатора.
16. Які реакції можуть відбуватися під час зберігання натрій тіосульфату?
17. У якому середовищі здійснюють реакцію йоду з тіосульфатом і чому?
18. За яких умов слід виконувати йодометричне визначення гідроген пероксиду?
19. Запропонуйте речовини, які можуть бути визначені методом йодометрії.

2.3. Фізико-хімічні методи аналізу

У фізико-хімічних методах аналізу використовують залежність фізичних властивостей речовини від її природи та концентрації.

Обчислення за результатами вимірювань фізико-хімічними методами здійснюються з використанням функціональних залежностей, які становлять теоретичну основу методів аналізу.

2.3.1. Електрохімічні методи аналізу

В електрохімічних методах аналізу використовують залежність електричних параметрів (сила струму, напруга, рівноважні електродні потенціали, електропровідність) від природи та концентрації речовини в досліджуваній електропровідній системі. У сучасному аналізі широке використання отримали такі електрохімічні методи — кондуктометрія, потенціометрія, вольтамперометрія.

Теоретичну основу електрохімічних методів становить функціональна залежність електричного параметру від концентрації (активності) йонів у розчині або розплаві електролітів. Необхідним і основним елементом електрохімічних вимірювань є електрохімічна комірка — система, що складається з двох електродів, занурених у розчин електроліту. Один з електродів — індикаторний або робочий, другий — електрод порівняння. Також може бути третій електрод — допоміжний. Аналітичне вимірювання за допомогою електрохімічних методів ґрунтується на використанні залежності електричних параметрів від концентрації і природи речовини, яка бере участь в електродній реакції чи електрохімічному процесі перенесення зарядів між електродами. Електричні параметри (сила струму, напру-

га, потенціал електроду), якщо вони можуть бути виміряні з достатньою точністю, будуть аналітичними сигналами. Електрохімічні методи аналізу застосовують як для прямих вимірювань, які засновані на функціональній залежності «аналітичний сигнал — склад речовини», так і для визначення точки еквівалентності реакцій інструментального титрування.

Аналітичним сигналом у кондуктометрії є електропровідність (електричний опір) електролітів у розчинах або розплавах. Кондуктометрія ґрунтується на залежності електропровідності водних і неводних розчинів електролітів від їх концентрації. Одиницею електропровідності є електрична провідність речовини, яка має опір 1 Ом. Одиниця електропровідності (L) має назву **сіменс** (См).

$$L = 1 / R, 1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}.$$

Електропровідність розчинів електролітів показують в одиницях питомої (χ) або молярної (λ) електропровідності:

$$L = \chi \cdot S / l, \chi = 1 / \rho, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \text{ або } \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / c, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молярна електропровідність розчину електроліту збільшується внаслідок розбавлення розчину і досягає певного максимуму за нескінченного розведення (λ_{∞}). Величина λ_{∞} залежить від природи електроліту, температури і дорівнює сумі молярних електропровідностей катіонів і аніонів:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}.$$

Залежність молярної електропровідності використовують у кондуктометричному титруванні.

Потенціометричні методи аналізу засновані на вимірюванні електрорушійної сили E електрохімічної (потенціометричної) комірки:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2,$$

де φ_1, φ_2 — потенціали електродів.

Потенціал електроду залежить від концентрації (активності) речовини, яка бере участь в окисно-відновному процесі, що відбувається в досліджуваному розчині. В ідеальному випадку така залежність має вигляд рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

де a_{Ox} , a_{Red} — активність речовини в окисненій і відновленій формі.

У найпростішому випадку потенціометрична комірка це гальванічний елемент, який складається із двох електродів, які занурені в один і той самий досліджуваний розчин або в два різні за складом розчини.

Електрод, потенціал якого залежить від активності досліджуваної речовини (йону), називається **індикаторним**. Інший електрод, відносно якого вимірюють потенціал індикаторного електроду і потенціал якого не залежить від активності досліджуваного йону, називається **електродом порівняння**.

Потенціометричний аналіз виконують методом прямої потенціометрії (йонOMETрії) та методом потенціометричного титрування. У йонOMETрії безпосередньо визначають активність (концентрацію) йонів у розчині. Для цього за стандартними розчинами будують градувальний графік або градуують (калібрують) індикаторний електрод, який є селективним відносно досліджуваного йону.

У потенціометричному титруванні здійснюється індикація точки еквівалентності хімічної реакції, поблизу точки еквівалентності відбувається стрибок потенціалу індикаторного електроду, який графічно реєструється. Для виконання потенціометричного титрування використовують хімічні реакції кислотно-основної взаємодії, окисно-відновні, реакції комплексоутворення та осадження.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. За результатами кондуктометричного аналізу встановлена залежність питомої електропровідності розчину від концентрації:

$C_M(\text{KOH}) \cdot 10^{-1}$, моль/л: 1,0; 2,7; 4,1; 5,0; 6,4; 7,3;

χ , Ом⁻¹ · см⁻¹: 1,9; 3,2; 4,4; 5,2; 6,8; 7,5;

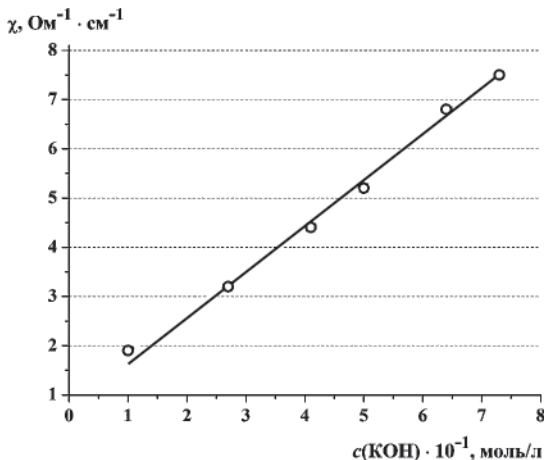
Визначте концентрацію KOH у досліджуваному розчині, електропровідність якого дорівнює 5,6 Ом⁻¹. Константа електрохімічної комірки l/S становить 0,5 см⁻¹.

Розв'язання

За величиною електропровідності обчислюємо питому електропровідність досліджуваного розчину:

$$L = \chi \cdot (S/l), \chi = L \cdot (l/S) = 5,6 \cdot 0,5 = 2,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Будуємо графічну залежність у координатах $\chi - C$:



За графіком визначаємо, що значенню $\chi = 2,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ відповідає $C_M(\text{KOH}) = 2,2 \text{ моль/л}$.

Відповідь: $C_M(\text{KOH}) = 2,2 \text{ моль/л}$.

Приклад 2. Обчисліть титр ацетатної кислоти за результатами кондуктометричного титрування. Об'єм розчину кислоти — 100 мл, титрант — 0,5 М розчин натрій гідроксиду.

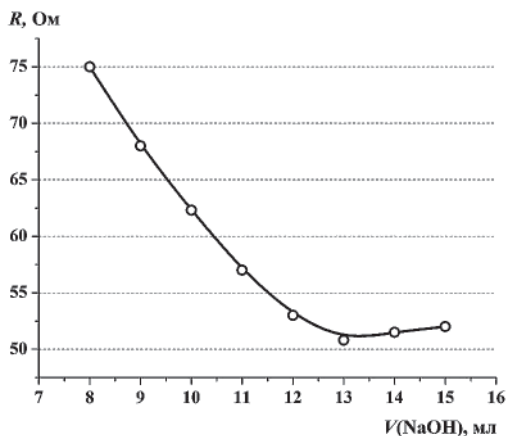
$V(\text{NaOH})$, мл: 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0.

R , Ом: 75,0; 68,0; 62,3; 57,0; 53,0; 50,8; 51,5; 52,0.

Розв'язання

Будуємо графік залежності $R = f(V_T)$.

За графіком знаходимо точку еквівалентності (т.е.) реакції титрування, об'єм титранту в т.е. — $V(\text{NaOH}) = 12,2 \text{ мл}$.



Обчислюємо молярну концентрацію і титр ацетатної кислоти:

$$C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \cdot 12,2 / 100 = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6,1 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / 1000 = 0,003660 \text{ (г/мл)}.$$

$$\text{Відповідь: } T(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,003660 \text{ г/мл.}$$

Приклад 3. Визначте вміст (%) NaCl у зразку харчового продукту за результатами прямої потенціометрії. Потенціал натрій-селективного електроду відносно хлоридсрібного електроду у водній витяжці зразка становить $E_x = 85$ мВ. Об'єм водної витяжки наважки масою 5,10 г — 100 мл. Для побудови калібрувального графіку проведені вимірювання потенціалу натрій селективного електроду за тих же умов у стандартних розчинах:

$$C_M(\text{Na}^+), \text{моль/л: } 1,0 \cdot 10^{-1}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 1,0 \cdot 10^{-3}; 1,0 \cdot 10^{-4}.$$

$$E, \text{мВ: } 54; 95; 165; 222.$$

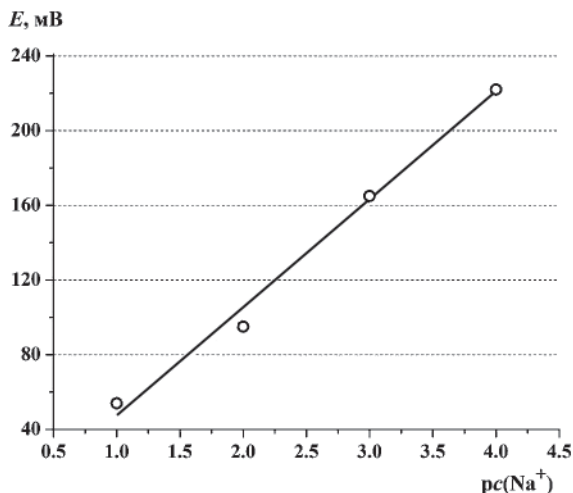
Розв'язання

Будуємо калібрувальний графік у координатах $E - \text{pc}(\text{Na}^+)$:

$$C_M(\text{Na}^+), \text{моль/л: } 1,0 \cdot 10^{-1}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 1,0 \cdot 10^{-3}; 1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{p} C_M(\text{Na}^+): 1; 2; 3; 4;$$

$$E, \text{мВ: } 54; 95; 165; 222.$$



За калібрувальним графіком знаходимо, що виміряному значенню $E_x = 85$ мВ відповідає $\text{pc}(\text{Na}^+) = 1,6$; $C_M(\text{Na}^+) = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

За концентрацією натрій-іону обчислюємо масу натрій хлориду та його вміст у зразку:

$$m(\text{NaCl}) = C_M \cdot V \cdot M(\text{NaCl}) / 1000 = 0,1460 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 1,4600 \cdot 100 \% / 5,1 = 2,86 \%.$$

Відповідь: $\omega(\text{NaCl}) = 2,86 \%$.

Задачі для самостійного розв'язування

254. За результатами кондуктометричного аналізу розчину ацетатної кислоти встановлена залежність питомої електропровідності від концентрації кислоти:

c , моль/л	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
χ , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	2,5	8,0	12,0	18,0	27,5

Визначте титр ацетатної кислоти в розчині, питома електропровідність якого дорівнює $10,5 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Відповідь: $0,0048 \text{ г/мл}$.

255. Методом кондуктометрії встановлена залежність питомої електропровідності від концентрації ацетатної кислоти:

ω (CH_3COOH), %	2	10	20	30	40
χ , $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	3,5	1,46	0,30	0,64	0,47

Обчисліть титр кислоти в розчині з питомою електропровідністю $0,85 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Відповідь: 0,1632 г/мл.

256. Визначте вміст щавлевої кислоти в розчині (мг/л), якщо в результаті кондуктометричного титрування 15,00 мл цього розчину 0,01 М розчином натрій гідроксиду одержані такі результати:

(KOH), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$R \cdot 10^3$, Ом	3,50	2,70	1,82	1,71	1,64	1,61	1,60	1,59	1,57

Відповідь: 60 мг/л.

257. Обчисліть концентрацію ацетатної кислоти (моль/л) за результатами кондуктометричного титрування 10,00 мл розчину кислоти 0,1 н. розчином калій гідроксиду:

$V(\text{KOH})$, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$R \cdot 10^3$, Ом	9,50	1,70	0,82	0,71	0,64	0,61	0,60	0,59	0,58

Яка маса (г) CH_3COOH міститься в 500 мл досліджуваного розчину?

Відповідь: 0,005 моль/л; 0,15 г.

258. Унаслідок кондуктометричного титрування 50,00 мл розчину суміші NaOH і NH_3 розчином HCl ($C_M = 0,01$ моль/л) одержані такі результати:

$V(\text{HCl})$, мл	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
χ , $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5,85	6,93	9,00	12,1

Побудуйте криву титрування і обчисліть концентрацію (мг/мл) NaOH і NH_3 у досліджуваному розчині.

Відповідь: NaOH — 1,4 мг/л; NH_3 — 0,68 мг/л.

259. Обчисліть потенціал срібного електроду, зануреного в насичений розчин AgI. $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$. За якої концентрації

аргентум-іонів потенціал срібного електроду дорівнюватиме нулю?

Відповідь: 0,32 В; $2,87 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

260. Обчисліть концентрацію (моль/л) Cl^- -іонів у водному розчині натрій хлориду, якщо ЕРС гальванічного елементу, складеного із хлоридсрібного та насиченого каломельного електродів, дорівнює 0,040 В.

Відповідь: 2,25 моль/л.

261. Обчисліть рН розчину за результатами потенціометрії: ЕРС гальванічного елементу, складеного зі скляного та хлоридсрібного електродів, дорівнює 0,133 В; ЕРС цього самого гальванічного елементу в розчині з рН 3,28 дорівнює 0,033 В.

Відповідь: 4,97.

262. ЕРС потенціометричної комірки зі скляним електродом у буферному розчині з рН = 4,01 дорівнює 0,209 В. Обчисліть рН досліджуваного розчину, якщо ЕРС дорівнює 0,071 В.

Відповідь: 1,68.

263. Наважка сольового зразка, маса якого 1,5340 г, переведена в розчин об'ємом 100,00 мл, а потенціал натрій селективного електроду відносно хлорид срібного електроду в одержаному розчині дорівнює 0,110 В. Вимірювання електродного потенціалу за тих самих же умов у стандартних розчинах NaNO_3 дає такі результати:

$C_M(\text{NaNO}_3)$, моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001
E , В	0,054	0,095	0,165	0,220

Побудуйте градувальний графік у координатах $E - \text{p}C_M$ та визначте масову частку NaNO_3 у дослідному зразку.

Відповідь: 4,40 %.

264. Для визначення вмісту солей калію в ґрунті приготувлена водна витяжка проби масою 10,25 г у 100 мл води. Потенціал калійселективного електроду відносно хлоридсрібного електроду в одержаному розчині дорівнює 0,125 В. Електродний потенціал індикаторного електроду, виміряний за тих самих умов у стандартних розчинах калій нітрату, має такі значення:

$C_M(\text{KNO}_3)$, моль/л	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001
E , В	0,055	0,110	0,165	0,220	0,285

Побудуйте градувальний графік у координатах $E - pC_M$ та ви-
конайте необхідні обчислення.

Відповідь: 0,20 %.

265. При потенціометричному титруванні 20,00 мл розчину молоч-
ної кислоти розчином NaOH ($C_M = 0,12$ М) одержано такі ре-
зультати:

$V(\text{NaOH})$, мл	0	1,0	2,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,5	4,0
pH	3,4	4,0	5,0	6,7	7,2	9,9	10,3	10,9	11,3

Побудуйте інтегральну і диференціальну криві титрування в ко-
ординатах pH – V , $\Delta \text{pH} / \Delta V - V$ та обчисліть титр молочної ки-
слоти.

Відповідь: 0,001674 г/мл.

266. Наважка срібного сплаву масою 0,7393 г переведена в розчин
об'ємом 100,00 мл. Унаслідок потенціометричного титрування
аліквоти 25,00 мл розчином NaCl, $C_M = 0,15$ М, одержали такі
результати:

$V(\text{NaCl})$, мл	8,00	9,00	9,50	9,90	10,00	10,10	10,25	10,50	10,75
E , В	0,690	0,670	0,652	0,634	0,594	0,518	0,440	0,401	0,383

Побудуйте інтегральну і диференціальну криві титрування в ко-
ординатах pH – V , $\Delta \text{pH} / \Delta V - V$ та обчисліть масову частку
срібла у сплаві.

Відповідь: 87,65 %.

267. Наважка мідного сплаву масою 0,7500 г переведена в розчин
об'ємом 250,00 мл. За наслідками потенціометричного титру-
вання аліквоти 20,00 мл розчином натрій тіосульфату
 $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,001664$ г/мл одержали такі результати:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	8,00	9,00	9,50	9,90	10,00	10,10	10,25	10,50	10,75
E , В	0,690	0,670	0,652	0,634	0,594	0,518	0,440	0,401	0,383

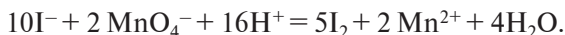
Побудуйте інтегральну і диференціальну криві титрування в координатах $pH - V$, $\Delta pH / \Delta V - V$ та обчисліть масову частку міді в сплаві.

Відповідь: 27,7 %.

268. Наважка цинкової руди масою 1,4520 г переведена у водний розчин. Через одержаний розчин протягом 15 хв пропущено електричний струм $I = 1,00$ А до повного відновлення цинку з розчину, вихід за струмом 85 %. Обчисліть вміст ZnO (%) у руді.

Відповідь: 30,61 %.

269. Визначення йодид-іону виконується за окисно-відновною реакцією



Йони MnO_4^- генеруються в анодному просторі кулометра в середовищі H_2SO_4 . Обчисліть $m(I^-)$ в розчині, якщо титрування відбувається 240 с, $I = 16$ мА.

Відповідь: 5,05 мг.

Контрольні запитання

1. Які функції в потенціометрії виконують індикаторні електроди та електроди порівняння?
2. Яку залежність встановлює рівняння Нернста?
3. У чому полягають особливості побудови градуального графіку в йоднометрії?
4. Запишіть рівняння, яке встановлює залежність величини електродного потенціалу від активності йонів.
5. У яких координатах будують криві потенціометричного титрування?
6. У чому полягають переваги потенціометричного титрування порівняно з класичним титруванням?
7. Запишіть схему окисно-відновного процесу, який відбуватиметься на платиновому електроді.
8. Наведіть обґрунтовані чинники впливу на точність визначення методом потенціометричного титрування.
9. Від яких факторів залежить величина стрибка потенціометричного титрування?
10. Як визначають точку еквівалентності на кривій потенціометричного титрування?
11. Що таке амперометричне титрування та принцип його виконання?

12. Як визначають положення кінцевої точки титрування в амперометричному титруванні?
13. Розкрийте сутність кондуктометричного методу аналізу.
14. Що таке молярна електропровідність і як вона пов'язана з питомою електропровідністю?
15. У чому сутність кондуктометричного титрування, переваги та недоліки даного методу?

6.2. Фотометричні методи

Фотометричний метод аналізу входить до групи оптичних методів, які ґрунтуються на явищах взаємодії речовини з електромагнітним коливанням променевого потоку. Теоретичну основу фотометрії, як і інших методів абсорбційної спектроскопії, становить основний закон світлопоглинання — закон Бугера-Ламберта-Бера, який встановлює зв'язок між падінням інтенсивності світлового потоку, який пройшов через шар поглинальної речовини, з концентрацією речовини c та товщиною поглинального шару l :

$$I_t = I_o \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}, \lg(I_o/I_t) = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

де I_o , I_t — інтенсивність світла початкова і після проходження через поглинальний шар речовини;

l , c — товщина поглинального шару речовини (см) та її концентрація (моль/л);

ε — молярний коефіцієнт поглинання.

Величина $\lg(I_o/I_t) = A$ називається *оптичною густиною*:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C.$$

Оптична густина прямо пропорційна товщині поглинального шару речовини та її концентрації.

Основними прийомами фотометричних вимірювань є метод градуального графіку, метод порівнянь, метод добавок та ін.

Метод порівняння полягає у співвідношенні оптичної густини стандартного та досліджуваного розчинів, які приготовлені і фотометруються за однакових умов:

$$A_{\text{ст.}} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{ст}}$$

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x,$$

оскільки значення ε , l за умовою є величини сталі, то

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}}}$$

За методом градувального графіку на підставі вимірювань оптичної густини кількох стандартних розчинів будується графічна залежність

$$A = f(C).$$

Вимірюючи оптичну густину досліджуваного розчину, за графіком або за рівнянням функціональної залежності визначають C_x .

Якщо досліджуваний розчин становить собою складну систему, застосовують метод добавок, за яким враховується вплив інших компонентів системи. Спочатку визначають оптичну густину A_x досліджуваного розчину, який має C_x концентрацію речовини, що визначають. Потім в досліджуваний розчин додають певну кількість речовини, яку визначають (певний об'єм стандартного розчину, $C_{\text{ст.}}$) і вимірюють оптичну густину одержаного розчину $A_{x+\text{ст.}}$.

Одержані значення оптичної густини двох розчинів у відповідності із законом Бугера – Ламберта – Бера дорівнюють:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x; A_{x+\text{ст.}} = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x + c_{\text{ст.}}).$$

Порівнюючи обидва рівняння одержимо формулу для обчислення концентрації речовини в досліджуваному розчині:

$$C_x = C_{\text{ст.}} \cdot A_x / (A_{x+\text{ст.}} - A_x).$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання тіоціанатного комплексу феруму(III) $[\text{FeCNS}]^{2+}$ за результатами аналізу: $C_M(\text{Fe}^{3+}) = 1$ мкг/мл; $l = 1$ см; $A = 0,126$;

Розв'язання

Визначаємо молярну концентрацію Fe^{3+} :

$$C_M(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 / 56 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Визначаємо молярний коефіцієнт поглинання:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c; \varepsilon = A / c \cdot l = 0,126 / 1,79 \cdot 10^{-5} = 7,0 \cdot 10^3$$

Відповідь: $\varepsilon = 7,0 \cdot 10^3$.

Приклад 2. Якою буде концентрація йонів Mo^{2+} у розчині, якщо в результаті фотометричного визначення оптична густина досліджуваного розчину, виміряна в кюветі з $l = 2$ см, дорівнює 0,352. Оптична густина стандартного розчину, який має концентрацію Mo^{2+} 0,1 мг/л, виміряна за тих самих умов, дорівнює 0,070.

Розв'язання

Фотометричний аналіз виконаний методом порівняння, результати якого знаходяться у співвідношенні:

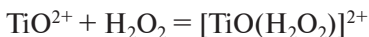
$$\frac{A_{\text{ст.}}}{A_x} = \frac{C_{\text{ст.}}}{C_x} \quad \text{звідси } c_x = \frac{0,352 \cdot 0,1}{0,070} = 0,05 \text{ мг/л.}$$

Відповідь: $C_x(\text{Mo}^{2+}) = 0,05$ мг/л.

Приклад 3. Наважку сталі 0,2500 г перевели в розчин, який розбавили водою в мірній колбі до 100 мл. У три мірні колби місткістю 50,00 мл внесли по 25,00 мл вихідного розчину, а також додали: у першу колбу розчин, який містить 0,50 мг Ti^{4+} і розчини H_2O_2 та H_3PO_4 ; у другу колбу – розчини H_2O_2 та H_3PO_4 ; у третю колбу – розчин H_3PO_4 (розчин порівняння). Розчини в колбах розбавили водою до риски та виконали фотометричне вимірювання першого і другого розчинів відносно третього. Одержані значення оптичної густини дорівнюють: $A_1 = 0,65$; $A_2 = 0,25$. Обчисліть масову частку титану в сталі.

Розв'язання

У фотометричному визначенні використовується реакція з утворенням комплексної сполуки жовтого кольору:



Фотометричний аналіз виконаний методом добавок. Концентрація досліджуваного компонента визначається за формулою:

$$C_x = C_{\text{ст.}} \cdot A_x / (A_{\text{ст.}} - A_x),$$

де C_x – концентрація компонента, що визначається в досліджуваному розчині, мг/мл;

$C_{\text{ст.}}$ – концентрація компонента, яка створена добавкою стандартного розчину, мг/мл;

$A_{\text{ст.}}$ — оптична густина розчину, який містить добавку стандартного розчину;

A_x — оптична густина досліджуваного розчину.

Обчислюємо концентрацію Ti^{4+} за рахунок добавки до розчину в першій колбі: $C_{\text{ст.}} = 0,50 / 50 = 0,01$ (мг/мл).

За наведеною формулою обчислимо концентрацію Ti^{4+} у досліджуваному розчині: $c_x = 0,01 \cdot 0,25 (0,65 - 0,25) = 0,006$ (мг/мл).

Ураховуючи розведення досліджуваного розчину, розраховуємо концентрацію Ti^{4+} у вихідному розчині:

$$C(\text{Ti}^{4+}) = (50 / 25) \cdot 0,006 = 0,012 \text{ мг/мл.}$$

Обчислимо масу Ti^{4+} у вихідному розчині і вміст титану в сталі:
 $m(\text{Ti}^{4+}) = 0,012 \cdot 100 = 1,20$ мг,

$$\omega(\text{Ti}) = 1,2 \cdot 10^{-3} / 0,2500 = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \% = 0,48 \%.$$

Відповідь: $\omega(\text{Ti}) = 0,48 \%$.

Задачі для самостійного розв'язування

270. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання розчину, який має концентрацію $\text{Fe}^{3+} = 3 \cdot 10^{-7}$ г/мл, якщо з $l = 2$ см оптична густина цього розчину дорівнює 0,58.

Відповідь: $5,4 \cdot 10^4$.

271. Розчин солі Феруму(III) має оптичну гуστину 0,56. Молярний коефіцієнт поглинання цієї солі дорівнює $4,15 \cdot 10^3$. Розчин приготовлений розчиненням наважки солі 0,0050 г в 500 мл води. Обчисліть товщину шару поглинання.

Відповідь: 0,75 см.

272. Оптична густина розчину при вимірюванні в кюветі з $l = 1$ см дорівнює 0,85. Стандартний розчин з концентрацією речовини 2 мкг/мл в кюветі з $l = 0,5$ см має оптичну гуστину 0,56. Обчисліть концентрацію речовини в досліджуваному розчині.

Відповідь: 1,52 мкг/мл.

273. Світлопропускання розчину KMnO_4 з титром солі 31,6 мкг/мл, яке виміряне в кюветі $l = 1$ см при 520 нм дорівнює 0,25.

Обчисліть молярний коефіцієнт світлопоглинання калій перманганату.

Відповідь: $1,25 \cdot 10^3$.

274. Молярний коефіцієнт світлопоглинання сполуки солі амонію з реактивом Неслера при 400 нм дорівнює $6,2 \cdot 10^3$. Обчисліть оптичну густину розчину, що містить 36,00 мкг амоній-іонів у 50,00 мл розчину, виміряного в кюветі з $l = 5$ см.

Відповідь: 1,24.

275. До розчину солі Купруму(II) об'ємом 10,00 мл додали надлишок розчиненого амоніаку. Одержаний розчин розбавили водою до позначки в мірній колбі місткістю 100,00 мл. Оптична густина цього розчину, виміряна у кюветі з $l = 2$ см, дорівнює 0,40. Знайдіть вміст (мг/мл) купрум(II)-іонів, якщо молярний коефіцієнт світлопоглинання аміаку купруму(II) дорівнює 620.

Відповідь: 0,2 мг/мл.

276. Наважка 0,3500 г забрудненого CuCl_2 розчинена в мірній колбі місткістю 100,00 мл. 1,00 мл цього розчину обробили амоніаком у надлишку і кількісно перенесли в мірну колбу місткістю 50,00 мл, розбавили водою до позначки. Оптична густина одержаного розчину, виміряна в кюветі з $l = 2$ см, дорівнює 0,62. Молярний коефіцієнт світлопоглинання купрум(II) амоніаку дорівнює 620. Обчисліть масову частку CuCl_2 у зразку солі.

Відповідь: 95,7 %.

277. Наважка сталі масою 0,1430 г розчинена в мірній колбі об'ємом 100 мл. Оптична густина цього розчину в кюветі з $l = 1$ см дорівнює 0,65. Стандартний розчин, який має концентрацію Ni^{2+} $2,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл, у кюветі тієї самої товщини має оптичну густину 0,40. Визначте вміст (%) Ni в сталі.

Відповідь: 28,4 %.

278. Наважку сталі 0,2500 г розчинили в суміші нітратної та сульфатної кислоти. Одержаний розчин розбавили в мірній колбі ємкістю 100 мл. Для визначення вмісту титану в зразку сталі до 25 мл одержаного вихідного розчину додали розчини H_2O_2 та H_3PO_4 і розбавили в мірній колбі до 50 мл. Оптична густина приготовленого розчину дорівнює 0,22. До 25 мл іншої порції вихідного розчину додали розчин, що містить 0,20 мг

титану(IV), а також розчин гідроген пероксиду та ортофосфатної кислоти і розбавили до 50 мл. Оптична густина цього розчину, виміряна за тих самих умов, дорівнює 0,50.

Обчисліть масову частку титану в сталі.

Відповідь: 0,25 %.

279. Для визначення вмісту йодид-іонів у природній воді її пробу об'ємом 500 мл зменшили шляхом випаровування до 20 мл, обробили розчином калій дихромату і після додавання крохмального розчину одержали 25,00 мл синьо забарвленого розчину з оптичною густиною 0,61. Оптична густина стандартного розчину, який містить 10,00 мг калій йодиду у 25,00 мл розчину, приготовленого за тих самих умов, дорівнює 0,30. Обчисліть вміст (мг/мл) йодид-іонів у природній воді.

Відповідь: 0,04 мг/мл.

280. Оптична густина розчину сульфосаліцилатного комплексу Феруму(III), виміряна відносно розчину порівняння, становить 0,290. Розчин порівняння має концентрацію Fe^{3+} , що дорівнює $1,15 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Молярний коефіцієнт світлопоглинання сульфосаліцилатного комплексу феруму(III) дорівнює 3000. Обчисліть концентрацію (мг/мл) Fe^{3+} у досліджуваному розчині.

Відповідь: $1,25 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

281. Наважку сталі 0,4620 г розчинили в мірній колбі місткістю 50,00 мл. Аліквоти приготовленого розчину по 20,00 мл перенесли у дві мірні колби місткістю 50,00 мл. В одну колбу додали 5 мл стандартного розчину з концентрацією Ti^{4+} 0,2 мг/мл, а потім в обидві колби додали згідно з методикою розчин гідроген пероксиду і дистильовану воду до риски. Оптична густина одержаних розчинів має такі значення: $A_x = 0,200$, $A_{x + \text{ст.}} = 0,420$. Обчисліть вміст (%) титану в сталі.

Відповідь: 0,49 %.

282. Зразок виноградного соку об'ємом 10,00 мл розбавлений водою до 100,00 мл і згідно з методикою підготовлений для флуоресцентного аналізу. Інтенсивність флуоресценції одержаного розчину становить 54,0. Інтенсивність флуоресценції стандартного розчину з вмістом вітаміну С — 2 мг/мл дорівнює 28,0. Обчисліть масу вітаміну С в 1 л виноградного соку.

Відповідь: 38,6 г.

283. Наважку 1,520 г алюмінієвого зразка розчинили в мірній колбі місткістю 500 мл. Згідно з методикою фотометричного аналізу 10,00 мл приготовленого розчину перенесли у мірну колбу місткістю 100,00 мл, додали фотореагент еріохромціанін і розбавили водою до риски. Оптична густина одержаного розчину становить 0,910. Оптична густина стандартних розчинів, що містять у 100,00 мл 10; 20; 30; 40 мкг алюмінію, дорівнює, відповідно: 0,600; 0,820; 1,040; 1,260. Обчисліть масову частку Al в досліджуваному зразку.
Відповідь: 78,95 %.
284. Сухий залишок, одержаний у результаті мінералізації 50,00 г молока, розчинили в мірній колбі ємкістю 100,00 мл. 10,00 мл одержаного розчину перенесли в мірну колбу місткістю 50,00 мл, додали необхідні реагенти для визначення купруму(II) і розбавили водою до риски. Оптична густина приготовленого розчину становить 0,150. Оптична густина стандартних розчинів, що містять 4; 6; 8; 10; 12 мкг купруму(II), дорівнює, відповідно: 0,070; 0,140; 0,200; 0,260; 0,310. Визначте вміст (мкг/мл) купруму(II) у досліджуваному продукті.
Відповідь: 1,3 мкг/мл.
285. Дві проби технічної води об'ємом по 20,00 мл внесли в мірні колби місткістю 50 мл. В одну з колб додали 10,00 мл стандартного розчину Fe^{3+} , $C = 1$ мг/мл. В обидві колби додали по 1 мл розчину нітратної кислоти та по 5 мл розчину KSCN і розбавили дистильованою водою до риски. Обчисліть концентрацію Fe^{3+} у технічній воді, якщо $A_x = 0,250$; $A_{x+\text{ст.}} = 0,400$.
Відповідь: 0,55 мг/мл.

2.3.3. Хроматографічні методи аналізу

Хроматографія — динамічний сорбційний метод розділення і аналізу сумішей речовин, а також вивчення фізико-хімічних властивостей речовин. Заснований на розподілі речовин між двома фазами — нерухомою (НР) та рухомою (РФ). Рухома фаза (газ, рідина-елюент) в процесі хроматографування безперервно переміщується вздовж нерухомої фази (тверде тіло, рідина). Поділ речовин заснований на відмінній спорідненості речовин, що розділяються, до РФ і НР. Це призводить до відмінності в швидкостях руху частинок речовин, які розділяються, разом з РФ і зрештою до їх розмежування.

Залежно від природи НР та РФ хроматографічні методи поділяються на рідинну хроматографію (рухома фаза рідина) та газову хроматографію (рухома фаза газ). Останні, у свою чергу, поділяються залежно від агрегатного стану нерухомої фази на рідинно-рідинну та рідинно-твердофазну, газо-рідинну та газо-твердофазну.

За технікою виконання (характером процесу) розрізняють: колонкову хроматографію (нерухома фаза знаходиться в колонці); площинну (планарну) — паперову та тонкошарову (нерухома фаза — аркуш паперу або тонкий шар сорбенту на скляній або металевій пластинці); капілярну хроматографію (поділ відбувається в плівці рідини або шарі сорбенту, розміщеному на внутрішній стінці трубки); хроматографію в полях (електричних, магнітних, відцентрових та інших сил).

Хроматограма — це зареєстрована в часі послідовність показань реєстратора хроматографа. Хроматограми використовуються для якісної та кількісної обробки результатів аналізу компонентів суміші, що розділяється. Кожному розділеному компоненту суміші відповідає свій пік на хроматограмі. По осі абсцис відкладається час (або відстань), по осі ординат — величина аналітичного сигналу, яка тим більше, чим вище вміст даного компонента в суміші.

Кількісний аналіз здійснюють одним з трьох методів: абсолютного калібрування, внутрішньої нормалізації та внутрішнього стандарту.

Метод абсолютного калібрування зазвичай передбачає побудову градувального графіка за стандартними сумішами.

Метод внутрішньої нормалізації передбачає, що піки всіх можливих компонентів суміші зафіксовані на хроматограмі, і сума їх

плош (S) дорівнює 100 %. Різниця в чутливості детектора до різних компонентів враховується введенням поправкових коефіцієнтів (f). Розраховують за формулою

$$w_x = \frac{f_x S_x}{\sum f_i S_i} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Метод внутрішнього стандарту передбачає введення в зразок, що аналізується, відомої кількості стандартної сполуки. Розраховують за формулою

$$C_x = \frac{S_x}{S_{\text{ст.}}} \cdot k \cdot C_{\text{ст.}},$$

де $C_{\text{ст.}}$ — концентрація внутрішнього стандарту, введеного в пробу;

$$k = \frac{C_x \cdot S_{\text{ст.}}}{C_{\text{ст.}} \cdot S_x}$$

де k — поправковий коефіцієнт, що розраховують для суміші стандартної речовини та речовини відомого складу.

Тонкошарова хроматографія. На плоску поверхню наносять шар сорбенту, який закріплюється на поверхні платівки. На платівці позначають *лінію старту* та *лінію фінішу розчинника*. На лінію старту наносять пробу — невелику кількість рідини, що містить суміш речовин, які розділяються, у відповідному розчиннику. Дають можливість випаруватися розчиннику, після чого пластину вносять в рідку РФ, що становить собою спеціально підібраний для даного випадку розчинник. Під дією капілярних сил РФ переміщується вздовж НФ від лінії старту до лінії фінішу розчинника, захоплюючи з собою компоненти проби, що розділяються. Останні ж переміщуються з різною швидкістю. Після досягнення розчинником лінії фінішу розчинника хроматографування зупиняють і визначають положення плям на поверхні пластинки речовин, які розділяються.

Для характеристики компонентів, що розділяються, вводять **коефіцієнт рухливості R_f** :

$$R_f = \frac{l_i}{L},$$

де l_i та L — відстані від лінії старту до центру плями i -го компоненту проби та розчинника відповідно.

Коефіцієнт рухливості залежить від умов хроматографування. Для нівелювання умов проведення процесу вводять **відносний коефіцієнт рухливості** R_s :

$$R_s = \frac{l_i}{l_{\text{ст.}}} = \frac{R_f}{R_{f(\text{ст.})}},$$

де $l_{\text{ст.}}$ — відстань від лінії старту до центру плями стандарту;

$R_{f(\text{ст.})}$ — коефіцієнт рухливості стандарту.

Для характеристики розподілу двох компонентів А і В в даних умовах вводять поняття **ступеня (критерія) розділення** $R(A/B)$:

$$R(A/B) = \frac{\Delta l}{\frac{a(A)}{2} + \frac{a(B)}{2}} = \frac{2 \Delta l}{a(A) + a(B)},$$

де Δl — відстань між центрами плям компонентів А і В;

$a(A)$ і $a(B)$ — діаметри плям компонентів А і В на хроматограмі відповідно.

Для оцінки селективності розділення двох речовин А і В використовують коефіцієнт розділення α :

$$\alpha = \frac{l_B}{l_A}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахуйте масову частку гексану, гептану, октану і нонану в суміші за такими даними:

Вуглеводень	гексан	гептан	октан	нонан
$S, \text{ мм}^2$	24	36	63	42
f	0,70	0,72	0,75	0,80

Розв'язання

Здійснюємо розрахунок $\sum f_i S_i$:

$$\sum f_i S_i = 24 \cdot 0,70 + 36 \cdot 0,72 + 63 \cdot 0,75 + 42 \cdot 0,80 = 123,57;$$

$$\omega_{\text{гексану}} = (24 \cdot 0,70 / 123,57) \cdot 100 \% = 13,60 \%;$$

$$\omega_{\text{гептану}} = (36 \cdot 0,72 / 123,57) \cdot 100 \% = 20,98 \%;$$

$$\omega_{\text{октану}} = (63 \cdot 0,75 / 123,57) \cdot 100 \% = 38,24 \%;$$

$$\omega_{\text{нонану}} = (42 \cdot 0,80 / 123,57) \cdot 100 \% = 27,19 \%.$$

Приклад 2. Для визначення вмісту ізопропанолу в зразку його наважку 0,3000 г розчинили в 3 мл розчину внутрішнього стандарту — н-пропанолу в крижаній оцтовій кислоті з вмістом н-пропанолу 0,0002 г/мл і отримали досліджуваний розчин. Відібрали 3 мкл цього розчину і провели хроматографування. На хроматограмі виміряли площі піків $S_{\text{ст.}} = 24$; $S_x = 21$ (в однакових одиницях виміру).

Необхідно визначити вміст домішки ізопропанолу в досліджуваному зразку, якщо поправковий коефіцієнт $k = 2,56$.

Розв'язання

Знайдемо масу m_x ізопропанолу в досліджуваній пробі об'ємом 3 мкл:

$$\frac{m_x}{m_{\text{ст.}}} = \frac{S_x}{S_{\text{ст.}}} k; \quad m_x = k \cdot m_{\text{ст.}} \cdot \frac{S_x}{S_{\text{ст.}}} = 2,56 \cdot m_{\text{ст.}} \cdot \frac{21}{24} = 2,24 m_{\text{ст.}}$$

Маса стандарту в пробі об'ємом 3 мкл дорівнює:

$$m_{\text{ст.}} = 3 \cdot 0,0002 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ (г)}.$$

Тоді

$$m_x = 2,24 \cdot 6 \cdot 10^{-7} = 1,344 \cdot 10^{-6} \text{ (г)}.$$

Маса ізопропанолу m в досліджуваному розчині (в наважці 0,3000 г) об'ємом 3 мл — у 1000 разів більше (1 мл = 1000 мкл):

$$m = 1000 \cdot m_x = 1,344 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Визначимо вміст домішки ізопропанолу в пробі у відсотках:

$$\omega = \frac{m}{0,3000} \cdot 100\% = \frac{1,344 \cdot 10^{-3}}{0,3000} \cdot 100\% = 0,45\%.$$

Відповідь: $\omega_{\text{ізопропанолу}} = 0,45 \%$.

Приклад 3. У результаті аналізу методом тонкошарової хроматографії двокомпонентної суміші, що містить пропазин і дипразин, отримана хроматограма, на якій відстань від лінії старту до лінії фі-

нішу розчинника $L = 110$ мм, відстані від лінії старту до центрів плям пропазину і дипразину, відповідно, дорівнюють: $l(\text{пропазин}) = 44$ мм, $l(\text{дипразин}) = 76$ мм. Розрахуйте для кожного компонента суміші коефіцієнти рухливості R_f і визначте коефіцієнт їх розділення α .

Розв'язання

Визначимо коефіцієнти рухливості R_f :

$$R_f(\text{пропазин}) = l(\text{пропазин}) / L = 44 / 110 = 0,40;$$

$$R_f(\text{дипразин}) = l(\text{дипразин}) / L = 76 / 110 = 0,69.$$

Знайдемо коефіцієнт розділення:

$$\alpha(\text{дипразин/пропазин}) = l(\text{дипразин}) / l(\text{пропазин}) = 76 / 44 = 1,73.$$

Відповідь: $R_f(\text{пропазин}) = 0,40$; $R_f(\text{дипразин}) = 0,69$; $\alpha = 1,73$.

Задачі для самостійного розв'язування

286. Розрахуйте масові частки (%) компонентів газової суміші за такими даними:

Газ	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S , мм ²	180	205	130	60
f	0,61	0,65	0,70	0,85

Відповідь: 28,5 %, 34,6 %, 23,6 %, 13,3 %.

287. Визначте масові частки (%) вуглеводнів у суміші за такими даними:

Вуглеводень	Варіант 1		Варіант 2		Варіант 3		Варіант 4		Варіант 5	
	S	f	S	f	S	f	S	f	S	f
Бензен	20,6	0,78	16,7	0,84	85	1,00	175	0,68	300	1,13
Толуол	22,9	0,79	20,3	0,81	27	1,11	203	0,68	97	0,68
Етилбензен	30,5	0,82	8,5	0,81	34	1,08	182	0,69	18	1,08
Кумол	16,7	0,84	30,4	0,82	11	1,77	35	0,85	48	0,85

Відповідь: 21,9 %, 24,7 %, 34,2 %, 19,2 %;

22,5 %, 26,4 %, 11,1 %, 40,0 %;

49,7 %, 17,5 %, 21,4 %, 11,4 %;

28,9 %, 33,5 %, 30,4 %, 7,2 %;

72,9 %, 14,2 %, 4,2 %, 8,8 %.

288. Для визначення вмісту α -токоферилацетату в аналізованому розчині методом капілярної газо-рідинної хроматографії з використанням внутрішнього стандарту – сквалану спочатку приготували 5 модельних сумішей розчинів з різним заданим відношенням $m_{\text{ст.}}/m$ мас сквалана $m_{\text{ст.}}$ і α -токоферилацетату m , провели хроматографування проб цих розчинів, виміряли співвідношення $S_{\text{ст.}}/S$ площ піків сквалана $S_{\text{ст.}}$ і α -токоферилацетату S і отримали такі результати:

$m_{\text{ст.}}/m$	0,174	0,230	0,262	0,303	0,327
$S_{\text{ст.}}/S$	0,225	0,302	0,341	0,387	0,420

Потім за тих самих умов провели хроматографування проби аналізованого розчину, що містить невідому масу m_x α -токоферилацетату і відому масу $m_{\text{ст.}}$ сквалана, виміряли відношення площ піків внутрішнього стандарту та α -токоферилацетату $S_{\text{ст.}}/S_x = 0,285$.

Розрахуйте за даними, наведеними в таблиці, середнє значення поправкового коефіцієнта k і масу α -токоферилацетату в аналізованому розчині, якщо маса сквалана в аналізованому розчині, з якого відбирається проба для аналізу, становила 10 мг.
Відповідь: $k = 1,195$; $m_x = 45,45$ мг.

289. Під час газохроматографічного аналізу очищеного продукту на вміст метилетилкетону (МЕК) внутрішнім стандартом використовували *трет*-бутилбензен (*трет*-ББ). Спочатку провели аналіз стандартної суміші, що містить 0,050 % (мас.) МЕК і *трет*-ББ і отримали хроматографічні піки висотою 3,20 і 4,20 см відповідно. Перед аналізом продукту в зразок ввели 0,045 % (мас.) стандарту й отримали хроматограму, на якій висоти піків МЕК і *трет*-ББ становили 3,70 і 4,11 см відповідно. Яка масова частка МЕК в пробі?

Відповідь: 0,053 %.

290. Аналізований розчин містить невідому масу б-токоферилацетату і 10 мг внутрішнього стандарту – себацинату. Для визначення маси б-токоферилацетату методом капілярної газо-рідинної хроматографії приготували 5 модельних розчинів з заданим відношенням маси внутрішнього стандарту і маси α -токоферилацетату, провели хроматографування проб цих моде-

льних розчинів та виміряли на хроматограмах відношення площ піків внутрішнього стандарту і α -токоферилацетату, отримавши такі результати:

$m_{\text{ст.}}/m$	0,248	0,307	0,354	0,378	0,503
$S_{\text{ст.}}/S$	0,212	0,264	0,305	0,319	0,427

З аналізованого розчину відібрали пробу, провели її хроматографування за тих самих умов, у яких записували хроматограми модельних розчинів, виміряли відношення площ піків внутрішнього стандарту і α -токоферилацетату та знайшли $S_{\text{ст.}}/S_x = 0,360$.

За отриманими даними побудуйте градувальний графік в координатах $S_{\text{ст.}}/S - m_{\text{ст.}}/m$, знайдіть за графіком співвідношення $m_{\text{ст.}}/m_x$ та розрахуйте масу m_x . За тими ж даними знайдіть середнє значення поправкового коефіцієнта k . З використанням поправкового коефіцієнта розрахуйте відношення $m_{\text{ст.}}/m_x$ і масу m_x α -токоферилацетату в аналізованому розчині.

Відповідь: $k = 0,854$; $m_{\text{ст.}}/m_x = 0,422$; $m_x = 23,7$ мг.

291. На газовому хроматографі з використанням методу внутрішнього стандарту в крові був визначений етанол. Внутрішнім стандартом використовували етилбензен. У результаті аналізу розчину, що містить по 2 мг/мл етанолу й етилбензену, отримані хроматографічні піки площею 401 мм² і 859 мм² відповідно. Для визначення етанолу в крові до 1 мл зразка додали 2 мг етилбензену і отримали хроматограму, на якій площа піку етанолу становила 425 мм², етилбензену – 1230 мм². Визначте концентрацію (мг/мл) етанолу в крові.

Відповідь: 1,48 мг/мл.

292. Домішки залишкового розчинника – ізопропанолу в лікарському препараті визначають методом газо-рідинної хроматографії, порівнюючи хроматограми аналізованого і стандартного розчинів.

Для приготування аналізованого розчину відбирають 0,5 г порошку препарату розчиняють у 10 мл дистильованої води. Отримують аналізований розчин.

Для приготування стандартного розчину 0,5 мл чистого ізопропанолу вносять в мірну колбу на 50 мл, доводять дистильо-

ваною водою до позначки, розчин у колбі перемішують. Відбирають у мірну колбу на 50 мл 0,5 мл отриманого розчину, доводять дистильованою водою до мітки розчин у колбі і перемішують, отримуючи стандартний розчин ізопропанолу.

На хроматографі послідовно записують хроматограми стандартного і аналізованого розчинів, вимірюють висоту піка (у міліметрах) ізопропанолу на обох хроматограмах і за отриманими даними розраховують відсотковий вміст ізопропанолу у вихідному препараті.

Розрахуйте відсотковий вміст ізопропанолу в препараті, якщо відношення висот піків ізопропанолу становить $h(X)$: $h(\text{ст.}) = 0,90$, а густина ізопропанолу дорівнює $0,789 \text{ г/мл}$.

Відповідь: 0,14 %.

293. При розділенні суміші катіонів Cu^{2+} , Mn^{2+} і Fe^{3+} , що містяться в аналізованому розчині, методом хроматографії на папері з використанням РФ ацетон, насичений HCl , отримано такі значення коефіцієнтів рухливості: $R_f(\text{Cu}^{2+}) = 0,74$; $R_f(\text{Mn}^{2+}) = 0,32$; $R_f(\text{Fe}^{3+}) = 0,97$. Для катіона Co^{2+} , використовуюваного як стандарт за тих самих умов, отримано: $R_f(\text{ст.}) = R_f(\text{Co}^{2+}) = 0,54$. Обчисліть відносні коефіцієнти рухливості для зазначених трьох катіонів.

Відповідь: $R_s(\text{Cu}^{2+}) = 1,37$; $R_s(\text{Mn}^{2+}) = 0,59$; $R_s(\text{Fe}^{3+}) = 1,80$.

294. У результаті хроматографування на папері аналізованого розчину, що містить суміш трьох катіонів X^{2+} , Y^{2+} і Z^{2+} , з використанням РФ суміш коллідін-вода, а стандартом – розчин, який містить катіони Sr^{2+} , отримано: $L = 100 \text{ мм}$, $l(\text{X}^{2+}) = 52 \text{ мм}$, $l(\text{Y}^{2+}) = 26 \text{ мм}$, $l(\text{Z}^{2+}) = 65 \text{ мм}$; $l(\text{Sr}^{2+}) = 40 \text{ мм}$. Розрахуйте значення відносних коефіцієнтів рухливості R_s для всіх трьох катіонів і встановіть їх природу, якщо відомо, що за даних умов $R_s(\text{Ba}^{2+}) = 0,65$, $R_s(\text{Ca}^{2+}) = 1,31$, $R_s(\text{Mg}^{2+}) = 1,62$.

Відповідь: $R_s(\text{X}^{2+}) = 1,30$, $\text{X}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$; $R_s(\text{Y}^{2+}) = 0,65$; $\text{Y}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$; $R_s(\text{Z}^{2+}) = 1,63$; $\text{Z}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$.

295. Методом паперової хроматографії розчину, що містить суміш аніонів Br^- , I^- і SCN^- , із застосуванням РФ суміші бутанол + піридин + водний амоніак і розчину-свідка, що містить нітрат-аніони NO_3^- , знайдені такі відстані: від лінії старту до лінії фінішу розчинника $L = 100 \text{ мм}$; $l(\text{Br}^-) = 36 \text{ мм}$; $l(\text{I}^-) = 47 \text{ мм}$;

$l(\text{SCN}^-) = 56$ мм; $l(\text{NO}_3^-) = 40$ мм. Розрахуйте коефіцієнти рухливості R_f і відносні коефіцієнти рухливості R_s для всіх аніонів.

Відповідь: $R_f(\text{Br}^-) = 0,36$; $R_f(\text{I}^-) = 0,47$; $R_f(\text{SCN}^-) = 0,56$; $R_f(\text{NO}_3^-) = 0,40$; $R_s(\text{Br}^-) = 0,90$; $R_s(\text{I}^-) = 1,18$; $R_s(\text{SCN}^-) = 1,40$.

53. Суміш фенолу (I) і резорцину (II) розділили в тонкому шарі сорбенту, отримавши такі результати: відстані від лінії старту до центру плям (I) і (II) дорівнюють 20 мм і 36 мм відповідно; діаметр плям (I) і (II) — 4 і 5 мм, відстань від лінії старту до лінії фінішу — 50 мм. Розрахуйте R_f для резорцину і ступінь розділення R (резорцин / фенол).

Відповідь: $R_f = 0,72$; $R = 3,56$.

54. Суміш аланіну (I) і фенілаланіну (II) розділили в тонкому шарі сорбенту, отримавши при цьому такі результати: відстань від лінії старту до центру плям (I) і (II) дорівнюють 45 мм та 70 мм відповідно; діаметр плям (I) і (II) — 9 мм і 12 мм. Відстань від лінії старту до лінії фінішу — 100 мм. Розрахуйте коефіцієнт рухливості для аланіну і ступінь розділення R (фенілаланін / аланін).

Відповідь: $R_f = 0,45$; $R = 2,38$.

Контрольні запитання

1. Які характеристики впливають на поглинання світла речовиною?
2. Які фактори впливають на відхилення від основного закону поглинання світла?
3. Чи буде зберігатися лінійна залежність $A - c$, якщо внаслідок розбавлення досліджуваного розчину відбувається зміщення дисоціації комплексного йону $\text{Fe}(\text{SCN})_3$?
4. Чому розчин тіоціанатного комплексу для фотометрії готують у нітратнокислому середовищі та в умовах надлишку тіоціанат-іонів?
5. Які фізичні та хімічні чинники впливають на порушення лінійної залежності $A = f(C)$?
6. Які характеристики світлового випромінювання та які властивості досліджуваного розчину визначають оптимальні умови фотометричного вимірювання?
7. Дайте порівняльну оцінку фотометричному визначенню на фотоколориметрі зі скляними світлофільтрами і спектрофотометрі з монохроматором з погляду селективності й відтворюваності вимірювань?

8. Дайте коротку характеристику основним прийомам фотометричних визначень методом градуювального графіка, методом добавок та методом порівняння.
9. Як визначають довжину хвилі випромінювання для фотометрії розчинів з різною здатністю до поглинання?
10. В чому полягають переваги та недоліки фотометрії за методом порівняння ?
11. У чому полягає принцип методу, покладеного в основу атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС)?
12. За яких умов повинна здійснюватись атомізація проби речовини в ААС?
13. Яку функцію в ААС виконує лампа з порожнинним катодом?

Тестові завдання**МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ**

1. При визначенні вмісту Феруму за масою ферум(III) оксиду гравіметричний фактор обчислюється за формулою:

- а) $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) / M(\text{Fe})$;
- б) $2M(\text{Fe}_2\text{O}_3) / M(\text{Fe})$;
- в) $2M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
- г) $M(\text{Fe}) / 2M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

2. Методи аналізу, що ґрунтуються на вимірюванні об'єму розчину реагента з точно відомою концентрацією, витраченого на взаємодію з певним об'ємом розчину речовини, що визначається, називаються . . .

- а) титриметричними;
- б) гравіметричними;
- в) хроматографічними;
- г) абсорбційними.

3. В аналітичних лабораторіях загальну твердість води визначають методом титрування:

- а) кислотно-основного;
- б) осаджувального;
- в) комплексонометричного;
- г) окисно-відновного.

4. Розрахунок концентрації аналізованого розчину при проведенні прямого титрування здійснюється за формулою:

а) $C_E = \frac{m}{M_E \cdot V}$;

б) $C_{E_1} \cdot V_1 = C_{E_2} \cdot V_2$;

в) $C_m = \frac{m}{M \cdot V}$;

г) $C_E = \frac{T \cdot 1000}{M_E \cdot V}$.

5. При визначенні загальної твердості води досліджувану пробу титрують розчином:

- а) трилону Б;
- б) натрій гідроксиду;
- в) натрій тіосульфату;
- г) сульфатної кислоти.

6. Для встановлення титру розчину калій перманганату застосовується стандартний розчин:

- а) щавлевої кислоти;
- б) йоду;
- в) ферум(II) сульфату;
- г) сульфатної кислоти.

7. Молярна маса еквівалента калій перманганату в окисно-відновних реакціях, що відбуваються в кислому середовищі, дорівнює:

- а) $M(\text{KMnO}_4)$;
- б) $M(\text{KMnO}_4) / 2$;
- в) $M(\text{KMnO}_4) / 3$;
- г) $M(\text{KMnO}_4) / 5$.

8. Титрування за реакцією $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$ належить до методу титрування:

- а) осаджувального;
- б) кислотно-основного;
- в) комплексонометричного;
- г) окисно-відновного.

9. Об'єм 0,1 н. розчину NaOH , необхідний для нейтралізації 20 мл 0,15 н. розчину хлоридної кислоти, дорівнює, мл:

- а) 15;
- б) 45;
- в) 30;
- г) 20.

10. Стандартизацію розчину калій перманганату за оксалатною кислотою здійснюють:

- а) прямим титруванням;
- б) зворотним титруванням;
- в) замісним титруванням;
- г) непрямим титруванням.

11. При визначенні вмісту хром(III) оксиду за масою барій хромату гравіметричний фактор обчислюється за формулою:

- а) $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) / M(\text{BaCrO}_4)$;
- б) $2M(\text{Cr}_2\text{O}_3) / M(\text{BaCrO}_4)$;
- в) $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) / 2M(\text{BaCrO}_4)$;
- г) $2M(\text{BaCrO}_4) / M(\text{Cr}_2\text{O}_3)$.

12. У потенціометрії індикаторним електродом є електрод, потенціал якого:

- а) залежить від природи одного з компонентів розчину;
- б) не залежить від складу розчину;
- в) залежить від концентрації (активності) одного з компонентів розчину;
- г) не залежить від концентрацій (активностей) компонентів розчину.

13. Формула, за якою можна розрахувати титр розчину:

- а) $T = \frac{V}{M}$;
- б) $T = \frac{m}{V}$;
- в) $T = \frac{V}{m \cdot M}$;
- г) $T = m \cdot V$.

14. Для нейтралізації розчину, що містить 4,9 г H_2SO_4 , необхідно витратити 2 н. розчин NaOH об'ємом, мл:

- а) 75;
- б) 100;
- в) 25;
- г) 50.

15. У потенціометрії як електрод порівняння використовують електрод, потенціал якого:

- а) залежить від природи одного з компонентів розчину;
- б) не залежить від складу аналізованого розчину;
- в) залежить від концентрації (активності) одного з компонентів розчину;
- г) не залежить від температури.

16. В окисно-відновному потенціометричному титруванні як індикаторний використовують електрод:

- а) скляний;
- б) хлоридсрібний;
- в) каломельний;
- г) платиновий.

17. Аналітичним сигналом у потенціометричному методі аналізу є:

- а) сила струму;
- б) оптична густина;
- в) опір розчину;
- г) електрорушійна сила.

18. У методі кондуктометрії аналітичним сигналом, величина якого пропорційна вмісту речовини, що визначають, є:

- а) електродний потенціал;
- б) інтенсивність випромінювання;
- в) кількість електрики;
- г) електрична провідність.

19. Масу речовини в аналізованому розчині за результатами прямого титрування розраховують за формулою:

$$\text{а) } m(A) = \frac{C_E(A) \cdot V(B) \cdot M_E(A)}{1000};$$

$$\text{б) } m(A) = \frac{C_E(A) \cdot V(B) \cdot M_E(B)}{1000};$$

$$\text{в) } m(A) = \frac{C_E(B) \cdot V(B) \cdot M_E(A)}{1000};$$

$$\text{г) } m(A) = \frac{C_E(B) \cdot V(A) \cdot M_E(B)}{1000}.$$

20. Методи аналізу, що ґрунтуються на сукупності методів розділення та розподілу речовини між рухомою та нерухомою фазами називаються:

- а) полярографічними;
- б) адсорбційними;
- в) хроматографічними;
- г) розподільними.

21. Методи аналізу, засновані на здатності речовини поглинати світло певної довжини хвилі, називаються:

- а) потенціометричними;
- б) спектрофотометричними;
- в) фотоємісійними;
- г) радіометричними.

22. У якому середовищі буде знаходитись точка еквівалентності в разі титрування слабких кислот сильними основами:

- а) лужному;
- б) кислому та лужному;
- в) нейтральному;
- г) кислому.

23. В основі фотометричного методу аналізу лежить рівняння . . .

- а) Фарадея;
- б) Бугера – Ламберта – Бера;
- в) Нернста;
- г) Гіббса.

24. До електрохімічних методів аналізу не належить метод:

- а) кондуктометричний;
- б) амперометричний;
- в) хроматографічний;
- г) вольтамперометричний.

25. Атомно-абсорбційні методи аналізу ґрунтуються на здатності збуджених атомів речовини . . . електромагнітне випромінювання певної довжини хвилі.

- а) заломлювати;
- б) випускати;
- в) поглинати;
- г) розсіювати.

26. Титр за речовиною, яку визначають, виражається формулою:

а)
$$T(A/B) = \frac{C_E(B) \cdot M_E(A)}{1000};$$

б)
$$T(A/B) = \frac{C_E(A) \cdot M_E(B)}{1000};$$

$$\text{в) } T(A/B) = \frac{C_E(A) \cdot 1000}{M_E(B)} ;$$

$$\text{г) } T(A/B) = \frac{M_E(B) \cdot 1000}{C_E(A)} .$$

27. Стандартизацію розчину хлоридної кислоти методом кислотно-основного титрування здійснюють за стандартним розчином:

- а) натрій тіосульфату;
- б) калій нітриту;
- в) натрій тетраборату;
- г) щавелевої кислоти.

28. Математичним виразом закону Бугера – Ламберта – Бера є формула:

- а) $T = \varepsilon \cdot C \cdot l$;
- б) $\lg I/A = \varepsilon \cdot C \cdot l$;
- в) $\lg T = \varepsilon \cdot C \cdot l$;
- г) $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$.

29. Для визначення маси речовини в аналізованому розчині з використанням титру за речовиною, що визначається, користуються формулою:

$$\text{а) } m(B) = T(A/B) \cdot V(A) \frac{V_a}{V_\kappa} ;$$

$$\text{б) } m(B) = T(A/B) \cdot V(A) \frac{V_\kappa}{V_a} ;$$

$$\text{в) } m(B) = T(A/B) \cdot V(B) \frac{V_\kappa}{V_a} ;$$

$$\text{г) } m(B) = T(A/B) \cdot V(B) \frac{V_a}{V_\kappa} .$$

30. У фотометрії експериментально вимірюваною величиною може бути:

- а) молярний коефіцієнт поглинання;
- б) коефіцієнт відображення;
- в) коефіцієнт поглинання;
- г) поляризованість.

Список використаної та рекомендованої літератури

1. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа : учебник / В. П. Васильев. — М. : Высшая школа, 1989. — 320 с.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия: в 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа : учебник / В. П. Васильев. — М. : Высшая школа, 1989. — 384 с.
3. Воскресенский А. Г. Сборник задач и упражнений по аналитической химии / Воскресенский А. Г., Солодкин И. С., Семиколенов Г. Ф. — М. : Просвещение, 1985. — 176 с.
4. Вступ до хімічної номенклатури / Білодід О. І., Голуб О. А., Корнілов М. Ю. та ін. — К. : Школяр, 1997. — 48 с.
5. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. — М. : Мир, 2001. — 267 с.
6. Корнілов М. Ю. Термінологічний посібник з хімії / Корнілов М. Ю., Білодід О. І., Голуб О. А. — К. : ІЗМН, 1996. — 256 с.
7. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин И. С. — М. : Просвещение, 1979. — 480 с.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989. — 360 с.
9. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн.1. Общие вопросы, Методы разделения: учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2000. — 351 с.
10. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2000. — 494 с.
11. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда. — К. : ЦУЛ, 2002. — 524 с.
12. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / Сегеда А. С., Галаган Р. Л. ; за ред.. А. С. Сегеди. — К. : ЦУЛ, 2002. — 429 с.
13. Харитонов Ю. Я. Примеры и задачи по аналитической химии / Харитонов Ю. Я., Григорьева В. Ю. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. — 304 с.

ДОДАТОК**Таблиця 1.** Коефіцієнти активності йонів, $T = 298,15 \text{ K}$

C_m	Йонна сила							
Заряд йону	0,0001	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
1	0,99	0,98	0,95	0,91	0,90	0,87	0,82	0,78
2	0,95	0,87	0,81	0,65	0,63	0,57	0,44	0,33
3	0,90	0,73	0,64	0,55	0,39	0,28	0,15	0,08
4	0,83	0,56	0,45	0,34	0,19	0,12	0,04	

Таблиця 2. Значення Q-критерію

n	P			n	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99	7	0,43	0,51	0,64
4	0,68	0,77	0,89	8	0,40	0,48	0,58
5	0,56	0,64	0,76	9	0,37	0,46	0,53
6	0,48	0,56	0,70	10	0,34	0,44	0,48

Таблиця 3. Коефіцієнти Стьюдента $t_{P,n}$

n	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
19	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75

Таблиця 4. Значення гравіметричного фактору F

Компо- нент, який визначають	Гравімет- рична форма речовини	F	Компо- нент, який визначають	Гравіметрична форма речовини	F
Ag	AgCl	0,7526	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
Al	Al ₂ O ₃	0,5293	Ni	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	0,2042
Ba	BaSO ₄	0,5884	Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
Ca	CaCO ₃	0,4004	S	BaSO ₄	0,1373
Ca	CaO	0,7147	Si	SiO ₂	0,4667

Таблиця 5. Константи дисоціації кислот і основ. $T = 298,15 \text{ K}$

Формула сполуки	Рівняння дисоціації	K_d	pK
H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,7
HNO_2	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
HSCN	$\text{HSCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SCN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	9,19
HCOOH	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	—	—
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
H_2SO_3	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,87
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,27
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,7 \cdot 10^{-13}$	12,33
H_2SiO_3	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,77
	$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	5,20
H_3BO_3	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HBO}_3^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	$\text{HBO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_3^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,79
HAlO_2	$\text{HAlO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AlO}_2^-$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,22
HClO_2	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Ca(OH)_2	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	1,37
Zn(OH)_2	$\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Al(OH)_3	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{Al(OH)}_2^+$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,85
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблиця 6. Константи розчинності малорозчинних сполук. $T = 298,15 \text{ K}$

Формула сполуки	Рівняння гетерогенної рівноваги	K_S^C (ДР)
AgBr	$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$4,90 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
AgI	$\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$9,98 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$
Ag_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,44 \cdot 10^{-12}$
Ag_2SO_4	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Ag_2S	$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-50}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,10 \cdot 10^{-32}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
BaCO_3	$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5,93 \cdot 10^{-9}$
BaC_2O_4	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$
BaSO_4	$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
BaCrO_4	$\text{BaCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,96 \cdot 10^{-6}$
CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$2,60 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$
CaF_2	$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
CaCrO_4	$\text{CaCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6,31 \cdot 10^{-31}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,98 \cdot 10^{-15}$
CoCO_3	$\text{CoCO}_3 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$6,3 \cdot 10^{-15}$
CdS	$\text{CdS} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-27}$
CuCO_3	$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuI	$\text{CuI} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{I}^-$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CuS	$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{-36}$
Cu_2S	$\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,20 \cdot 10^{-20}$
FeCO_3	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$

Продовження табл. 6

Формула сполуки	Рівняння гетерогенної рівноваги	K_S^C (ДР)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,94 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$3,72 \cdot 10^{-40}$
FeS	$\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5,13 \cdot 10^{-18}$
PbCl_2	$\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$6,02 \cdot 10^{-5}$
PbBr_2	$\text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$2,76 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	$\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$7,12 \cdot 10^{-9}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,10 \cdot 10^{-20}$
PbSO_4	$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
PbS	$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2,51 \cdot 10^{-27}$
PbCrO_4	$\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,18 \cdot 10^{-14}$
MgCO_3	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
MgNH_4PO_4	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH} + \text{PO}_4^{3-}$	$2,50 \cdot 10^{-13}$
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MnCO_3	$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,70 \cdot 10^{-13}$
MnS	$\text{MS} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,16 \cdot 10^{-16}$
NiS	$\text{NiS} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-19}$
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,60 \cdot 10^{-15}$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
SnS	$\text{SnS} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
SrC_2O_4	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$7,67 \cdot 10^{-8}$
SrCO_3	$\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,20 \cdot 10^{-10}$
SrSO_4	$\text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$5,29 \cdot 10^{-7}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,20 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,59 \cdot 10^{-24}$

Таблиця 7. Стандартні окисно-відновні потенціали. $T = 298,15 \text{ K}$

Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Ag}^+ + 1\bar{e} = \text{Ag}$	0,799
$\text{AgCl} + 1\bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Ag}^{2+} + 1\bar{e} = \text{Ag}^+$	2,00
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,66
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\bar{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,31
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	0,22
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,440
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	1,37
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	-0,910
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,740
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_7^{2-} + 3\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0,345
$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	2,870
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,058
$\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,00
$\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510

Продовження табл. 7

Напівреакція	φ° , В
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{MnO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$	0,58
$\text{NO} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,775
$\text{NO} + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,150

Таблиця 8. Константи нестійкості комплексних йонів ($K_{\text{н}}$)

Комплексний йон	$K_{\text{н}}$	Комплексний йон	$K_{\text{н}}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$10 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{Cl}_4)]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,2 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Hg}(\text{I}_4)]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-19}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ca}(\text{ЕДТА})]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$9,6 \cdot 10^{-29}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-26}$

Навчальне видання

**Більченко Михайло Миколайович
Пшеничний Роман Миколайович**

Аналітична хімія. Задачі та вправи

Навчальний посібник

Дизайн обкладинки і макет В.Б. Гайдабрус
Комп'ютерна верстка В.Б. Гайдабрус, А.О. Литвиненко

Підписано до друку 15.07.2015.
Формат 60х84 ¹/₁₆. Папір офсетний
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12,1. Обл.-вид. арк. 11,4.
Тираж 300 прим. Замовлення № 78

Відділ реалізації
Тел./факс: (0542) 65-75-85
E-mail: info@book.sumy.ua

ТОВ «ВТД «Університетська книга»
40009, м. Суми, вул. Комсомольська, 27
E-mail: publish@book.sumy.ua
www.book.sumy.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 489 від 18.06.2001

Надруковано на обладнанні ВТД «Університетська книга»
вул. Комсомольська, 27, м. Суми, 40009, Україна
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 489 від 18.06.2001