

Більченко М. М.

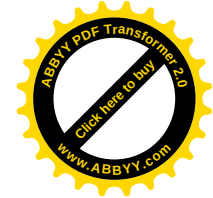
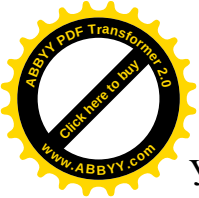
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Задачі і запитання

Суми

Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка

2011



УДК 543.2 (075.8)

ББК 24.4я73

Б 61

Рекомендовано до друку вченою радою Сумського державного
педагогічного університету ім. А. С. Макаренка
(протокол № 10 від 29.06.2011 року)

Рецензенти:

Лебедєв С. Ю. – кандидат хімічних наук, доцент, зав. кафедрою хімії
Сумського державного університету;

Скляр А. М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії
Сумського державного педагогічного університету ім. А. С. Макаренка

Більченко М. М.

Б61 Аналітична хімія. Задачі і запитання / М. М. Більченко. – Суми :
Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2011. – 184 с.

Навчальний посібник укладений відповідно до програми навчальної
дисципліни «Аналітична хімія» для студентів природничих факультетів.
Посібник містить розрахункові задачі та запитання контролю самостійної
роботи з основних розділів аналітичної хімії.

Кожен розділ складається з короткого теоретичного вступу,
прикладів з детальним розглядом розв’язування задач та певної кількості
задач для самостійного розв’язку. Наприкінці розділу наведені контрольні
запитання, які можуть бути використані в підготовці до поточного та
підсумкового контролю знань. Додатки містить довідкову інформацію,
необхідну для розв’язування задач.

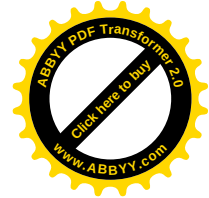
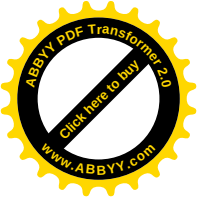
Навчальний посібник рекомендований студентам, які навчаються за
напрямами підготовки у галузі знань «Природничі науки».

УДК 543.2 (075.8)

ББК 24.4я73

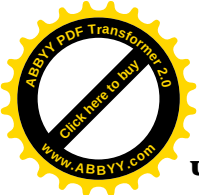
© Більченко М. М., 2011

© Видавництво СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2011

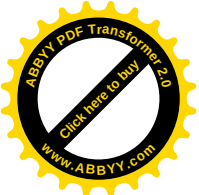


ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
ВСТУП	6
1. Правила та рекомендації до математичних розрахунків	6
2. Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань	9
3. Основні молярні величини. Кількісний склад розчинів.....	14
ЧАСТИНА І. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	21
1. Чутливість аналітичних реакцій	21
2. Хімічна рівновага в гомогенних системах.....	27
2.1. Дисоціація електролітів. Активність. Йонна сила	28
3. Типи хімічної взаємодії у хімічному аналізі	37
3.1. Реакції кислотно-основної взаємодії.....	37
3.1.1. Обчислення рН розчинів кислот і основ	38
3.1.2. Буферні розчини.....	47
3.1.3. Гідроліз солей.....	54
3.2. Реакції осадження-розчинення	63
3.2.1. Рівновага в гетерогенних системах. Добуток розчинності. Розчинність малорозчинних сполук.....	63
3.2.2. Фактори впливу на розчинність малорозчинних сполук	69
3.2.3. Послідовне осадження	77
3.3. Реакції окиснення-відновлення	81
3.3.1. Окисно-відновні потенціали.....	81
3.3.2. Напрямок реакцій окиснення-відновлення	85
3.4. Реакції комплексоутворення	90
3.4.1. Дисоціація комплексних сполук	90
3.4.2. Комплексоутворення в реакціях розчинення та осадження.....	94



ЧАСТИНА II. МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	101
1. Гравіметричний аналіз	101
1.1. Розрахунок наважки речовини і кількості осаджувача	102
1.2. Розрахунки за результатами гравіметричного аналізу	110
2. Титриметричний аналіз	118
2.1. Розчини в титриметричному аналізі	119
2.2. Метод кислотно-основного титрування	127
2.3. Метод осаджувального титрування	139
2.4. Метод комплексометричного титрування	143
2.5. Метод окисно-відновного титрування	149
3. Фізико-хімічні методи аналізу	157
3.1. Електрохімічні методи аналізу	157
3.2. Фотометричні методи аналізу	168
ДОДАТКИ	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	183



ПЕРЕДМОВА

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

Запропонований навчальний посібник укладений у відповідно до програми навчальної дисципліни «Аналітична хімія» для природничих спеціальностей та напрямів підготовки.

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

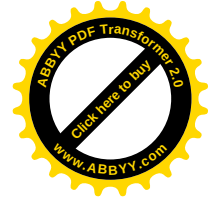
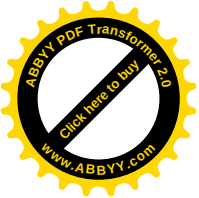
Для оптимальної організації самостійної роботи рекомендується спочатку ознайомитись з основними поняттями теорії та прикладами розв'язання задач, що дає змогу ґрунтовно опанувати дану методику. Посібник містить достатню кількість задач для організації самостійної роботи студентів та укладання контрольних завдань. Наприкінці кожного розділу наведені контрольні запитання, які можуть бути використані для підготовки до поточного і підсумкового контролю знань.

Основу посібника складає багаторічний досвід викладання курсу аналітичної хімії для студентів за напрямом підготовки 6.040101 Хімія. Разом з тим, у роботі використовувались матеріали підручників та посібників, що наведені у списку літератури.

Навчальний посібник написаний з використанням сучасної української хімічної термінології і номенклатури.

Додатки посібника містять таблиці з основним довідковим матеріалом.

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



ВСТУП

1. Правила та рекомендації до математичних розрахунків

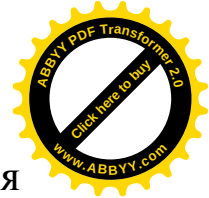
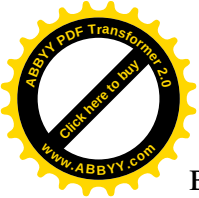
Математичні обчислення є важливою і необхідною частиною аналітичних робіт, а також є обов'язковими у виконанні розрахункових задач. Для одержання точних результатів обчислень необхідно користуватися деякими правилами у виконанні розрахунків.

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: число дослідів, число проб тощо. Округлена цифра є недостовірною. Цифра, яка одержана в результаті вимірювання, як значення відліку між поділками шкали, теж є недостовірною. Достовірними є тільки ті цифри, які одержані внаслідок обчислень в діях з достовірними цифрами.

Правильним є такий результат, в якому всі цифри, крім останньої – достовірні. Точність результату обчислення не може бути вища за точність найменш точного числа в цих розрахунках, тобто кінцевий результат повинен мати стільки ж десяткових знаків (у процесі складання та віднімання), або стільки значущих цифр (у процесі множення та ділення), 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 із *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 у числі між іншими цифрами, 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 випадку нулі краще виключити, а число записати з використанням множника 10^n .

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

У ході проведення математичних операцій число значущих цифр у результаті обчислення визначається точністю заданих, вихідних чисел.

У процесі додавання і віднімання 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: $0,537 + 0,018 + 0,25 = 0,81$.

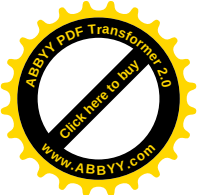
Числа з показниками ступеня трансформують до чисел з найбільшим значенням показника. **Приклад:** $4 \cdot 10^{-5} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 0,004 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^{-2} = 3,0 \cdot 10^{-2}$.

У процесі множення та ділення результат обчислення повинен мати стільки значущих цифр, скільки їх має число із тих що ввійшли до розрахунку, в якому значущих цифр найменше.

Приклад: $0,12 \cdot 9,6784 = 1,2$.

У процесі піднесення числа до ступеня, одержане число має стільки ж цифр скільки їх має число в основі. **Приклад:** $1,25^2 = 1,56$.

Відносна недостовірність результату збільшується в число разів, що дорівнює показнику ступеня. Наприклад, у процесі піднесення до квадрату вона подвоюється.

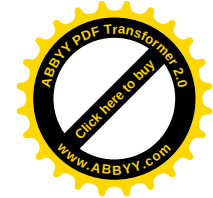


У процесі логарифмування кількість значущих цифр у мантиї дорівнює кількості цифр, яку має нестепеневий член числа. Характеристика логарифма не входить до числа значущих цифр, вона зазначає порядок числа під знаком логарифма.

Приклад: $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$.

У ході обчислення 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.



2. Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань

У процесі проведення хімічного аналізу не обмежуються одиничним визначенням, а виконують, як правило, декілька паралельних визначень для одного й того ж 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.

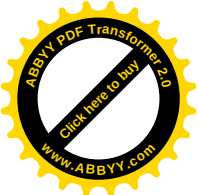
За характером та походженням похибки поділяють на три групи:

1) **промахи** – це грубі похибки, які значно змінюють результат аналізу. Причиною промахів є порушення методики аналізу, некомпетентність аналітика та недбалість у роботі. Промахи практично не можливо виправити.

2) **випадкові похибки** – невизначені за знаком і величиною і практично не передбачувані. 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 дещо однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені та 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.

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

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини x .

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

$$\Delta x_i / \mu \cdot 100\%.$$

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 ($\bar{x}$)** – середнє арифметичне значень вибірки (n).

$$\bar{x} = 1/n \sum x_i,$$

де x_i - окреме одиничне вимірювання, n – вибірка (число паралельних вимірювань, визначень). Якщо число n приймає великі значення, тоді $\bar{x} \rightarrow \mu$, тобто, середнє арифметичне представляє деяке наближення до істинного значення.

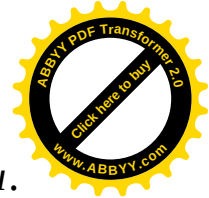
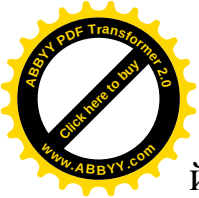
2. **Стандартне відхилення окремого визначення (S)**, яке характеризує розсіювання (дисперсію) результатів у вибірці. Стандартне відхилення має ту ж розмірність що й x .

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

3. **Стандартне відхилення середнього арифметичного ($S_{\bar{x}}$)**, яке оцінює відтворюваність результатів аналізу.

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

4. **Інтервал довірчих значень** – дає оцінку точності методу і правильності результатів аналізу за умови відсутності систематичної похибки. Він вказує, в яких межах найбільш



ймовірна відповідність середнього значення x істинному μ . Інтервал довірчих значень ймовірна відповідність середнього значення x істинному μ . Інтервал довірчих значень визначається кривою t – розподілу Стюдента і обчислюється за формулою:

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

де S_x – стандартне відхилення середнього,

$t_{p, n}$ – коефіцієнт Стюдента при довірчій ймовірності P в залежності від кількості визначень n . Значення коефіцієнтів Стюдента при різних P і n містять довідники (див. додатки, табл. 1);

δ – найбільш ймовірна похибка аналізу при обраній довірчій ймовірності. Чим більше число паралельних визначень n тим менший довірчий інтервал, тим вища точність аналізу.

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

Таким чином, істинне значення (найбільш ймовірне значення) вимірюваної величини знаходиться у довірчому інтервалі:

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

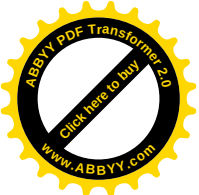
Доцільно розрахувати **відносну похибку визначення** :

$$\pm \delta/x \cdot 100\%$$

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

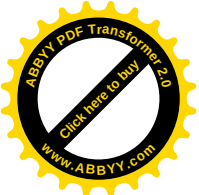
$$Q = x_1 - x_2 / R,$$

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. додатки, табл. 2). Якщо $Q > Q(P, n)$, то це вказує на наявність грубої помилки і сумнівний результат не беруть до уваги у статистичних розрахунках.



Задачі для самостійного розв'язку

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 у мідному купоросі.
6. Обчисліть з точністю до трьох значущих цифр вміст (%) за масою кристалізаційної води у кристалічній соді.
7. Обчисліть абсолютну і відносну недостовірність зважування на технохімічних 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 H₂SO₄ з 98,056 г /моль до 98 г /моль.
11. Обчисліть абсолютну та відносну похибку визначення кристалізаційної води у мідному купоросі, якщо результат аналізу дорівнює 34,8%
12. Обчисліть абсолютну та відносну похибку визначення кристалізаційної води у соді Na₂CO₃ · 10 H₂O, якщо результат аналізу дорівнює 62,4%



13. Обчисліть абсолютну та відносну похибки визначення вмісту Сульфуру у 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 у зразку кальцій карбонату дорівнює 38,4%. Обчисліть абсолютну і відносну похибки визначення.

16. За результатами хімічного аналізу встановлено, що масова частка Феруму у зразку Fe_2O_3 дорівнює 69,4%. Обчисліть абсолютну і відносну похибки визначення.

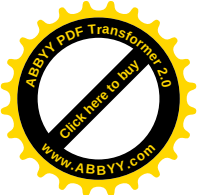
17. У результаті вимірювання водневого показника водного розчину одержали такі значення рН: 2,16; 2,18; 2,20; 2,12; 2,02. Виконайте статистичну обробку результатів вимірювань – обчисліть стандартне відхилення окремого вимірювання та встановіть інтервал довірчих значень.

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 у 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 у пробі природної води має такі значення (мг /л): 0,01; 0,015; 0,017; 0,02. Обчисліть інтервал довірчих значень і відносну похибку визначення.



3. 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».

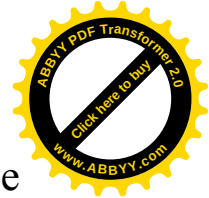
Кількість речовини (n , ν) пропорційна числу структурних одиниць речовини. Одиницею вимірювання кількості речовини є *моль*. 1 моль речовини містить $6,022 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць. Це число є однією з найважливіших констант і має назву – *число Авогадро* (N_A).

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 – $\text{кг}/\text{м}^3$, допускається – $\text{г}/\text{см}^3$, $\text{г}/\text{мл}$, $\text{кг}/\text{л}$.

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

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

Молярна концентрація речовини $c(A)$ – це відношення кількості речовини $n(A)$ до об'єму її розчину $V(A)$. Одиниця вимірювання – $\text{моль}/\text{м}^3$, у практичному користуванні – $\text{моль}/\text{дм}^3$, $\text{моль}/\text{л}$. Застосовується короткий запис одиниці молярної концентрації – M : $c(A) = 1 \text{ моль}/\text{л}$, або $c(A) = 1M$.



Молярна концентрація еквівалентів речовини $c_{\text{екв}}(A)$ – це відношення кількості еквівалентів речовини $n_{\text{екв}}(A)$ до одиниці об'єму її розчину $V(A)$. Одиниці вимірювання – моль /м³, на практиці – моль /дм³, моль /л. Застосовується короткий запис одиниці вимірювання – н. (за традиційною назвою «нормальна» концентрація): $c_{\text{екв}}(A) = 1$ моль /л, або $c_{\text{екв}}(A) = 1$ 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* (Т), одиниця вимірювання – г /мл, г/см³.

Для визначення вмісту речовини (компонента) у 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 (рп).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Визначте масову частку (%) та молярну концентрацію речовини у розчині, який одержали розчиненням 12,0 г натрій сульфату у 200 мл води.

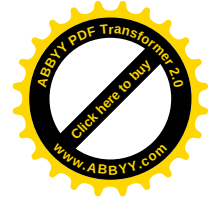
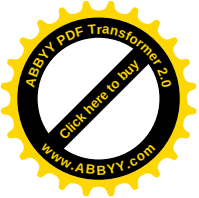
Розв'язування

Визначимо масу розчину, вважаючи що $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 1$ г/см³:

$$m = 12,0 + 200 = 212 \text{ (г)}.$$

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

Для визначення молярної концентрації, розрахуємо кількість речовини:



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

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

$$c = \frac{0,085}{0,2} = 0,425 \text{ (моль/л)},$$

Відповідь: $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5,66\%$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,85 \text{ моль/л}$.

Приклад 2.

Який об'єм 10% -ного розчину H_2SO_4 ($\rho=1,07$) потрібно взяти для приготування 2 л 0,5 М розчину?

Розв'язування

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

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

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

Знайдемо масу 10%-ного 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 потрібно додати до 250 мл хлоридної кислоти з титром $T(\text{HCl}) = 0,036500 \text{ г/мл}$ для приготування 0,2М розчину?

Розв'язування

Визначимо масу HCl у 250 мл кислоти:

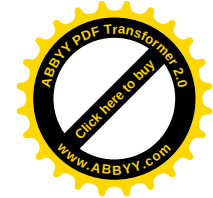
$$T = m/V, m = T \cdot V = 0,03650 \cdot 250 = 9,125 \text{ (г)}.$$

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

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

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 у розчині з $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,022457$ г/мл.

Розв'язування

Величина молярної концентрації дорівнює кількості речовини в 1 л розчину:

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

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

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

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

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

Приклад 5.

Обчисліть масу йонів Na^+ у 500 мл 2М розчину натрій сульфту.

Розв'язування.

Обчислюємо кількість речовини Na_2SO_4 у 500 мл розчину:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = c \cdot V = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ (моль)},$$

за хімічною формулою – кількість речовини Na^+ буде дорівнювати:

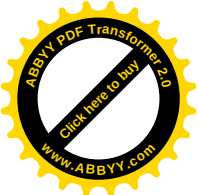
$$n(\text{Na}^+) = 2 \cdot 1 = 2 \text{ моль}.$$

$$m(\text{Na}^+) = n \cdot M = 2 \cdot 23 = 46 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $m(\text{Na}^+) = 46\text{г}.$

Задачі для самостійного розв'язку

22. Який об'єм води треба додати до 100 мл розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 20% та густиною $1,14 \text{ г/см}^3$, щоб приготувати розчин з масовою часткою HCl 3%?



23. Який об'єм 15%-ного розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$) потрібний для приготування 500 мл 2М розчину кислоти?

24. Яка маса мідного купоросу потрібна для приготування 0,5 л розчину з концентрацією Cu^{2+} 0,002 г/мл.

25. Яку масу натрій гідроксиду кваліфікації «технічний» з масовою часткою натрій оксиду 75% потрібно взяти для приготування 400 г розчину з масовою часткою натрій гідроксиду 10%?

26. Яку масу кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і води слід взяти для приготування 200 г 3%-ного розчину барій хлориду?

27. Який об'єм води необхідно долити до 100 мл 20% -ного розчину сульфатної кислоти для одержання розчину з масовою часткою H_2SO_4 5% ?

28. Обчисліть молярну концентрацію натрій гідроксиду у розчині, який одержано розведенням 200 мл 20%-ного розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) до 500 мл.

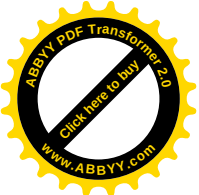
29. Який об'єм 0,1 М розчину хлоридної кислоти можна приготувати з 200 мл розчину, що має $\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$, $\omega(\text{HCl}) = 15\%$?

30. Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалентів речовини Na_2SO_3 , якщо в 250 мл води розчинено 8,2 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

31. Визначте масу кристалогідрату $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ потрібну для приготування 300 г 5%-ного розчину ферум (II) сульфату.

32. Який об'єм води і концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$) потрібно змішати, щоб одержати 1 л розчину густиною $1,30 \text{ г/см}^3$.

33. Яку масу солі потрібно взяти для приготування 250 мл 0,1 М розчину NaNO_3 ? Визначте масову частку натрій нітрату у приготовленому розчині, вважаючи, що густина розчину дорівнює 1 г/дм^3 .



34. Яка маса кристалічної соди потрібна для приготування 0,5 л розчину з концентрацією Na^+ 0,002 г/мл.

35. Визначте масову частку солі (%) у розчині, який утворився внаслідок змішування 150 г 5%-ного розчину NaOH і 250 г 5%-ного розчину HCl .

36. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалентів речовини AlCl_3 у розчині з масовою часткою солі 15% та густиною 1,14 г/см³.

37. Визначити масу води, в якій слід розчинити 25 г мідного купоросу для одержання розчину купрум(II) сульфату з масовою часткою речовини 5%.

38. Розчинність амоніаку у воді за звичайних умов становить близько 700 л в одному літрі води. Розрахуйте масову частку і молярну концентрацію NH_3 в одержаному розчині.

39. Визначте масову частку H_2SO_4 у розчині, що утворився внаслідок розчинення 40 г SO_3 у 120 г розчину з масовою часткою сульфатної кислоти 24,5%.

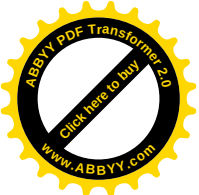
40. Яка масова частка натрій гідроксиду у розчині, густина якого – 1,23 г/см³, а молярна концентрація NaOH становить 0,6 моль/л?

41. Яка масова частка сульфатної кислоти у 2 М розчині, густина якого становить 1,44 г/см³?

42. Обчисліть молярну концентрацію HNO_3 у розчині, одержаного змішуванням 50 мл 2 М розчину кислоти та 150 мл води.

43. Обчисліть молярну концентрацію HCl у розчині з масовою часткою HCl 30%. Густина розчину - 1,15 г/см³.

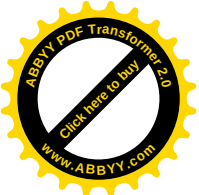
44. Технічний натрій гідроксид масою 5,2 г розчинений у 200 мл води. За даними хімічного аналізу концентрація NaOH у розчині становить 0,5 моль/л. Яка масова частка NaOH у технічному натрій гідроксиді?



45.Зразок натрію металевого 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 у металевому зразку?

46.Обчисліть концентрацію (мг/мл) йонів Калію у 2 М розчині калій сульфату.

47.Обчисліть концентрацію (мг/мл) йонів Натрію у розчині, одержаного розчиненням 1,2 г натрій хлориду у 100 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду.



ЧАСТИНА І.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

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 як мінімальна кількість речовини (сполук, йонів тощо), що може бути визначена даним реактивом за певних умов.

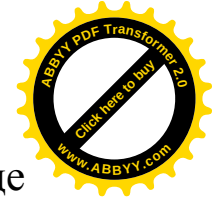
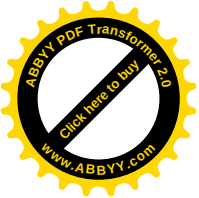
Чутливість аналітичних реакцій або аналітичних реагентів характеризується такими кількісними показниками:

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

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/см^3 , г/мл .

Граничне розбавлення, навпаки, показує, в 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, що дорівнює відкриваному мінімуму.

Кількісні показники чутливості аналітичних якісних реакцій зв'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 йонів 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'язування

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

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

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

Приклад 2.

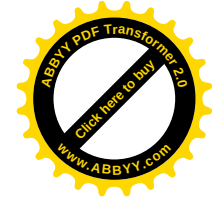
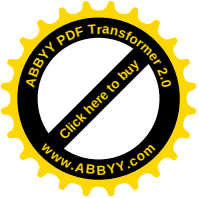
Обчисліть граничне розбавлення розчину, якщо 0,005 мкг K^+ – йону можна відкрити якісною реакцією у розчині об'ємом $0,05 \text{ см}^3$.

Розв'язування

Граничне розбавлення – величина обернена граничній концентрації: $V_{\text{гр.}} = 1 / c_{\text{гр.}}$

Обчислимо граничну концентрацію:

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



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 у 50 см^3 розчину, якщо граничне розбавлення у реакції виявлення Натрій-іону певним аналітичним реагентом становить $5,0 \cdot 10^6 \text{ см}^3\text{/г}.$

Розв'язування

Знаходимо масу Натрій-іону у 50 см^3 розчину:

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

Обчислюємо масу натрій хлориду у 50 см^3 розчину:

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

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

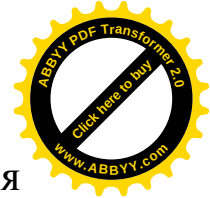
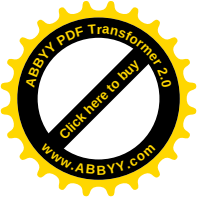
Відповідь: $m(\text{NaCl}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$

Задачі для самостійного розв'язку

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

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

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



51. 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/см³?

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

53. Обчисліть відкриваний мінімум амоній – йону у реакції з реактивом Несслера, якщо за умови граничного розбавлення розчину відносно амоній – йону у $4 \cdot 10^7$ см³/г для його визначення необхідно 2 см³ цього розчину.

54. Гранична концентрація K^+ - йону в якісній реакції з натрій гексанітри́токобальтатом (III) дорівнює 1 : 1050 г/мл. Обчисліть відкриваний мінімум, якщо мінімальний об'єм розчину для відкриття K^+ - йону дорівнює 0,20 см³.

55. Обчисліть граничну концентрацію відкриття Ag^+ - йону хлоридною кислотою, якщо його $m = 2 \cdot 10^{-4}$ мг, $V_{\text{мін.}} = 1,5$ см³.

56. Визначити $m_{\text{мін.}}$ відкриття йонів Cu^{2+} , якщо $c_{\text{гр.}} = 1/250000$ г/см³, мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину для відкриття Cu^{2+} розчином амоніаку дорівнює 0,05 см³.

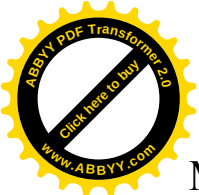
57. Обчисліть граничне розбавлення розчину Ca^{2+} , якщо за певних умов $m_{\text{мін.}} = 0,08$ мкг, $V_{\text{мін.}} = 12,5$ см³.

58. Обчисліть масу солі купрум(II) хлориду у 100 см³ розчину, якщо граничне розбавлення розчину Cu^{2+} у реакції з дитизоном дорівнює 167 000 см³/г.

59. Граничне розбавлення розчину Ca^{2+} у реакції з амоній оксалатом становить 20 000 см³/г. Яка маса кальцій хлориду міститься у 50 мл цього розчину?

60. Обчисліть масу AgI у 50 мл розчину, якщо граничне розбавлення розчину, що містить катіони Ag^+ , у реакції з KI дорівнює 22 000 см³/г.

61. Відкриваний мінімум аналітичної реакції йонів K^+ з натрій гексанітри́токобальтатом (III) дорівнює 0,4 мкг.



Мінімальний об'єм розчину – $0,004 \text{ см}^3$. Визначте граничне розбавлення досліджуваного розчину. Запишіть схему якісної реакції.

62. Відкриваний мінімум йонів Fe^{3+} в аналітичній реакції з калій гексаціаноферратом (II) дорівнює $0,05 \text{ мкг}$. Гранична концентрація $\text{Fe}^{3+} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$. Обчисліть мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину. Запишіть схему якісної реакції.

63. Відкриваний мінімум йонів Ag^+ у реакції з хлоридною кислотою дорівнює $0,1 \text{ мкг}$, мінімальний об'єм досліджуваного розчину - $0,05 \text{ мл}$. Обчисліть граничне розбавлення розчину.

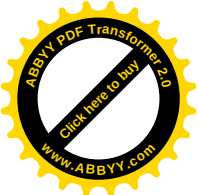
64. Гранична концентрація йонів Ca^{2+} в аналітичній реакції з амоній оксалатом дорівнює $1 : 20\,000 \text{ г/мл}$, мінімальний об'єм розчину – $0,02 \text{ мл}$. Обчисліть відкриваний мінімум Ca^{2+} . Запишіть схему якісної реакції.

65. Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину солі Кобальту (II) дорівнює $0,10 \text{ см}^3$. Гранична концентрація для утворення калій гексароданокобальтату (II) – $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/ см}^3$. Обчислити відкриваний мінімум Co^{2+} - іону в якісній реакції. Запишіть схему якісної реакції.

66. Мінімальний об'єм гранично розбавленого розчину солі плюмбуму дорівнює $0,50 \text{ см}^3$. Гранична концентрація Pb^{2+} - іону для утворення плюмбум йодиду – $1 : 20\,000 \text{ г/ см}^3$. Обчислити відкриваний мінімум Pb^{2+} - іону у якісній реакції.

67. У 100 см води розчинили $0,1428 \text{ г}$ нікол(II) хлориду. Чи буде спостерігатися якісна реакція Ni^{2+} з диметилглюксимом, якщо гранична концентрація Ni^{2+} за цією реакцією становить $1 : 300\,000 \text{ г/ см}^3$?

68. Чи можна виявити йон Cu^{2+} у $0,001 \text{ М}$ розчині CuCl_2 дією розчином амоніаку, якщо гранична концентрація Cu^{2+} за цією реакцією становить $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ г/ см}^3$?

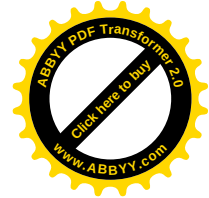
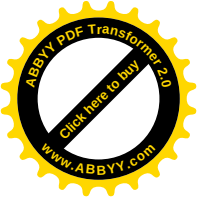


69. Зробіть висновки про чутливість реакцій виявлення Ag^+ – іону за допомогою KCl та KI враховуючи такі результати: у реакції з KCl $m_{\text{мін.}} = 0,12$ мкг, $V_{\text{мін.}} = 14,0$ см³; у реакції з KI , $m_{\text{мін.}} = 0,08$ мкг, $V_{\text{мін.}} = 10,5$ см³.

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

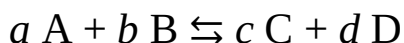
2) $V_{\text{гр.}} = 1:13000$ см³/г; $V_{\text{мін.}} = 3,5$ см³.

71. Яка аналітична реакція є більш чутливою: виявлення йонів Pb^{2+} хлоридною кислотою, $c_{\text{гр}}(\text{Pb}^{2+}) = 1 : 20000$ г/см³ чи калій йодидом, $V_{\text{гр}}(\text{Pb}^{2+}) = 100000$ см³/г ?



1. Рівновага у гомогенних системах

Хімічний аналіз ґрунтується на реакціях хімічної взаємодії, більшість з 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*

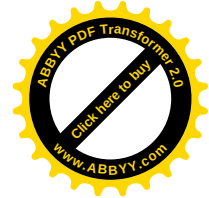
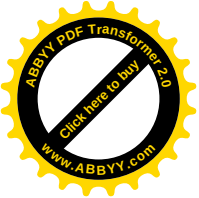
$$K^0 = \frac{a(C) a(D)}{a(A) a(B)},$$

де – a активності вихідних речовин і продуктів реакції.

Активність і рівноважна концентрація йонів функціонально зв'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.



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 випадку називається *константою дисоціації*:

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

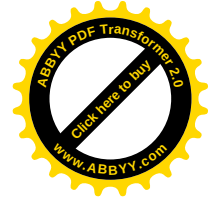
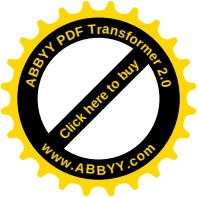
Величина константи дисоціації слабого електроліту є показником зміщення електролітичної рівноваги і кількісною характеристикою здатності слабого електроліту дисоціювати на йони.

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

$$\alpha = \frac{c_{\text{йон}}}{c_0},$$

де $c_{\text{йон.}}$, c_0 – 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, установлений В. Оствальдом у вигляді рівняння



$$K_d = c_0 \alpha^2 / 1 - \alpha$$

де c_0 – молярна концентрація електроліту.

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

$$K_d = c_0 \alpha^2, \text{ звідси } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c_0}}$$

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

Поведінка сильних електролітів та їх кількісна характеристика розглядаються в межах теорії сильних електролітів. Сильні електроліти у розчинах практично повністю дисоціюють, створюючи високу концентрацію йонів, що в 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:

$$a_i = \gamma_i c_i$$

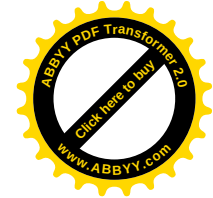
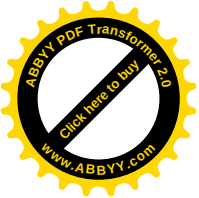
Коефіцієнт активності йону γ_i є показником відхилення поведінки йону в реальних розчинах від його поведінки в ідеальних розчинах; показником відмінності між активною і аналітичною (загальною) концентраціями йонів у розчин. Величина коефіцієнта активності йону залежить від його заряду і концентрації, 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 представлене рівнянням Дебая-Хюккеля:



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

де A – температурний коефіцієнт (при 250С $A = 0,51$).

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

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

Величини коефіцієнтів активності індивідуальних йонів при різних значеннях йонної сили а також усереднені коефіцієнти активності для розчинів електролітів, розраховані за рівнянням Дебая-Хюккеля, наводяться у 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

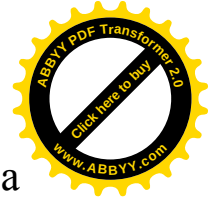
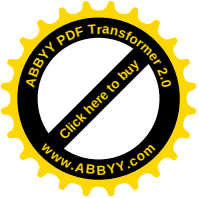
Приклад 1.

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 у довіднику).

Розв'язування

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:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = 5,92 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% = 0,6\%.$$

Відповідь: $\alpha = 0,6\%$

Приклад 2.

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

Розв'язування

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



За визначенням, $\alpha = [\text{NH}_4^+] / c_0(\text{NH}_4\text{OH})$,

звідси, $[\text{NH}_4^+] = \alpha \cdot c_0(\text{NH}_4\text{OH})$;

Ступінь дисоціації амоній гідроксиду обчислюємо за рівнянням Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,4 \cdot 10^{-3}.$$

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

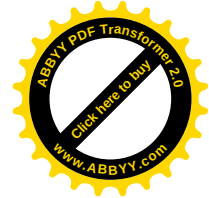
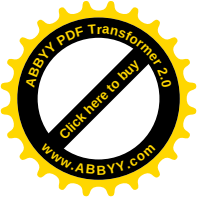
Приклад 3.

Обчисліть константу дисоціації ацетатної кислоти, якщо ступінь дисоціації кислоти у 0,1 М розчині при $t = 20^\circ\text{C}$ дорівнює $1,3^2 \cdot 10^{-3}$.

Розв'язування

Ацетатна кислота дисоціює у водному розчині за схемою:





Константа дисоціації ацетатної кислоти має вираз:

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

За рівнянням Оствальда $K_d = c_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$;

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

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

Приклад 4.

Обчисліть активність Калій -іонів у 0,2 М розчині K_2SO_4 .

Розв'язання

Активність йонів знаходиться у співвідношенні з концентрацією

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i,$$

величина коефіцієнту активності γ_i залежить від йонної сили розчину електроліту, за формулою Дебая-Хюккеля: $\lg \gamma = - A z^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$.

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

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

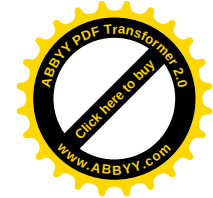
За рівнянням Дебая-Хюккеля обчислюємо коефіцієнт активності:

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

Обчислюємо активність K^+ - іонів:

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

Відповідь: $a(\text{K}^+) = 0,12$.



Приклад 5.

Ацетатна кислота у 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 вираз:

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

Оскільки, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$;

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Знайдемо c_0 і $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}; \alpha = 0,06.$$

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,03 \cdot 1000 \cdot 1,11}{60} = 0,5 \text{ (моль/л)}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot c_0 = 0,06 \cdot 0,5 = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

$$K_d = \frac{0,3 \cdot 10^{-2}}{0,5 - 0,003} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

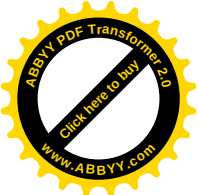
Відповідь: $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Задачі для самостійного розв'язку

72. Обчисліть ступінь дисоціації ацетатної кислоти у 0,2 М розчині

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

74. Обчисліть ступінь дисоціації карбонатної кислоти за першою стадією у 0,1 М розчині.



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

76. Визначте масу мурашиної кислоти, яка знаходиться в 1 л розчину, якщо ступінь дисоціації кислоти у цьому розчині становить 1,4%.

77. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів NH_4^+ у 0,1 М розчині амоніаку.

78. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів NH_4^+ у розчині, який одержано розчиненням 1 л (н.у.) амоніаку у 200 мл води.

79. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів H^+ у розчині, який одержано розчиненням 2,2 л CO_2 (н.у.) у 500 мл води.

80. Обчисліть константу дисоціації ацетатної кислоти, якщо її ступінь дисоціації у 0,1 М розчині дорівнює 1,5%.

81. Обчисліть константу дисоціації H_2S за першою стадією, якщо $[\text{HS}^-]$ у 0,1 М розчині дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

82. Визначте концентрацію йонів H^+ у 0,02 М розчині амоніаку.

83. Обчисліть константу дисоціації карбонатної кислоти за першою стадією, якщо у 0,05 М розчині за даних умов кислота дисоціює на 0,2%.

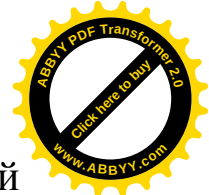
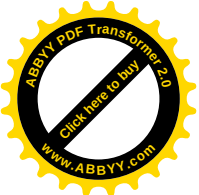
84. Обчисліть йонну силу 0,5 М розчину натрій сульфату.

85. Обчисліть йонну силу розчину, в якому міститься 2 моль/л кальцій хлориду і 1 моль/л натрій хлориду.

86. Обчисліть йонну силу розчину, який одержано розчиненням 1,4 г натрій сульфату у 100 мл води

87. Обчисліть активність Кальцій – йонів у 0,5 М розчині кальцій хлориду.

88. Обчисліть активність йонів Cl^- у розчині, який приготовлено розчиненням 2,5 г KCl і 1,2 г K_2SO_4 у 200 мл води.

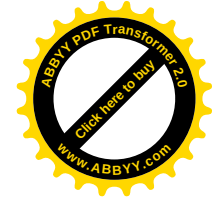
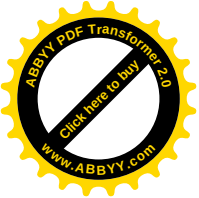


89.Обчисліть активність іонів Al^{3+} у 2 М розчині алюміній хлориду.

90.Обчисліть активність іонів H^+ у розчині, який одержано змішуванням 50 мл 2 М розчину ацетатної кислоти і 50 мл 2 М розчину калій хлориду.

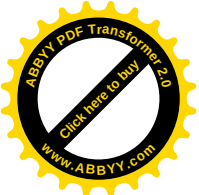
91.77. Обчисліть активність іонів Al^{3+} , SO_4^{2-} у розчині, який містить 0,5 моль/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 2 моль/л H_2SO_4 .

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



Контрольні запитання

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



3. Типи хімічної взаємодії у хімічному аналізі

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 напрямі та повноті перебігу хімічних реакцій.

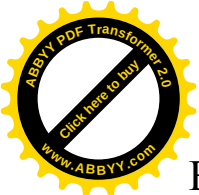
Кисотно-основна взаємодія відбувається за рахунок перенесення протону від однієї реагуючої частинки до іншої. За *протолітичною* теорією Бренстеда і Лоурі (1923 р.), яка є найбільш визнаною, кислота є донором протона, а його основою є акцептором. Є сполуки, які здатні віддавати і приймати протони, вони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



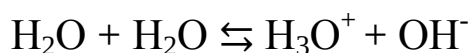
Кислота основа

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 більш 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, 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

$$K(\text{H}_2\text{O}) = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-).$$

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

3.1.1. Йонний добуток води.

Обчислення pH розчинів кислот і основ

Вода є амфолітом. Під час її йонізації встановлюється рівновага:



Реакція йонізації води характеризується константою рівноваги.

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})},$$

або для процесу у скороченому вигляді:



$$K = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})}.$$

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

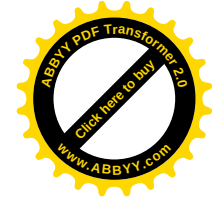
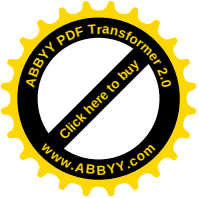
$$K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{-16}$$

Величина $[\text{H}_2\text{O}]$ стала і тому добуток $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ теж стала величина і має назву *йонний добуток води*, позначається K_w або $K_{\text{H}_2\text{O}}$:

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

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

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



або за інших концентрацій йонів Гідроген і гідроксид:

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

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

$$-lg[H^+] = pH$$

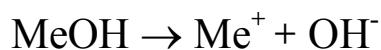
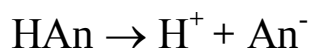
$$-lg[OH^-] = pOH.$$

Йонний добуток води також можна представити у вигляді логарифмічного рівняння:

$$pH + pOH = 14$$

Це рівняння справедливе не тільки для води, але і для водних розчинів кислот, основ, солей.

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



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

$$c(H^+) = c(HAn); c(OH^-) = c(MeOH).$$

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

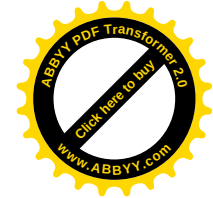
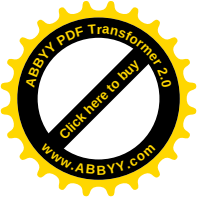
$$pH = -lg c(HAn); pOH = -lg c(MeOH).$$

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:

$$pH = -a(H^+); pOH = a(OH^-).$$

Активність йонів знаходиться у взаємозв'язку з концентрацією:

$$a_i = \gamma_i c_i, \text{ де}$$



a_i – активність йону; γ_i – коефіцієнт активності йону.

Рівень міжйонної взаємодії визначається величиною йонної сили розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z^2,$$

де c_i – концентрація йонів (катионів і аніонів), моль/л; z – заряди йонів.

Коефіцієнт активності йонів можна визначити за рівнянням Дебая-Хюккеля:

$$\text{якщо } I \leq 0,01, \lg \gamma = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I},$$

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

Значення коефіцієнтів активності наведені також, у довідниках з аналітичної та фізичної хімії, якщо відомі величини z , 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:

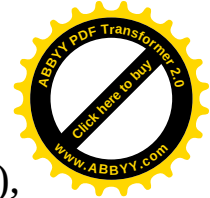


Згідно закону діючих мас, ці процеси характеризуються константами рівноваги:

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

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

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



Ураховуючи, що $[H^+] = \alpha \cdot c_0(HA)$, $[OH^-] = \alpha \cdot c_0(MeOH)$, концентрація йонів Гідрогену та гідроксиду може бути розрахована з допомогою рівнянь:

$$[H^+] = \sqrt{K_d(HAn)C_0(HAn)}, \text{ pH} = \frac{1}{2}(pK(HAn) - \lg C_0(HAn));$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_d(MeOH)C_0(MeOH)}, \text{ pH} = \frac{1}{2}(pK(MeOH) - \lg c_0(MeOH)).$$

Наведені рівняння використовуються для обчислення pH розчинів кислот та основ.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

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

Розв'язування

Нітратна кислота сильний електроліт, дисоціює у розчині за схемою:



Не враховуючи йонну силу розчину, вважатимемо:

$$c(H^+) = c_0(HNO_3) = 0,01 \text{ моль/л, тоді } \text{pH} = -\lg c(H^+) = -\lg 0,01 = 2.$$

Для обчислення величини pH, враховуючи йонну силу розчину HNO_3 , потрібно визначити йонну силу розчину і $a(H^+)$:

$$I = \frac{1}{2}(c(H^+) \cdot z^2(H^+) + c(NO_3^-) \cdot z^2(NO_3^-)) = 0,01$$

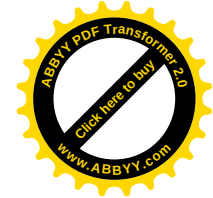
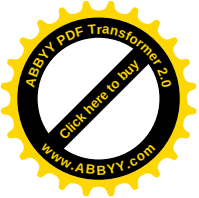
у таблиці довідника знаходимо, що при $I = 0,01$, $\gamma(H^+) = 0,91$.

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

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

Отже, в розбавлених розчинах сильних електролітів йонна сила мало впливає на величину pH.

Відповідь: $\text{pH}(HNO_3) = 2,05$.



Приклад 2.

250 мл розчину містять 0,1 г натрій гідроксиду. Визначте рН розчину з урахуванням йонної сили.

Розв'язування

Розраховуємо молярну концентрацію NaOH:

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

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: рН = 11,95.

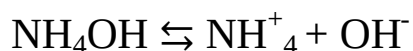
Приклад 3.

Обчисліть рН 0,2 М розчину амоніаку.

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

Розв'язування

Гідратований амоніак є слабкою основою:



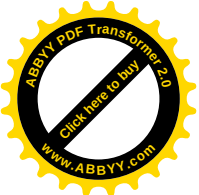
Обчислюємо рівноважну концентрацію OH^- , використовуючи дані умови задачі та рівняння Оствальда:

$$[\text{OH}^-] = c_0 \cdot \alpha = \sqrt{c_0 K_d} = \sqrt{0,2 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

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

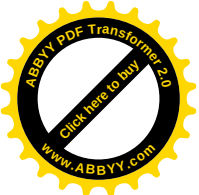
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,27.$$

Відповідь: рН = 11,27.



Задачі для самостійного розв'язку

93. Обчисліть рН розчину, в якому $[H^+]$ дорівнює 0,05 моль/л.
94. Обчисліть $[OH^-]$ у розчині, якщо його рН дорівнює 6,4.
95. Наскільки зміниться рН розчину з концентрацією OH^- $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, якщо розчин розбавити водою в чотири рази?
96. Яке значення рН матиме розчин одержаний змішуванням 200 мл води та 100 мл розчину, в якому рН якого дорівнює 2,0?
97. Яка концентрація йонів H^+ та OH^- у розчині з рН = 6; рН = 10 ?
98. Обчисліть рН розчину хлоридної кислоти, у якому $\omega(HCl) = 0,1 \%$.
99. Обчисліть рН розчину сульфатної кислоти, у якому $\omega(H_2SO_4) = 0,1 \%$.
100. Обчисліть рН розчину, 250 мл якого містить 2,0 г NaOH.
101. Розрахуйте рН розчину, що утворився внаслідок взаємодії 0,46 г натрію з 200 мл води.
102. Обчисліть масу натрій гідроксиду у 0,5л розчину, рН якого дорівнює 12, вважаючи, що основа дисоціює повністю.
103. Обчисліть рН розчину, одержаного змішуванням 10 мл 0,01 М розчину NaOH і 100 мл води.
104. Обчисліть ступінь дисоціації дигідроген сульфїту за першою стадією у розчині з масовою часткою SO_2 4% і густиною 1,104 г/см³, якщо рН розчину дорівнює 3.
105. Обчисліть ступінь дисоціації гідратованого амоніаку у 0,2 М розчині, якщо рН цього розчину дорівнює 11,5.
106. Визначте концентрацію йонів HS^- та S^{2-} у 0,1 М розчині H_2S .
107. Визначте концентрацію аніонів SO_3^{2-} у 0,2 М розчині H_2SO_3 .



108. Обчисліть рН 0,05 М розчину метанової (мурашиної) кислоти.

109. Обчисліть рН 0,02 М розчину карбонатної кислоти, враховуючи першу стадію її дисоціації.

110. Обчисліть рН водного розчину амоніаку, якщо $\omega(\text{NH}_3) = 3\%$, $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$.

111. Обчисліть рН 0,1 М розчин H_2S ? В розрахунках використовуйте константу дисоціації дигідроген сульфіді за першою стадією.

112. Яке значення рН матиме водний розчин амоніаку, 0,5 л якого містять 1,5 моль NH_3 ?

113. Розрахуйте величину рН у розчині, який одержано розчиненням 4,48 л (н.у.) H_2S в 1 л води.

114. Водний розчин, насичений CO_2 до концентрації 0,034 моль/л і рН 3,7. За умови, що весь CO_2 знаходиться у складі карбонатної кислоти, розрахуйте її константу дисоціації за першою стадією.

115. За наведеними даними для водного розчину амоніаку:

$c(\text{NH}_3)$, моль/л	1	0,1	0,01
рН	11,6	11,1	10,6

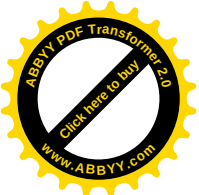
розрахуйте $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$.

116. Покажіть розрахунками, як зміниться рН розчину, якщо до 50 мл 2 н. розчину сульфїтної кислоти додати 150 мл води.

117. Обчисліть молярну концентрацію метанової (мурашиної) кислоти, якщо рН її розчину дорівнює 2,6, $K_{\text{д}}(\text{НСООН}) = 1,78 \cdot 10^{-4}$.

118. Обчисліть ступінь дисоціації та константу дисоціації ацетатної кислоти у 0,5 М розчині, який має рН 1,95.

119. Розчин нітритної кислоти має рН 2.1, масова частка HNO_2 дорівнює 0,9%. Обчисліть константу її дисоціації, вважаючи, що густина розчину дорівнює 1 г/см^3 .



120. До 200 мл розчину ацетатної кислоти з $\text{pH} = 4$ добавили 2 мл ацетатної кислоти, $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3\%$, $\rho = 1,05$. Визначте pH одержаного розчину.

121. Який об'єм 0,2 М розчину HCl потрібно прибавити до 50 мл 0,1 М розчину NaOH , щоб одержати розчин з $\text{pH} = 10,5$.

122. Яку масу натрій гідроксиду потрібно розчинити в 100 мл 0,1 М розчину сульфатної кислоти, щоб одержати розчин з $\text{pH} = 9,0$?

123. 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.

124. У 5 М розчині калій гідроксиду $\gamma(\text{K}^+) = 0,5$, $\gamma(\text{OH}^-) = 0,5$. Обчисліть pH цього розчину.

125. До розчину амоніаку додали розчин HCl такої ж концентрації. В одержаному розчині $c(\text{NH}_4^+) = 0,01$ моль/л. Обчисліть pH одержаного розчину.

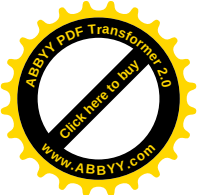
126. Обчисліть молярну концентрацію сульфат-іонів у розчині сульфатної кислоти з $\text{pH} = 2$.

127. Обчисліть pH розчину, одержаного змішуванням рівних об'ємів 0,1 М розчину сульфатної кислоти і 2М розчину натрій сульфату. В обчисленнях зважте на йонну силу розчину.

128. Обчисліть pH розчину, враховуючи йонну силу, одержаного змішуванням 5 мл 25%-го розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,147$) та 200 мл води.

129. 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.

130. Обчисліть pH 5%-ного розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$), а також визначте відносну похибку при обчисленні pH без урахування йонної сили розчину.



131. До 10 мл води додали 5 мл 10%-ного розчину хлоридної кислоти ($\rho=1,05 \text{ г/см}^3$). Визначте рН розчину з урахуванням йонної сили.

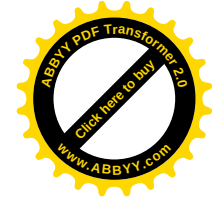
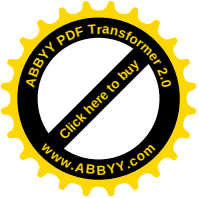
132. Яке значення рН матиме розчин, одержаний внаслідок змішування 50 мл 2 М розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і 50 мл 0,1 М розчину H_2SO_4 . Врахувати йонну силу розчину.

133. Визначте рН розчину, який одержано розчиненням 1,5 г калій гідроксиду в 200 мл 1 М розчину калій сульфату. Врахувати йонну силу розчину.

134. Порівняйте значення рН 0,5 М розчинів хлоридної та сульфатної кислот, з урахуванням йонної сили.

135. Обчисліть рН розчину, який містить 0,1 моль H_2SO_4 та 0,02 моль Na_2SO_4 .

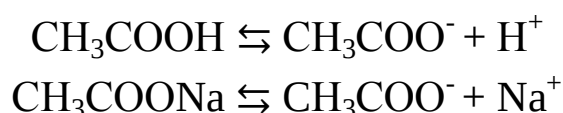
136. Розчин сульфатної кислоти має рН 2,2. Обчисліть молярну концентрацію та молярну концентрацію еквівалентів Гідроген -іонів, з урахуванням йонної сили розчину.



3.1.2. Буферні розчини

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

Одним з прикладів такого явища є зменшення дисоціації слабких кислот та основ унаслідок внесенні в їх розчини добре розчинених солей цих же кислот або основ. Наприклад:



Збільшення концентрації ацетат-іонів, внаслідок повної дисоціації натрій ацетату порушить існуючу рівновагу та відновлення її відбудеться в результаті взаємодії іонів H^+ і CH_3COO^- до утворення молекул CH_3COOH . Отже, рівновага зміщується і ступінь дисоціації слабкого електроліту зменшується.

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

$$K_{\text{д.}} = \frac{[\text{H}^+]^+ C_o(\text{A}^-)}{C_o(\text{HA})}, \text{ звідси } [\text{H}^+] = K_{\text{д.}} \cdot \frac{C_o(\text{HA})}{C_o(\text{A}^-)},$$

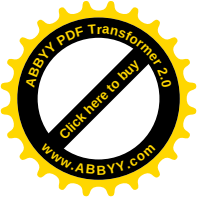
а також

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_o(\text{HA})} \cdot 100\% = \frac{K}{C(\text{A}^-)} \cdot 100\%.$$

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

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

$$[\text{A}^-] = K_{\text{д.}} \cdot \frac{C(\text{HA})}{C(\text{H}^+)}$$



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

Буферними називаються розчини, які здатні підтримувати сталим значення рівноважної концентрації будь якого йону, зокрема, йонів Гідрогену. Ця здатність зберігається у процесі незначного розведення буферних розчинів, а також у ході внесення в буферний розчин незначної кількості сильної кислоти чи основи.

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.

Для кислоти HAn : $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$;

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}, \text{ допускаючи,}$$

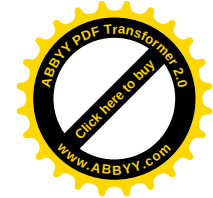
що $[\text{HAn}] = c(\text{HAn})$; $[\text{An}^-] = c(\text{An}^-) = c(\text{солі})$,

$$\text{тому } [\text{H}^+] = K_{\text{д}} \cdot \frac{c(\text{HAn})}{c(\text{An}^-)}, \text{ рН} = pK - \lg \frac{c(\text{HAn})}{c(\text{An}^-)}$$

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

Обчислення рН буферного розчину, що складається із слабкої основи MeOH та її солі MeAn , виконуємо за рівняннями:

$$\text{рОН} = pK + \lg \frac{c(\text{Me}^+)}{c(\text{MeOH})}, \text{ рН} = 14 - \text{рОН}.$$

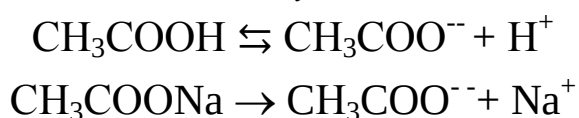


Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

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

Розв'язування



Знаходимо молярну концентрацію CH_3COONa ,

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

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

$$\text{За рівнянням } [H^+] = K_d \cdot \frac{C(HA)}{C(A^-)},$$

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

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

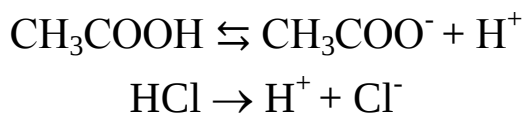
$$\text{Відповідь: } [H^+] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } \alpha = 1,75 \cdot 10^{-2} \%.$$

Приклад 2.

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

Розв'язування

Запишемо рівняння дисоціації кислот:

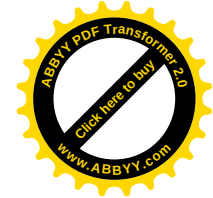
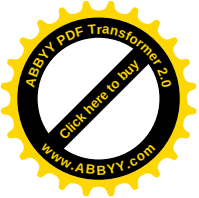


Знайдемо концентрацію ацетатної кислоти $c(CH_3COOH)$ та $[H^+]$ в суміші:

$$M(CH_3COOH) = 60 \text{ г/моль}$$

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

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



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

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

Знаходимо α (CH_3COOH):

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

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

Приклад 3.

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

Розв'язування

Суміш слабкої кислоти та її солі є кислотним буферним розчином, для якого рН 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:

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

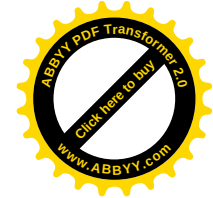
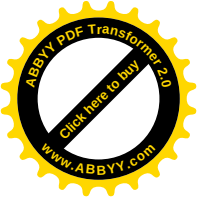
$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \cdot 30 / 80 = 0,04 \text{ (моль/л)},$$

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

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

$$\text{pH} = 4,76 + \lg (0,188 / 0,0375) = 5,46$$

Відповідь: $\text{pH} = 5,46$



Приклад 4.

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

Розв'язування

Внаслідок змішування розчинів HCl і NH₃ відбудеться хімічна взаємодія і утвориться буферна суміш NH₄Cl і NH₄OH. Величина рН буферного розчину з основними властивостями обчислюється за рівнянням:

$$pH = 14 - pK - \lg(c_{\text{солі}}/c_{\text{осн.}}).$$

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 NH₃ і концентрацією HCl :

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

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

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

Відповідь: рН = 8,73

Приклад 5.

Який об'єм 0,25 М розчину CH₃COONa потрібно додати до 50 мл 0,1 М розчину CH₃COOH, щоб одержати буферну суміш з рН = 3,0.

Розв'язування

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

$$c(\text{HAc}) = 0,1 \cdot 50/(50+x), \quad c(\text{солі}) = 0,25 \cdot x/(50+x).$$

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

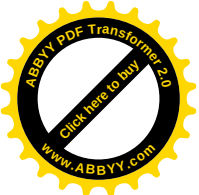
Проведемо відповідні розрахунки за наведеним рівнянням:

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

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

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

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



Задачі для самостійного розв'язку

137. 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 .

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

139. До 20 мл 0,5% -ного розчину NH_3 добавили 10 мл 2% -ного розчину NaOH . Визначте ступінь дисоціації амоніаку в одержаному розчині. Густина розчину дорівнює 1 г/см^3 .

140. 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?

141. Як зміниться α ацетатної кислоти, якщо її 0,1 М розчин насичувати HCl (газ.) до концентрації 0,05 моль/л

142. Як зміниться α ацетатної кислоти, якщо до 50 мл 2 М розчину ацетатної кислоти додати 50 мл 2 М розчину HCl ?

143. Обчисліть pH розчину, який містить 0,1 моль/л NH_3 та 0,2 моль/л NH_4Cl .

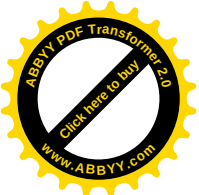
144. Обчисліть pH розчину, який містить однакову кількість натрій гідроген- і дигідрофосфату. $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

145. Обчисліть pH розчину, який містить однакову кількість ацетатної кислоти і натрій ацетату.

146. Як зміниться pH розчину амоніаку, якщо в 500 мл 1 М розчину NH_3 розчинити 2,68 г амоній хлориду.

147. Обчисліть pH буферного розчину, який містить 200 мл 0,2 М розчину ацетатної кислоти і 200 мл 0,5 М розчину натрій ацетату.

148. Обчисліть pH буферного розчину, який одержано розчиненням 12,0 г натрій ацетату в 500 мл 2 М розчину ацетатної кислоти.



149. Обчисліть рН буферного розчину, одержаного змішуванням 50 мл 0,2 М розчину ацетатної кислоти та 25 мл 0,2 М розчину натрій гідроксиду.

150. Обчисліть рН буферного розчину, одержаного змішуванням 20 мл 0,5 М розчину натрій гідроксиду та 30 мл 0,2 М розчину натрій гідрогенкарбонату.

151. Обчисліть рН буферного розчину, 200 мл якого містить 0,01 моль NH_3 та 0,02 моль NH_4Cl .

152. Обчисліть рН буферного розчину одержаного розчиненням в 1000 мл води 5,5 г форміатної кислоти та 5,2 г калій форміату.

153. Як зміниться рН буферного розчину, який містить 0,1 моль амоній нітрату та 0,02 моль амоніаку, якщо його розбавити водою в 4 рази?

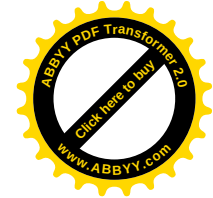
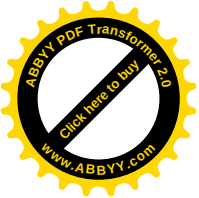
154. Яку кількість речовини натрій ацетату потрібно розчинити в 200 мл 2 М ацетатної кислоти, щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 4,0$?

155. Який об'єм 0,1 М розчину NH_4Cl необхідно додати до 50 мл 0,2 М розчину амоніаку, щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 10,0$?

156. Яку масу речовини NH_4Cl потрібно розчинити в 200 мл 1% - ного розчину амоніаку ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 9,0$?

157. Який об'єм 1% - ного розчину NaOH ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) потрібно додати до 20 мл 0,2 М розчину ортофосфатної кислоти, щоб одержати буферну суміш з $\text{pH} = 7,0$?

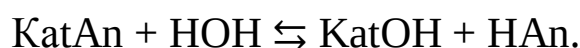
158. Обчисліть рН амоніачного буферного розчину, який утвориться внаслідок змішування 400 мл води і 100 мл буферного розчину з $\text{pH} = 10$.



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.

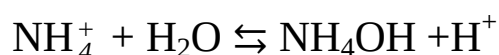
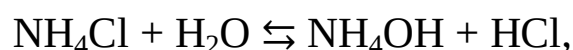
У загальному вигляді гідроліз солі KatAn відбувається за схемою:



Отже, гідроліз солей – це зворотний процес, який розглядається як окремий випадок хімічної рівноваги та можна кількісно оцінювати константою рівноваги, яка має назву *константа 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:

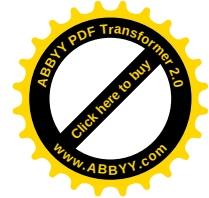
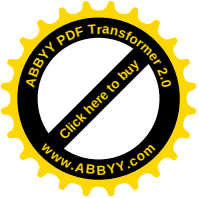


$$K_c = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

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

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

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



$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K(NH_4OH)}.$$

Загальний вигляд константи для даного типу гідролізу:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{осн}},$$

де $K_{осн}$ - константа дисоціації слабкого електроліту (основи),
що утворився внаслідок гідролізу;

K_w - йонний добуток води

Ступінь гідролізу $h = c_r / c_0$, розраховується в даному випадку
за допомогою рівняння:

$$h = \frac{c_r}{c_0} = \frac{[H]}{c_0} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{осн} \cdot c_0}} \cdot 100\%.$$

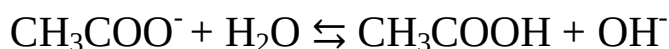
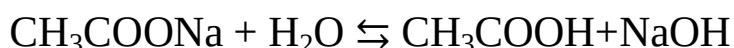
Визначення рН розчину солі такого типу виконується за
рівняннями:

$$[H^+] = h \cdot c_0 = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_{осн}}}, \text{ рН} = -\lg[H^+],$$

або за робочою формулою, одержаною внаслідок
логарифмування:

$$\text{рН} = -\lg[H^+] = 7 + \frac{1}{2}pK_{осн} - \frac{1}{2}\lg c_0.$$

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



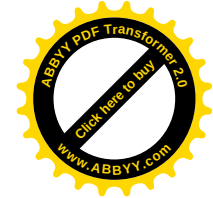
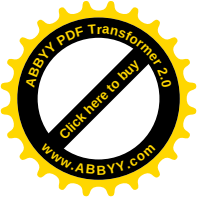
$$K_h = \frac{K_w}{K(CH_3COOH)}, \text{ або в загальному вигляді: } K_h = \frac{K_w}{K_{кисл}}.$$

Ступінь гідролізу визначається за рівнянням:

$$h = \frac{[OH]}{c_0} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{K_w}{K_{кисл} c_0}} \cdot 100\%,$$

а рН розчину солі такого типу за рівнянням:

$$[OH^-] = h c_0 = \sqrt{\frac{K_w c_0}{K_{кисл}}}, \text{ рОН} = -\lg [OH^-], \text{ рН} = 14 - \text{рОН}.$$

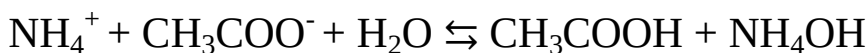
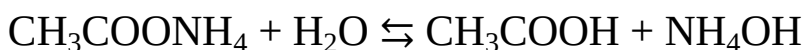


Або обчислення рН за робочою формулою:

$$pOH = 7 + \frac{1}{2}pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2}\lg c_0,$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg c_0.$$

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 ступеню гідролізу такої солі з константами дисоціації визначається за допомогою рівняння:

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

Для розчинів солей даного типу рН визначається за умови, якщо

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

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

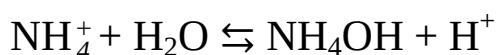
Приклади розв'язування задач

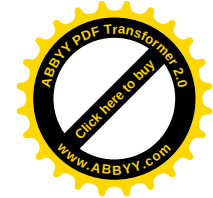
Приклад 1.

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

Розв'язування

Гідроліз солі NH_4NO_3 відбувається за рівнянням:





$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K(NH_4OH)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

Ступінь гідролізу розраховується за рівнянням:

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

Обчислюємо рН:

$$pH = -\lg[H^+]; [H^+] = h \cdot c_o;$$

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

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

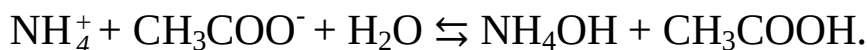
Відповідь: $h = 0,02\%$, $pH=5,62$

Приклад 2.

Обчисліть ступінь гідролізу солі і рН 0,5 М розчину CH_3COONH_4 .

Розв'язування

Запишемо рівняння гідролізу:



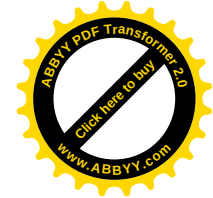
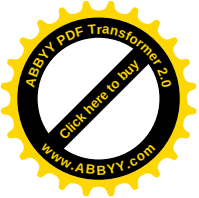
$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 3,06 \cdot 10^{-5}$$

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:

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

Відповідь: $h = 0,6\%$, $pH = 7$.

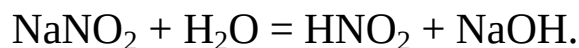


Приклад 3.

Визначте концентрацію натрій нітриту у розчині з $pH=7,8$.

Розв'язування

У розчині відбувається гідроліз за схемою:



Значення pH розчину солі, утвореною слабкою кислотою обчислюється за робочою формулою: $pH = 7 - \frac{1}{2}pK_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2}\lg c_0$.

Якщо відомі значення pH і $pK_{\text{кисл.}}$, за наведеною формулою обчислюємо концентрацію солі, c_0 :

$$\lg c_0 = 2pH - 14 + pK_{\text{кисл.}}$$

$$\lg c_0 = 2 \cdot 7,8 - 14 - 4,76 = -3,16$$

$$c_0 = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{Відповідь: } c_0 = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Задачі для самостійного розв'язку

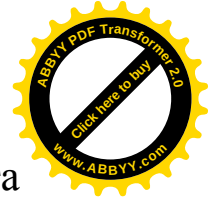
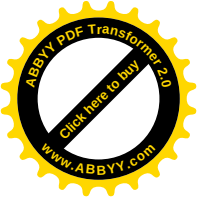
159. Запишіть рівняння гідролізу натрій ацетату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі у 0,02 М розчині.

160. Запишіть рівняння гідролізу натрій сульфіді та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією у 0,5 М розчині.

161. Запишіть рівняння гідролізу натрій карбонату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією у 0,2 М розчині.

162. Запишіть рівняння гідролізу натрій ортофосфату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою та другою стадіями у 0,1М розчині.

163. Запишіть рівняння гідролізу ферум(III) хлориду та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою стадією у 0,2М розчині.



164. Запишіть рівняння гідролізу алюміній сульфату та обчисліть ступінь гідролізу цієї солі за першою та другою стадіями у 0,5 М розчині.

165. Обчисліть, яке значення рН матиме 0,1М розчин натрій ацетату?

166. Обчисліть ступінь гідролізу калій нітриту і значення рН 0,01М розчину цієї солі.

167. Обчисліть ступінь гідролізу амоній хлориду і значення рН 2М розчину цієї солі.

168. Обчисліть ступінь гідролізу NaHCO_3 і значення рН 0,2М розчину цієї солі.

169. Яке значення рН матиме розчин приготовлений розчиненням 5,3 г натрій карбонату у 200 мл води? В обчисленнях враховуйте тільки першу стадію гідролізу солі.

170. Яке значення рН матиме розчин приготовлений розчиненням 5,2 г амоній хлориду у 200 мл води.

171. Обчисліть рН 0,01 М розчину амоній ацетату.

172. Обчисліть молярну концентрацію амоній хлориду, якщо рН розчину дорівнює 8,0.

173. Обчисліть молярну концентрацію амоній хлориду, якщо рН розчину дорівнює 8,30.

174. 149. Яка маса NaHCO_3 міститься у 200 мл розчину з рН=9,0?

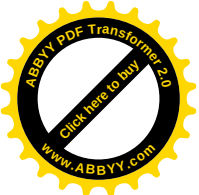
175. Яка маса натрій оксалату міститься у 500 мл розчину з рН=8,50.

176. Як зміниться ступінь гідролізу амоній нітрату в результаті п'ятикратного розведення 0,2 М розчину цієї солі.

177. До 100 мл розчину з концентрацією натрій ацетату 0,2 моль/л долили 100 мл води. Як зміниться рН розчину?

178. Обчисліть рН розчину NaHCO_3 з масовою часткою солі 2% і густиною розчину – 1,06 г/см³.

179. Обчисліть рН розчину, 500 мл якого містять 1,07 г NH_4Cl .



180. Обчисліть рН розчину амоній ацетату, 500 мл якого містять 4,8 г солі.

181. Яку масу бури потрібно розчинити у 250 мл води, щоб одержати розчин з рН=8,2 ?

182. Яка маса NaHCO_3 міститься в 500 мл розчину, якщо рН дорівнює 8,0?

183. Обчисліть концентрацію калій нітриту у розчин з рН=8,0.

184. Наскільки відрізняється значення рН розчинів форміату і ацетату калію, які мають однакові значення концентрації?

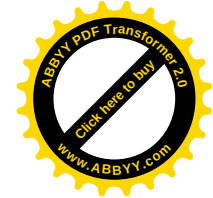
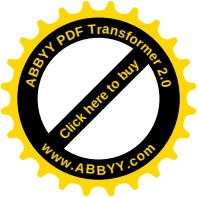
185. Обчисліть ступінь гідролізу за першою стадією калій ортофосфату в 0,2 М розчині, рН якого дорівнює 12,4.

186. Обчисліть ступінь гідролізу алюміній хлориду за першою стадією та рН розчину, у якому $c(\text{Al}^{3+}) = 0,8$ мг/мл.

187. Обчисліть ступінь гідролізу натрій гідрокарбонату та рН розчину, утвореного розчиненням 2,0 г цієї солі у 100 мл води.

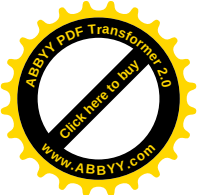
188. Обчисліть ступінь гідролізу ферум (III) хлориду за першою стадією та рН розчину, у якому $c(\text{FeCl}_3) = 0,07$ мг/мл.

189. Як зміниться рН розчину з концентрацією амоній хлориду 0,5 моль/л, якщо до 100 мл цього розчину долити 200 мл води?

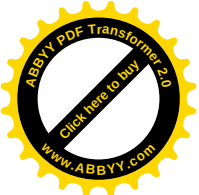


Контрольні запитання

1. Які реакції називаються кислотно-основними?
2. Дайте визначення кислоти і основи за теорією Бренстеда і Лоурі.
3. В чому полягають відмінності у визначенні кислоти і основи за теорією Арреніуса і протолітичною теорією?
4. Які сполуки називаються супряженими кислотами і основами? Наведіть приклади супряжених 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 амфоліт.
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 змінюватись величина рН води при її нагріванні?
14. Чи може існувати водний розчин з $pH = 0$?
15. Які розчини називаються буферними? Що обумовлює буферні властивості розчинів електrolітів?
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.



3.2. Реакції осадження – розчинення

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

3.2.1. Рівновага в гетерогенних системах.

Розчинність малорозчинних сполук.

Добуток розчинності

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



яка характеризується константою рівноваги, що має назву *константа розчинності* K_s^0 :

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

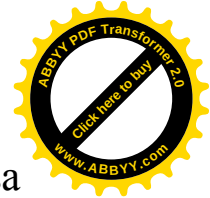
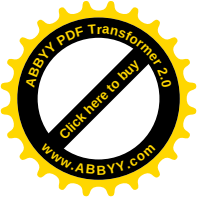
де a – активні концентрації йонів.

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

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

Концентраційна константа розчинності традиційно називається *добутком розчинності* і позначається DP .

Значення констант розчинності (добутку розчинності) при $T = \text{const}$ є величинами сталими і занесеними 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 KA , $S = \sqrt{DP(KA)}$, моль/л;
- для складних сполук типу K_nA_m , $S = \sqrt[n+m]{\frac{DP}{n^n m^m}}$, моль/л.

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

Величина добутку розчинності використовується для оцінки можливості утворення осаду малорозчинної сполуки (*правило добутку розчинності*): утворення осаду можливе у випадку, якщо добуток концентрації йонів (DK) даного електроліту є більшим за значення добутку розчинності, тобто $DK \geq DP$.

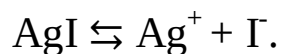
Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

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

Розв'язування

Запишемо рівняння гетерогенної рівноваги:



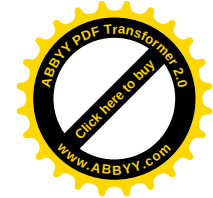
Обчислимо молярну концентрацію речовини AgI у насиченому розчині:

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

За наведеним рівнянням реакції $c(AgI) = [Ag^+] = [I^-] = 9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

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

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

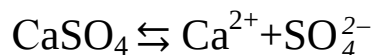


Приклад 2.

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

Розв'язування

Запишемо схему гетерогенної рівноваги:



Вираз константи розчинності (добутку розчинності) матиме вигляд:

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

Розрахуємо розчинність CaSO_4 :

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

Обчислимо масу солі в розчині:

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

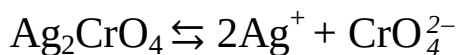
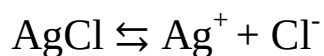
Відповідь: $m(\text{CaSO}_4) = 0,68 \text{ г}$.

Приклад 3.

Установіть розрахунками, яка сіль AgCl чи Ag_2CrO_4 більш розчинна у воді і у скільки разів.

Розв'язування

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



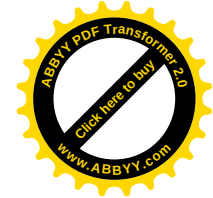
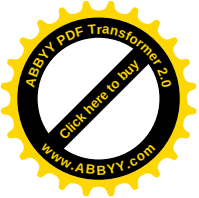
Визначаємо розчинність AgCl за величиною добутку розчинності,

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

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

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

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



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

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

Відповідь: розчинність Ag_2CrO_4 більша за розчинність AgCl у 4,9 рази.

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'язування

Для утворення осаду необхідно виконання умови $ДК > ДР(K_s)$.

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

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

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

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

Розчин амоніаку NH_4OH слабкий електроліт, тому:

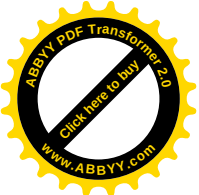
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0 = \sqrt{\frac{K}{c}} \cdot c_0 = \sqrt{K_d c_0} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 6,6 \cdot 10^{-1}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

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

Порівнюючи значення $ДК$ і $ДР$ 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.



Задачі для самостійного розв'язку

190. Обчисліть значення добутку розчинності PbF_2 , якщо в 1 насиченого розчину цієї солі визначено 0,07 г F^- при 25°C .

191. Розчинність AgI при $t = 25^\circ\text{C}$ дорівнює 2,865 г/л. Обчисліть константу розчинності (добуток розчинності) AgI .

192. Розчинність Ag_2CrO_4 дорівнює $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Визначте константу розчинності аргентум хромату.

193. В 500 мл води, за температури 25°C , розчиняється до насичення $3,02 \cdot 10^{-1}$ г аргентум йодиду. Обчисліть константу розчинності AgI .

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

195. Обчисліть розчинність стронцій сульфату в моль/л, якщо $K_S(\text{SrSO}_4) = 3,48 \cdot 10^{-7}$.

196. Обчисліть розчинність кальцій карбонату (моль/л) в насиченому розчині у присутності 0,2 моль/л натрій хлориду, враховуючи йонну силу розчину. $K_S(\text{CaCO}_3) = 2,88 \cdot 10^{-9}$.

197. Який об'єм води необхідний для повного розчинення $1 \cdot 10^{-2}$ г купрум (II) сульфїду? $K_S(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}$.

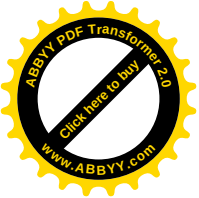
198. Який об'єм води необхідний для повного розчинення $5 \cdot 10^{-3}$ г плюмбум йодиду? $K_S(\text{PbI}_2) = 7,1 \cdot 10^{-9}$.

199. Який об'єм води необхідний для повного розчинення 0,02 г кальцій карбонату? $K_S(\text{CaCO}_3) = 2,88 \cdot 10^{-9}$.

200. Покажіть розрахунками, яка із солей Ag_3PO_4 чи Ag_2CrO_4 буде мати меншу концентрацію йонів Ag^+ у насиченому розчині.

201. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад унаслідок змішуванні рівних об'ємів $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ розчинів CaCl_2 і K_2SO_4 з концентрацією солей $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

202. Доведіть розрахунками, чи утвориться осад AgCl , якщо до 10 мл 0,01 М розчину AgNO_3 додати 20 мл 0,01М розчину NaCl .



203. Чи утвориться осад ферум (II) гідроксиду, якщо до 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М розчину FeSO_4 додати 10 мл 0,5 М розчину амоніаку?

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

204. Чи можна одержати осад AgCl , якщо 500 мл розчину з концентрацією $\text{Ag}^+ = 2 \cdot 10^{-6}$ г/л, змішати з 10 мл розчину KCl з концентрацією солі 0,01 моль/л?

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 ?

206. Чи може бути виявлений Ca^{2+} - йон у насиченому розчині кальцій сульфату, якщо до 1мл «гіпсової води» додати 1 мл 2 М розчину амоній оксалату?

207. Чи утвориться: а) осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо в 0,05 М розчині FeCl_3 створити середовище з $\text{pH}=4$; 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?

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

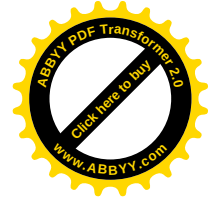
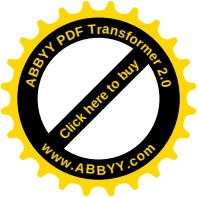
209. За якого значення концентрації Mg^{2+} розпочнеться утворення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$ із розчину, в якому міститься 0,5 моль MgCl_2 , якщо діяти 0,5 М розчином амоніаку?

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

211. Яка маса натрій гідроксиду потрібна для створення необхідної концентрації гідроксид - іонів у 20 мл 0,01 М розчину магній хлориду, щоб утворився осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

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

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, прибавити 25 мл 1 М розчину амоніаку?



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, враховуючи між йонну 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, враховуючи, що $a(i) = \gamma_i [i]$, встановлюється рівняннями:

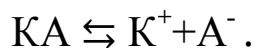
$$K_S^0(\text{КА}) = \gamma_{\text{M}^+} \cdot [\text{M}^+] \cdot \gamma_{\text{A}^-} [\text{A}^-],$$

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

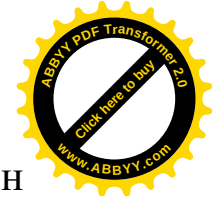
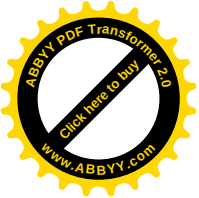
Таким чином, чим більше значення йонної сили розчину, тим менша величина коефіцієнтів активності йонів, тобто сталі значення константи розчинності підтримується збільшенням концентрації йонів.

Отже, при збільшенні 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 ЗДМ:

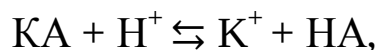


У цьому випадку хімічна рівновага зміститься в бік утворення мало розчинної сполуки і кількість осаду збільшиться. Це явище використовується для досягнення повноти осадження. Проте, значний надлишок однойменних йонів може викликати зворотній ефект – збільшення розчинності осаду внаслідок сольового ефекту 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 вираз:

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

Співвідношення показує, що зміщення рівноваги в бік розчинення осаду тим значніше, 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.

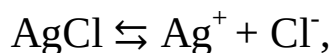
Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

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

Розв'язування

У насиченому розчині $AgCl$ встановлюється рівновага:

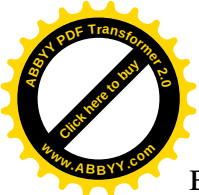


яка характеризується константою розчинності: $K_S (AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$.

Розчинність солей такого типу розраховується за формулою:

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

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, так як вона незначна у порівнянні з концентрацією солі – сильного електроліту. Отже,

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

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

$\gamma = 0,81$ – для однозарядних іонів.

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' в 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 розчині KNO_3 в 1,23 рази більша ніж у воді.

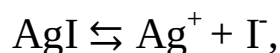
Відповідь: $S'/S = 1,23$.

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'язування

Запишемо рівняння рівноваги у гетерогенній системі:



а) Розрахуємо розчинність AgI у воді (S):

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

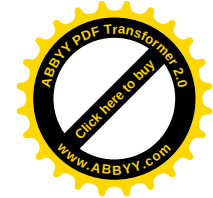
б) Розрахуємо розчинність AgI у присутності KI (S'):

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

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

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

$$0,005 x = 8,3 \cdot 10^{-17}; x = 1,66 \cdot 10^{-14}. [\text{Ag}^+] = 1,66 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}.$$



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

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

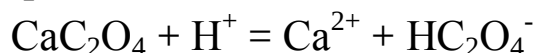
Відповідь: $S/S' = 5,48 \cdot 10^5$ разів.

Приклад 3.

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

Розв'язування

У сильно кислому середовищі розчинення кальцій оксалату відбуватиметься за реакцією:



Запишемо константу рівноваги цієї реакції

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{H}^+] = 2,29 \cdot 10^{-9} / 5,89 \cdot 10^{-5} = 3,89 \cdot 10^{-5}.$$

Вважаючи, що $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = S$, а $[\text{H}^+] = c(\text{HCl}) - S$,

Підставляємо ці значення у вираз константи рівноваги і обчислюємо розчинність:

$$K_c = S^2 / (c(\text{HCl}) - S), \quad S^2 + K_c \cdot S - K_c = 0,$$

$$S^2 + 3,89 \cdot 10^{-5} \cdot S - 3,89 \cdot 10^{-5} = 0,$$

$$S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Приклад 4.

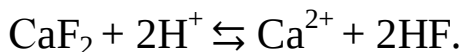
Доведіть розрахунками можливість утворення осаду CaF_2 , якщо до 0,01 М розчину CaCl_2 , який містить 1 М HCl , додати 0,1 М NaF .

$$K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-14},$$

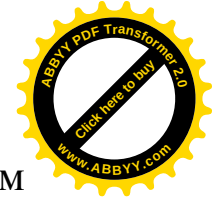
$$K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

Розв'язування

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,

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

Вважаємо, що $[HF] = c_0(HF)$, $c_0(HF) = c_0(HCl)$, $[H^+] = c_0(HCl)$.

$$[F^-] = \frac{c_0(HF) K_d}{[H^+]} = \frac{0,1 \cdot 6,2 \cdot 10^{-4}}{1} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)},$$

$$[Ca^{2+}] = c_0(CaCl_2) = 0,01 \text{ (моль/л)}.$$

$$ДК = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 0,01 \cdot (6,2 \cdot 10^{-5})^2 = 3,85 \cdot 10^{-11}.$$

$ДК < K_s(CaF_2)$. Отже, осад CaF_2 не утвориться.

Відповідь: осад CaF_2 не утвориться.

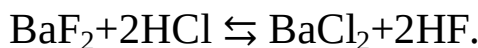
Приклад 5.

Обчисліть розчинність BaF_2 в 0,1 М розчині HCl .

$$K_s(BaF_2) = 1,1 \cdot 10^{-6}, K_d(HF) = 6,2 \cdot 10^{-4}.$$

Розв'язування

Запишемо рівняння рівноваги за вказаних умов:



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

Знайдемо $[F^-]$ у середовищі 0,1 М HCl .

Нехай $[HF] = 2x$, $c_0(H^+) = c_0(HCl)$.

$$[F^-] = \frac{[HF] K_d(HF)}{c_0(HCl)} = \frac{2x \cdot 6,2 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,24 \cdot 10^{-2} \cdot x$$

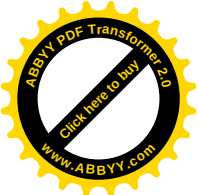
Запишемо вираз константи розчинності BaF_2 :

$$K_s(BaF_2) = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2.$$

$$K_s(BaF_2) = x (1,24 \cdot 10^{-2} x)^2 = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 = 1,1 \cdot 10^{-6}.$$

$$x = [Ba^{2+}] = \sqrt[3]{7,3 \cdot 10^{-3}} = 1,92 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}, S(BaF_2) = 0,19 \text{ моль/л}.$$

Відповідь: $S(BaF_2) = 0,19$ моль/л.



Задачі для самостійного розв'язку

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

215. Визначте розчинність Ag_2CrO_4 в 0,05 М розчині натрій нітрату.

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

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

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

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

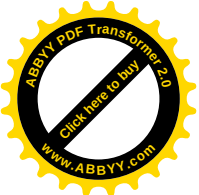
220. Як зміниться розчинність кальцій оксалату, якщо до 10 мл його насиченого розчину додати 5 мл 2 М розчину амоній оксалату.

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

222. Яка маса осаду утвориться, якщо в 1 л насиченого розчину AgI розчинити 0,2 г KI ?

223. Визначте масу іонів Ca^{2+} у насиченому розчині, який утворився в результаті змішування 200 мл 0,1 М розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 200 мл 0,01 М розчину CaCl_2 .

224. Визначте концентрацію іонів Mg^{2+} у розчині, якщо у 100 мл насиченого розчину $\text{Mg}(\text{OH})_2$ додати 10 мл 1М розчину магній хлориду.



225. Обчисліть концентрацію йонів Ag^+ у розчині, який одержано в результаті змішування 200 мл 0,2М розчину AgNO_3 та 100 мл 0,5М розчину HCl .

226. Обчисліть розчинність CaF_2 у розчині, рН якого дорівнює 2.

227. Чи утвориться осад кальцій оксалату у розчині, що містить 0,1 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і 0,5 моль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, якщо рН розчину дорівнює 1,0 ?

228. 177. Обчисліть розчинність кальцій оксалату у розчині з рН = 4,0.

229. 178. Обчисліть розчинність CaC_2O_4 у 0,01 М розчині хлоридної кислоти.

230. Чи утвориться осад цинк сульфід у розчині, що містить 1 г цинк хлориду в 250 мл, при насиченні його H_2S до концентрації 0,1моль/л?

231. 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?

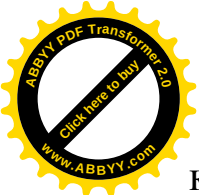
232. За якого значення рН неможливе утворення осаду FeS , якщо розчин з концентрацією FeSO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л насичувати гідроген сульфідом до концентрації 0,1моль/л?

233. Обчисліть концентрацію SO_4^{2-} у розчині, що утвориться в результаті змішування насичених розчинів PbSO_4 та PbCl_2 , об'ємом по 1 л кожного.

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

235. Визначте масу Ba^{2+} у насиченому розчині, який утворився внаслідок змішування 50 мл 2М розчину BaCl_2 та 5 мл 2 М розчину H_2SO_4 .

236. До 10 мл 0,1 М розчину барій нітрату прибавили розчин сульфатної кислоти до повного осадження Ba^{2+} . Одержаний осад BaSO_4 оброблено 1 М розчином натрій

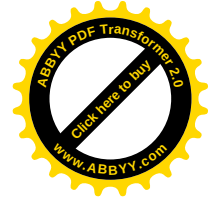
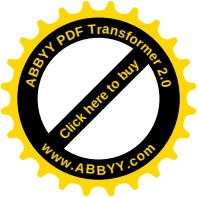


карбонату об'ємом 10 мл. Яка кількість речовини барій сульфату буде переведена в барій карбонат?

237. Внаслідок 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 2М розчину HCl потрібен для переведення осаду CaCO_3 у розчин?

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

239. Обчисліть масу Ферум(III) – іонів у 500 мл насиченого розчину ферум(III) гідроксиду, якщо рН розчину дорівнює 10.



3.2.3. Послідовне осадження

У практиці якісного аналізу мають місце випадки взаємодії групового реактива-осаджувача з кількома йонами внаслідок чого відбувається послідовне(дробне) осадження кількох малорозчинних сполук. Наприклад, такі реакції осадження відбуваються під час дії групового реактиву H_2SO_4 на розчин суміші йонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Послідовність осадження малорозчинних сполук відбувається у відповідності з правилом добутку розчинності. Згідно із правилом добутку розчинності, перш за все відбувається реакція осадження внаслідок якої утворюється найменш розчинна сполука, для якої $ДК > ДР$ за мінімальної концентрації йонів осаджувача (наприклад SO_4^{2-}). Розглядаючи наведений приклад, на основі закономірності $ДР(\text{CaSO}_4) > ДР(\text{SrSO}_4) > ДР(\text{BaSO}_4)$, можна зробити висновок про те, що в першу чергу утвориться осад BaSO_4 .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

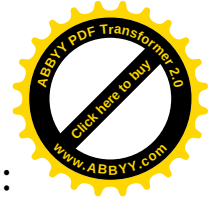
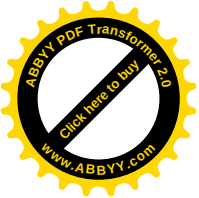
У якій послідовності відбуватиметься осадження оксалатів, якщо до розчину який містить йони Ba^{2+} , Ca^{2+} у кількості 0,1 моль/л, поступово добавляти розчин амоній оксалату?

Розв'язування

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

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

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



Для осадження BaC_2O_4 концентрація оксалат-іонів має бути:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Для осадження CaC_2O_4 концентрація оксалат-іонів має бути:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, першим буде осаджуватись CaC_2O_4 , так як для його утворення за умовою задачі, необхідна менша концентрація оксалат-іонів.

Відповідь: осадження оксалатів відбуватиметься у такій послідовності CaC_2O_4 , BaC_2O_4 .

Задачі для самостійного розв'язку

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

241. До розчину, в якому містяться йони Cl^- та CrO_4^{2-} з концентрацією 0,1 моль/л, прибавлено краплями розчин AgNO_3 . Визначте:

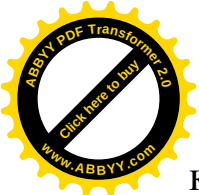
а) за якої мінімальної концентрації йонів Cl^- розпочнеться утворення осаду Ag_2CrO_4 ;

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

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

243. До розчину, який містить йони Ba^{2+} , Ca^{2+} однакової концентрації додали розчин суміші рівної кількості амоній сульфату і амоній оксалату. Які сполуки утворять осад унаслідок реакції?

244. У якій послідовності та за якої концентрації карбонат-іонів буде відбуватись осадження карбонатів, якщо до розчину суміші йонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} взятих в однаковій



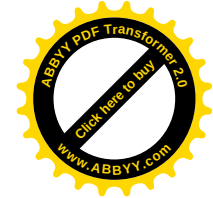
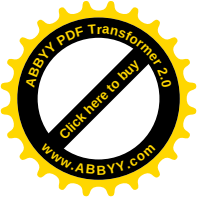
кількості і концентрацією 0,2 моль/л, поступово добавляти розчин натрій карбонату ?

245. У якій послідовності відбудеться осадження оксалатів, якщо до розчину із концентрацією 0,1 моль/л Ca^{2+} - йонів та 0,05 моль/л Ba^{2+} - йонів добавити розчин амоній оксалату?

246. За якого співвідношення концентрацій карбонат- і хромат-іонів розпочнеться перетворення осаду барій хромату в барій карбонат унаслідок дії розчином натрій карбонату?

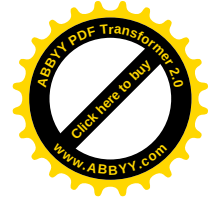
247. Покажіть розрахунками, за якої концентрації карбонат-іонів можливе переведення осаду барій хромату в барій карбонат?

248. Покажіть розрахунками, за якої концентрації карбонат-іонів можливе переведення осаду барій сульфату в барій карбонат?



Контрольні запитання

1. Обґрунтуйте застосування ЗДМ до гетерогенної рівноваги «осад – насичений розчин».
2. За яких умов відбувається утворення і розчинення осадів малорозчинних сполук?
3. Що таке розчинність? Які фактори впливають на розчинність сполук кристалічної будови?
4. Що характеризує величина константи розчинності (добутку розчинності)?
5. Як взаємозв'язані розчинність (S) і константа розчинності (KS) ?
6. Чи однакова розчинність сполук типу AB і AB_2 , якщо вони мають близькі значення добутку розчинності?
7. Сформулюйте «правило добутку розчинності».
8. Сформулюйте умови розчинення осадів малорозчинних сполук.
9. Як впливає на розчинність малорозчинних сполук вміст електролітів?
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 pH розчину?
15. Розчинність яких малорозчинних сполук залежить від pH 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. Запропонуйте реактиви – розчинники осаду $AgCl$.
19. Наведіть приклади використання окисно-відновних реакцій для розчинення малорозчинних сполук.
20. Якими закономірностями керуються для переведення одних малорозчинних сполук в інші ?



3.3. Реакції окиснення-відновлення

Окисно-відновні реакції використовуються у практиці якісного аналізу для відкриття та відокремлення йонів, а також складають теоретичну основу методів кількісного аналізу. Окисно-відновні реакції відбуваються відповідно до законів збереження маси та заряду. У водних розчинах, в окисно-відновних реакціях можуть брати участь йони або недисоційовані молекули взаємодіючих речовин, а також йони H^+ та OH^- . Тому внаслідок перерозподілу атомів кисню та гідрогену продуктом реакції може бути вода.

3.3.1. Окисно-відновні потенціали

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

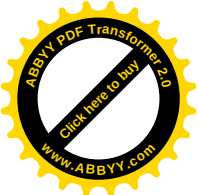
Окисно-відновний потенціал $\varphi^0_{Ox/Red}$ характеризує окисно-відновну здатність пари Ox/Red . Окисно-відновний потенціал дорівнює рівноважному потенціалу окисно-відновної системи.

Окисно-відновний потенціал окисно-відновної пари розраховується за рівнянням Нернста, яке для напівреакції $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ має вигляд:

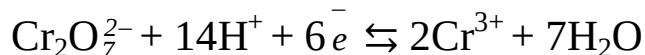
$$\varphi_{ox/red} = \varphi^0_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(Red)}$$

У розрахунках за стандартних умов (298,15 К, 101,3 кПа) користуються робочою формою рівняння Нернста:

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



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:

$$\varphi(Cr_2O_7^{2-} / 2 Cr^{3+}) = \varphi^0(Cr_2O_7^{2-} / 2 Cr^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a(Cr_2O_7^{2-}) a(H^+)^{14}}{a(Cr^{3+})^2}.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Обчисліть окисно-відновний потенціал пари MnO_4^- / Mn^{2+} за умови: $a(MnO_4^-) = 1$; $a(Mn^{2+}) = 0,5$; $pH = 1$, $T = 298,15$.

Розв'язування

Окисно-відновний потенціал пари MnO_4^- / Mn^{2+} в системі $2MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = 2Mn^{2+} + 4H_2O$ розраховується за рівнянням Нернста:

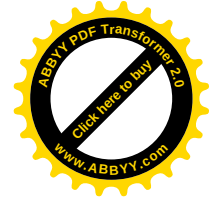
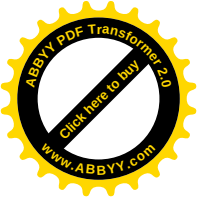
$$\varphi(MnO_4^- / Mn^{2+}) = \varphi^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(MnO_4^-) a(H^+)^8}{a(Mn^{2+})}.$$

За довідниковими даними $\varphi^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51$ В.

При $pH = 1$, $a(H^+) = 10^{-1}$.

$$\text{Отже, } \varphi(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot 0,1^8}{0,5} = 1,60 \text{ В.}$$

Відповідь: $\varphi(MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,60$ В.



Приклад 2.

Обчисліть потенціал водневого електроду, зануреного у 0,5 М розчин ацетатної кислоти. $T = 293,15 \text{ K}$, $p(\text{H}_2) = 101,3 \text{ кПа}$.

Розв'язування

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:

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \lg a(\text{H}^+).$$

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

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

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0(\text{CH}_3\text{COOH}), \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}, \alpha = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,5}} = 5,9 \cdot 10^{-3}.$$

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

Обчислюємо потенціал водневого електроду:

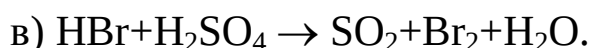
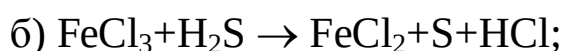
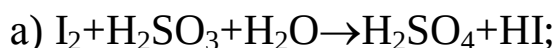
$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 + \frac{8,315 \cdot 293,15}{2 \cdot 96485} \lg 2,95 \cdot 10^{-3} = -0,16 \text{ В.}$$

Відповідь: $\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,16 \text{ В.}$

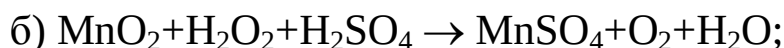
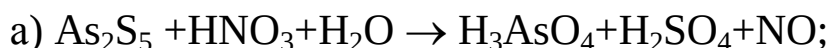
Задачі для самостійного розв'язку

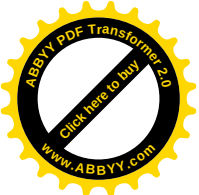
249. Складіть рівняння реакції окиснення сульфід-іону до вільної сірки за допомогою калій перманганату у кислому середовищі.

250. Складіть рівняння реакцій за схемами:

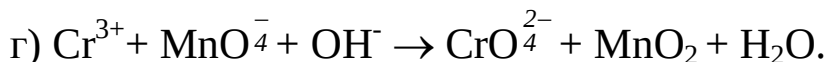
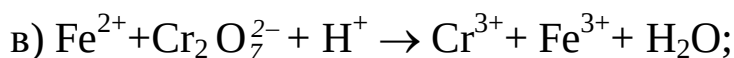
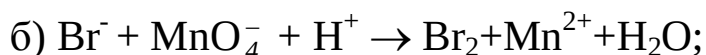
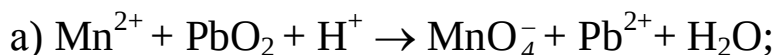


251. Складіть рівняння реакцій за схемами:





252. Складіть рівняння реакцій за схемами :



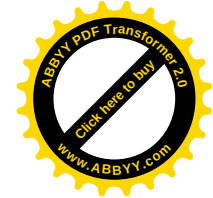
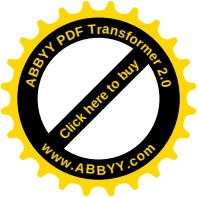
253. Обчисліть потенціал окисно-відновної пари у розчині, який містить 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,01 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ та 0,5 моль/л HNO_3 .

254. Обчисліть окисно-відновний потенціал редокс-пари в розчині, який містить $\text{MnO}_4^- = 1$ моль/л, $\text{Mn}^{2+} = 1$ моль/л, $\text{pH} = 3$.

255. Обчисліть редокс - потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$ у розчині, якщо концентрація йонів складає: $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,22$ моль/л, $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,32$ моль/л, $c(\text{H}^+) = 0,5$ моль/л.

256. Обчисліть потенціал водневого електроду зануреного у 0,5 М розчин амоній хлориду. $T = 298, 15\text{K}$.

257. Обчисліть потенціал водневого електроду, зануреного у 0,1 М розчин ацетатної кислоти. $T = 298,15\text{ K}$.



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, в першу чергу, на більш сильний відновник, і навпаки, відновник діє, перш за все, на більш сильний окисник. Таким чином, за даних умов з усіх можливих 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: $A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}$, яка характеризується концентраційною константою рівноваги:

$$K_c = \frac{[A_{red}][B_{ox}]}{[A_{ox}][B_{red}]},$$

або термодинамічною константою:

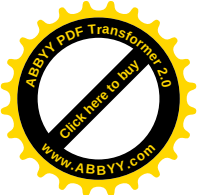
$$K^0 = \frac{a(A^-)a(B^+)}{a(A)a(B)}.$$

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

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

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 $K^0 > 1$.



Таким чином, фундаментальні константи складають рівняння:

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

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

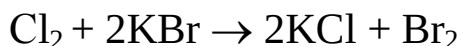
Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

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

Розв'язування

Запишемо схему можливої окисно-відновної реакції:



Знаходимо довідникові значення редокс-потенціалів взаємодіючих окисно-відновних пар:

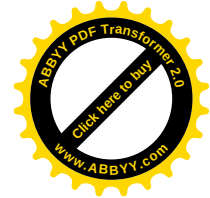
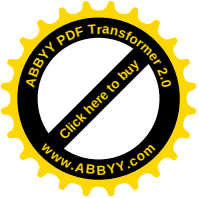
$$\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}; \varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,09 \text{ В}.$$

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.

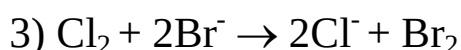
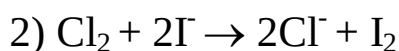
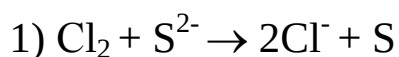
Розв'язування

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

$$\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,087 \text{ В};$$

$$\varphi^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,536 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = - 0,48 \text{ В}.$$

Оскільки, редокс-потенціал хлору має найбільше значення, хлор здатний окислити вказані іони, а також, легко бачити, що відповідно із значеннями редокс-потенціалів перебіг реакцій буде у такій послідовності:



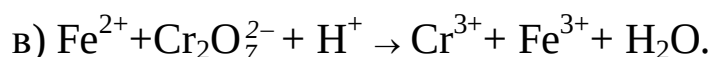
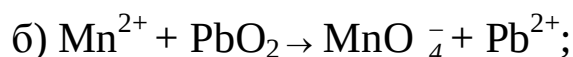
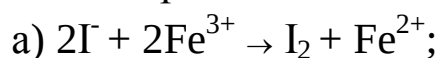
Задачі для самостійного розв'язку

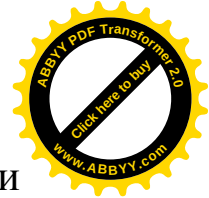
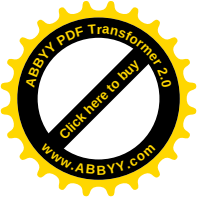
258. За значеннями редокс - потенціалів доведіть можливість окиснення йонів Cl^- , Mn^{2+} дією плюмбум (ІУ) оксиду у кислому середовищі. Запишіть рівняння реакції.

259. 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^- .

260. Чи можна дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі перевести Fe^{2+} в Fe^{3+} , SO_3^{2-} в SO_4^{2-} ?

261. Доведіть розрахунками можливість проходження окисно-відновних реакцій за схемами:





262. Визначте, яка реакція відбудеться в першу чергу при додаванні калій перманганату у розчин суміші солей KNO_2 і K_2SO_3 . Реакція середовища кисла.

263. Доведіть розрахунками, чи можлива окисно-відновна взаємодія у водному розчині, що містить KNO_2 і NaBr ?

264. Доведіть розрахунками, чи можливе якісне виявлення йону Mn^{2+} дією H_2O_2 у лужному середовищі за стандартних умов?

265. Чи можливе окиснення HCl до Cl_2 за допомогою $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ за стандартних умов?

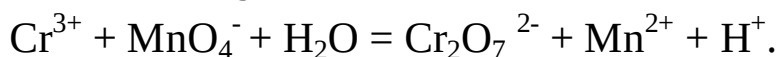
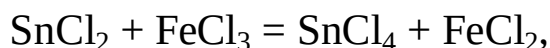
266. Чи буде хімічно стійким KMnO_4 у розчині манган (II) сульфату?

267. Чи можна виявити Mn^{2+} дією H_2O_2 у кислому середовищі? Доведіть розрахунками.

268. 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 .

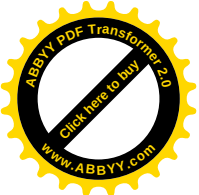
269. За значенням електрорушійної сили визначте напрямок можливої взаємодії за схемами:



270. Обчисліть рівноважні концентрації йонів в системі, яка складається із PbO_2 та 10^{-2} М розчину $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ і 1 М розчину HNO_3 .

271. Визначте константу рівноваги реакції і встановіть напрям її перебігу за стандартних умов: $2\text{KCl} + \text{Br}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{KBr}$.

272. Визначте константу рівноваги реакції і встановіть напрям її перебігу за стандартних умов: $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$.

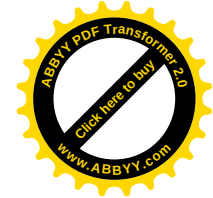
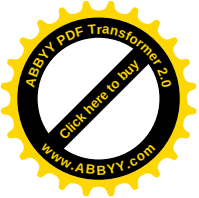


273. Обчисліть константу рівноваги в системі, що утвориться внаслідок взаємодії речовин KMnO_4 , FeSO_4 , H_2SO_4 за стандартних умов.

274. За константою рівноваги доведіть можливість взаємодії хром(III) хлориду з гідроген пероксидом у кислому середовищі за стандартних умов.

275. Обчисліть константу рівноваги реакції між йонами BrO_3^- і Br^- при $\text{pH} = 2$ і $T = 298,15$.

276. Обчисліть константу рівноваги реакції між йонами MnO_4^- і Br^- при $\text{pH} = 2$ і $T = 298,15$.



3.4. Реакції комплексоутворення

3.4.1. Дисоціація комплексних сполук

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

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

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють у 2 стадії:

1) $K_3 [Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$, як сильні електроліти на йони зовнішньої сфери та комплексний йон;

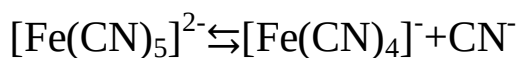
2) $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$, дисоціація комплексного йону, як слабкого електроліту.

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

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

Чим менша величина K_n , тим більш стійкий комплексний йон.

Дисоціація полілігандних комплексних йонів відбувається згідно зі ступінчастим механізмом, наприклад:

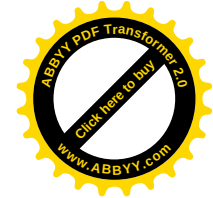
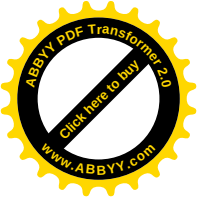


Кожну ступінь дисоціації характеризує відповідна константа нестійкості і як правило, $K_1 < K_2 < K_3$ тощо.

Константа нестійкості комплексного йону дорівнює добутку констант ступінчастої 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.



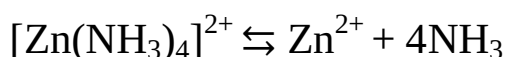
Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Визначте концентрацію йонів Zn^{2+} і ступінь дисоціації комплексного йону в 1 М розчині $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.
 $K_H [Zn(NH_3)_4]^{2+} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язування

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



Запишемо вираз константи нестійкості і її величину за довідником:

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

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

Згідно із позначеннями складаємо рівняння:

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

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

Виконуємо обчислення за одержаним рівнянням:

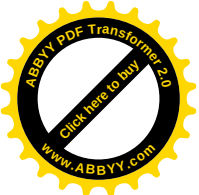
$$\begin{aligned} x(4x)^4 &= 2,6 \cdot 10^{-10} \\ 256 x^5 &= 2,6 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

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

Визначаємо ступінь дисоціації комплексного йону:

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

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

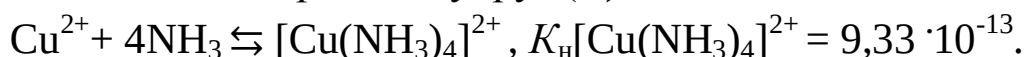


Приклад 2.

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'язування

Внаслідок взаємодії йонів Cu^{2+} і амоніаку утворюється комплексний йон тетраамін купрум(II):



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

$$4(0,01-x), \text{ і його рівноважна концентрація дорівнюватиме} \\ [\text{NH}_3] = 0,5 - 4(0,01-x).$$

Запишемо вираз константи нестійкості:

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

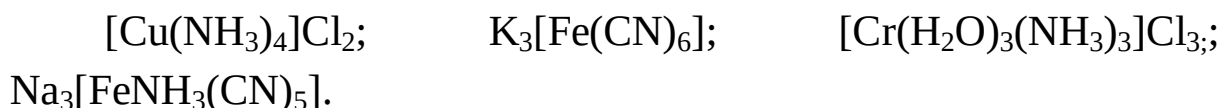
Вважаючи, що $x \ll 0,01$, $4x \ll 0,46$, одержуємо рівняння:

$$K_{\text{н}} = \frac{x \cdot (0,46)^4}{0,01} = 9,33 \cdot 10^{-13}, \text{ звідки } x = 2 \cdot 10^{-14}, [\text{Cu}^{2+}] = \\ 2 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

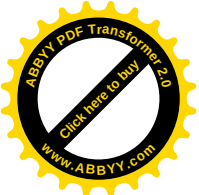
Відповідь: $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Задачі для самостійного розв'язку

277. Дайте назви та запишіть рівняння дисоціації комплексних сполук у водному розчині:



278. Напишіть рівняння дисоціації сполук: натрій гексанітрокобальтат(III), амоній тетрароданомеркурят(II), гексаамміннікол(II) сульфат.



279. Визначте рівноважну концентрацію йона - комплексотворювача в 0,01 М розчині калій тетрахлоромеркурату(II).

280. Визначте концентрацію йонів Cu^{2+} та ступінь дисоціації комплексного йону в 0,1 М розчині $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

281. Знайдіть концентрацію Fe^{2+} в розчині, який одержали в результаті розчинення 0,368 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 50 мл води.

282. Розрахуйте ступінь дисоціації комплексного йону в 0,1 М розчині калій тетраїодомеркурату(II).

283. Розрахуйте ступінь дисоціації комплексного йону в 0,5 М розчині солі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

284. Яка маса аргентум-іонів міститься в 10 л 0,1 М розчину $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_8)_2]$, який містить, крім того ще 200 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

285. Яка концентрація Ag^+ в 0,05 М розчині $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, що містить, крім того, ще 0,02 моль KCN ?

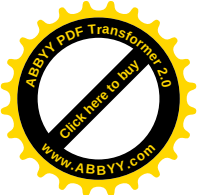
286. В 10 мл 2 М розчину HCl розчинили 0,1267 г FeCl_2 . Обчисліть рівноважні концентрації йонів Fe^{2+} , FeCl^+ , Cl^- .

287. Обчисліть концентрацію йонів Co^{3+} в 0,1 М розчині солі гексаамінкобальт(III) нітрат, який містить 0,2 моль/л NH_3 .

288. У скільки разів зменшиться концентрація йонів Ag^+ у 0,2 М розчині $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, якщо у ньому розчинити 0,1 моль/л амоніаку?

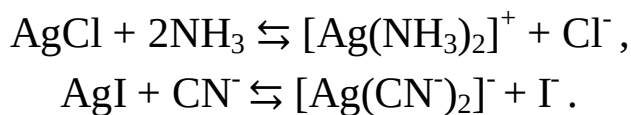
289. Яку кількість амоніаку (моль) потрібно розчинити у 500 мл 0,2 М розчину аргентум нітрату, щоб зменшити концентрацію йонів Ag^+ до 10^{-3} моль/л?

290. Який об'єм амоніаку (н.у.) потрібно розчинити у 200 мл 0,5 М розчину аргентум нітрату, щоб зменшити концентрацію йонів Ag^+ до 10^{-4} моль/л?



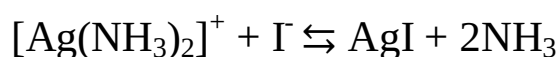
3.4.2. Комплексоутворення в реакціях розчинення та осадження

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

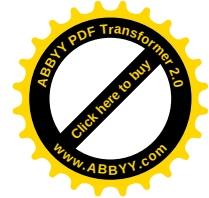
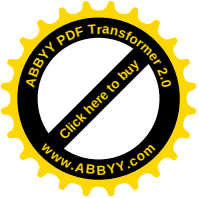


Розчинність осаду відбувається внаслідок зміщення гетерогенної рівноваги в бік утворення стійкого комплексного йону. Ступінь зміщення рівноваги визначається співвідношенням величин добутку розчинності і константи нестійкості.

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



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



Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Скільки мл 2 М розчину амоніаку потрібно для повного розчинення 0,1 г аргентум броміду?

Розв'язування

Розчинення AgBr відбувається за схемою:



Обчислимо константу рівноваги цієї реакції:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K_S(\text{AgBr})}{K_H[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{5,75 \cdot 10^{-8}} = 9,22 \cdot 10^{-6}.$$

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

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Br}^-] = x, [\text{NH}_3] = (2-2x).$$

Підставимо ці величини у вираз константи рівноваги:

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

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.

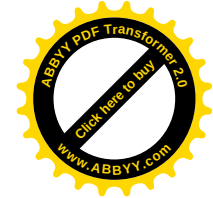
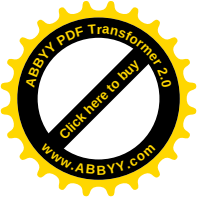
$$m(\text{AgBr}) = n \cdot M(\text{AgBr}) = 6,07 \cdot 10^{-3} \cdot 187,8 = 1,139 \text{ г}.$$

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

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

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

Відповідь: $V(\text{NH}_3) = 88 \text{ мл}$.



Приклад 2.

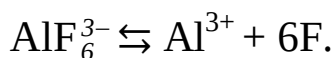
Покажіть розрахунками, чи утвориться осад CaF_2 , якщо до 20 мл 0,02 М розчину K_3AlF_6 додати такий же об'єм 0,1 М розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Розв'язування

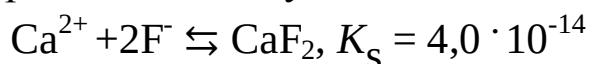
Після змішування розчинів концентрації речовин будуть дорівнювати: $c(\text{K}_3\text{AlF}_6) = 0,02/2 = 0,01$ моль/л.

$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1/2 = 0,05$ моль/л.

Комплексний йон у розчині дисоціює за схемою:



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



Таким чином, щоб показати можливість утворення осаду

CaF_2 , визначаємо концентрацію йонів Ca^{2+} та F^- .

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

Концентрацію F^- знайдемо за K_n (AlF_6^{3-}).

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

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

Використовуючи позначенн, записуємо вираз константи нестійкості:

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

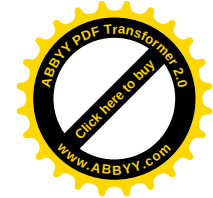
$$6^6 \cdot x^7 = 2,14 \cdot 10^{-23}, x = \sqrt[7]{\frac{2,14 \cdot 10^{-23}}{6^6}} = 1,24 \cdot 10^{-4}.$$

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

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

Комплексний йон буде зруйновано з утворенням осаду CaF_2 .

Відповідь: осад CaF_2 утвориться.

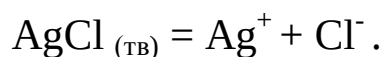


Приклад 3.

Доведіть розрахунками, якою буде розчинність аргентум хлорид у 0,1 М розчині амоніаку за температури 25⁰С?

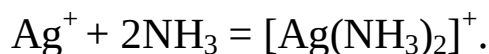
Розв'язування

Аргентум хлорид – малорозчинна сполука, дисоціює у розчині за схемою:



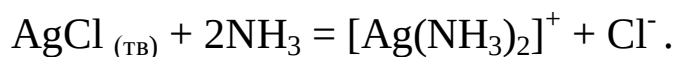
Константа розчинності AgCl дорівнює $K_s = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

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



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

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: $K_c = K_s / K_n = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

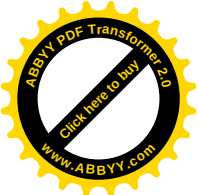
Позначивши розчинність AgCl через концентрацію йонів $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x$, через вираз константи рівноваги отримаємо рівняння:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x \cdot x}{0,1-x} = 0,3 \cdot 10^{-2}.$$

Звідси, $x = 1,7 \cdot 10^{-2}$.

Розчинність AgCl у розчині амоніаку дорівнює $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Відповідь: $S(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л



Задачі для самостійного розв'язку

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

292. Яка маса аргентум броміду може повністю розчинитися в 50 мл 2 М розчину амоніаку?

293. Визначте розчинність (г/мл) кадмій сульфід у 1 М розчині калій ціаніду.

294. Визначте розчинність AgCl (моль/л) в 1 М розчині NH₃.

295. Який об'єм 20% - ного розчину NH₃ потрібен для розчинення 0,1 г AgCl? Густина розчину амоніаку дорівнює 0,92 г/см³.

296. Яку масу AgBr можна розчинити в 100 мл 0,1 М розчину амоній карбонату?

297. Аргентум хлорид масою $5,315 \cdot 10^{-2}$ г розчинили в 5 мл 4 М розчину амоніаку. Визначте рівноважну концентрацію частинок йонів Ag⁺.

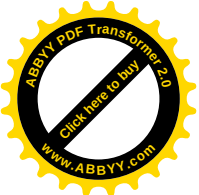
298. Визначте розчинність Ni(OH)₂ (г/л) в 1 М розчині NH₃, якщо внаслідок розчинення утворюються комплексні йони [Ni(NH₃)₄]²⁺.

299. Визначте розчинність Al(OH)₃ (г/л) в 1 М розчині NaOH внаслідок реакції комплексоутворення.

300. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад AgI в результаті змішування однакових об'ємів 0,2 М розчину K[Ag(CN)₂] та 0,5 М розчину KI.

301. Покажіть розрахунками, чи утвориться осад ферум (II) сульфід, якщо 0,1 М розчин K₄[Fe(CN)₆] насичувати газуватим H₂S до одержання концентрації H₂S = $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

302. До 200 мл 0,02 М розчину [CoI₄]²⁻ при перемішуванні прибавлено 1,4 г плюмбум нітрату. Доведіть розрахунками можливість утворення осаду PbI₂.



303. Чи можна зруйнувати комплексний йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, якщо до 0,02 л 0,1 М розчину додати такий же об'єм 2 н. розчину калій гідроксиду.

304. Чи утвориться осад купрум(II) сульфід, якщо до 100 мл 0,5 М купрум (II) амоніакату прибавити 50 мл 0,1 М розчину натрій сульфід?

305. Чи буде зруйнований комплексний йон в результаті змішування 10 мл 0,1 М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ та 0,2 мл 2 М розчину KI ?

306. Чи утвориться осад аргентум йодиду при додаванні 1 мл 0,05 М розчину KI до 100 мл 0,1 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, який містить 0,1 моль NH_3 ?

307. За якої концентрації йонів S^{2-} розпочнеться утворення осаду CdS в 0,05 М розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$?

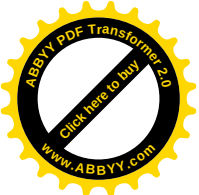
308. Чи утвориться осад AgI , якщо до 10 мл 0,01 М розчину $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, який містить надлишок 0,02 моль KCN додати 5 мл 0,5 М розчину KI ?

309. Обчисліть рівноважну концентрацію йонів Zn^{2+} та загальну концентрацію сполук цинку в розчині, який містить 0,1 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,8 моль/л NaOH , 0,15 моль/л H_2S .

310. 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 .

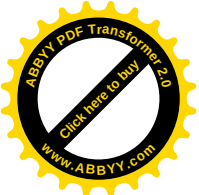
311. Чи може бути виявлений йон Zn^{2+} унаслідок змішування 2 мл 0,1 М розчину Na_2S та 5 мл 0,05 М розчину $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

312. Чи може бути виявлений йон Pb^{2+} унаслідок реакції, якщо до 5 мл 0,2 М розчину плюмбум нітрату додати 1 мл 0,01 М розчину $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$?



Контрольні запитання

1. Які хімічні сполуки називаються комплексними (координаційними)?
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 у 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 і константа нестійкості?
11. Що характеризують ступінчата 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 маскування йонів?
14. Які константи використовують у розрахунковому прогнозі можливості руйнування комплексних сполук (йонів)?



ЧАСТИНА 2.

МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1. Гравіметричний аналіз

Гравіметричний метод полягає у визначенні маси хімічно чистої речовини, яка виділена в результаті реакції осадження (чи іншим способом).

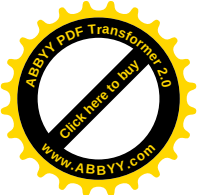
Аналітичним сигналом у гравіметрії є маса, фундаментальна фізична характеристика, основна операція в гравіметрії – зважування. Маса речовини встановлюють порівнюючи її з іншою, відомою (масою різноважок) за допомогою терезів. Під час зважування одержують порівняльну оцінку маси, тому що вага (P) і маса (m) співвідносяться $P = g \cdot m$, де g – гравіметрична стала.

Проба речовини для хімічного аналізу з установленою масою, називається наважкою.

Гравіметричне визначення включає ряд 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 одержання 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.



1.1. Розрахунок наважки речовини і кількості осаджувача

Кількість осаджувача (об'єм розчину реактиву – осаджувача) розраховують на основі стехіометричного співвідношення реагуючих речовин відповідно до рівняння реакції. Теоретичною основою обчислень є закон еквівалентів. Обчислення виконують враховуючи наважку речовини та приблизний вміст компоненту, який визначається. В аналітичній практиці застосовують надлишок осаджувача, що в 1,5 рази перевищує розрахований за рівнянням реакції.

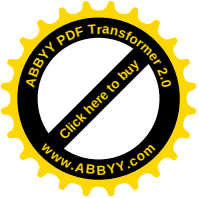
У результаті промивання осаду втрати речовини може бути впливати на точність аналітичного визначення. Для зменшення втрат речовини у гравіметрії використовують промивну рідину, яка є розбавленим розчином осаджувача. Утрати осаду внаслідок операції промивання оцінюють за допомогою закону діючих мас, використовуючи константу гетерогенної рівноваги в системі «осад = розчин» (K_s^0), яку називають «добутком розчинності» (ДР). Чисельні значення K_s^0 наведені в додатку.

Виконуючи розрахунки втрати речовини внаслідок промивання не враховуючи йонну силу розчину, що допускається у розведених розчинах, активність йонів ототожнюють з їх рівноважною концентрацією: $a(M) \sim [M]$, $a(A) \sim [A]$. За таких умов рівняння константи розчинності речовини M_mA_n матиме вигляд:

$$K_s^0 (M_mA_n) = [M]^m [A]^n .$$

Під час промивання осаду чистою водою, рівноважні концентрації йонів визначатимуться розчинністю сполуки S (моль /л) і стехіометрією гетерогенної рівноваги:

$$[M] = mS ; [A] = nS .$$



Увівши значення рівноважних концентрацій у вираз константи розчинності, отримуємо формулу для обчислення розчинності осаду в чистій воді:

$$K_s^0 (M_m A_n) = (mS)^m (nS)^n; S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^0 (M_m A_n)}{m^m n^n}}.$$

Якщо в розчин ввести деяку кількість речовини осаджувача $c(A)$, тоді рівноважні концентрації йонів дорівнюватимуть:

$$[M] = mS; [A] = nS + c(A).$$

Константа розчинності у цьому випадку матиме вираз:

$$K_s^0 (M_m A_n) = (mS)^m (nS + c(A))^n.$$

За умови $c(A) > nS$, вираз константи спрощується:

$$K_s^0 (M_m A_n) = (mS)^m c^n(A), \text{ звідси,}$$

$$S = \sqrt[m]{\frac{K_s^0 (M_m A_n)}{m^m c^n}}.$$

Останній вираз дозволяє обчислювати розчинність осаду сполуки $M_m A_n$ у промивній рідині, що містить деяку концентрацію однойменного йону $c(A)$ або $c(M)$.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Обчисліть, якою має бути наважка ферум (II) сульфїду для визначення у ньому Сульфур у формі барій сульфату.

Розв'язування

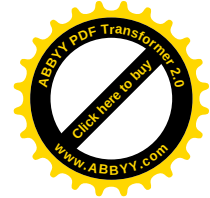
В основі наведеного аналітичного визначення лежить хімічне перетворення : $FeS \rightarrow BaSO_4$.

Враховуючи молярні маси речовин і зважаючи на те, що маса $BaSO_4$ повинна бути близько 0,5 г (дрібнокристалічний осад), складаємо за схемою перетворення співвідношення:

$$M(FeS) = 87,9 \text{ г/моль}, 87,9 / 233,4 = x / 0,5,$$

$$M(BaSO_4) = 233,4 \text{ г/моль}, x = (87,9 \cdot 0,5) / 233,4 = 0,19 \text{ г}$$

$$\text{Відповідь: } m(FeS) = 0,19 \text{ г}$$

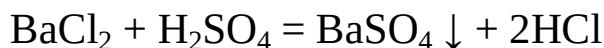


Приклад 2.

Який об'єм (мл) 2н. розчину сульфатної кислоти слід взяти для осадження Ba^{2+} із розчину, який містить 0,4812 г BaCl_2 ?

Розв'язування

Реакція осадження відбувається за рівнянням реакції:



Визначаємо кількість сульфатної кислоти, виконуючи розрахунок 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 ,

$$2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{BaCl}_2 - \text{з } x \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

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 : 1000 мл розчину містить 1 моль H_2SO_4

$$x \text{ мл розчину} - 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$x = V(\text{H}_2\text{SO}_4) = (1000 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}) / 1 = 2,3 \text{ (мл)}.$$

Враховуючи нормований надлишок, об'єм розчину становитиме:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,3 \cdot 1,5 = 3,45 = 3,5 \text{ (мл)}$$

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 ?

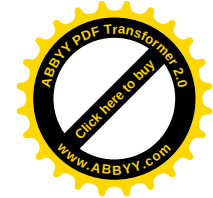
Розв'язування

Розчинність осаду може бути визначена за умови гетерогенної рівноваги у системі:



яка характеризується константою, добутком розчинності (ДР):

$$ДР(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$



Визначаємо розчинність барій сульфату:

$$s = \sqrt{ДР} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Обчислюємо m (BaSO_4), що може бути розчинена в 50 мл води:

$$n(\text{BaSO}_4) = s \cdot V = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,050 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ (моль)},$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = n \cdot M = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 233 = 1,165 \cdot 10^{-4} \text{ (г)}$$

3) Відносні втрати складають:

$$\omega = (1,165 \cdot 10^{-4} / 1,2405) \cdot 100 \% = 0,009 \ \%.$$

Відповідь: втрати BaSO_4 складають 0,009 %.

Задачі для самостійного розв'язку

1. Обчисліть склад сплаву за масовими частками компонентів(%), зразок якого містить (г):

Fe – 1,2014; Cr – 0,6018; Ni – 0,1512.

2. Яка масова частка хрому у сплаві масою 1,1220 г, який містить 0,8450 г заліза та 0,1560 г нікелю та 0,1520 г хрому?

3. Визначте вологість ґрунту, якщо зразок масою 2,2218 г після висушування мав масу 2,1021 г.

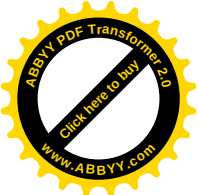
4. Визначте вологість ґрунту, якщо після висушування зразка масою 2,1615 г маса його зменшилась на 0,0942 г.

5. Обчисліть вміст (%) гігроскопічної води у кам'яній солі за результатами гравіметричного аналізу: маса пустого бюксу 25,1412 г, маса бюксу з наважкою 27,1812 г, маса бюксу з наважкою після висушування – 27,0415 г.

6. Вміст кальцій оксиду у крейді з вологістю 8% за масою дорівнює 50,8 %. Який вміст оксиду в абсолютно сухій крейді ?

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 ?

8. Боксит містить 8 % H_2O та 40 % Al_2O_3 . Обчисліть вміст (%) алюміній оксиду в абсолютно сухому зразку бокситу.



9. Обчисліть вміст (%) кристалізаційної води у 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 ?

10. Обчисліть наважку вапняку, необхідну для одержання 0,2512 г кальцій оксиду.

11. Яку наважку алюміній гідроксиду необхідно взяти для одержання 0,5218г алюміній оксиду?

12. Яку наважку мідного купоросу необхідно взяти для одержання 0,3420 г купрум (II) гідроксиду?

13. Яку наважку крейди необхідно взяти для аналізу на вміст кальцій оксиду, якщо масова частка вологи у зразку становить 10 %?

14. Яку наважку залізної руди, що містить близько 35 % Ферум (II) оксиду, необхідно взяти для визначення Феруму, осажденного у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

15. Обчисліть наважку залізного купоросу, який містить близько 70% ферум(II) сульфату для аналізу на вміст Феруму, осажденного у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

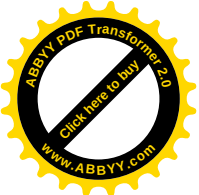
16. Обчисліть наважку кам'яної солі, яка містить близько 3 % домішок, для аналізу на вміст Хлору у формі AgCl .

17. Яку наважку речовини, що містить 20 % NaCl та 30 % CaCl_2 , необхідно взяти для одержання 0,5 г AgCl ?

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 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Обчислити наважку фосфориту.

19. Наважку піриту масою 0,5640 г з масовою часткою Сульфуру 30 %, перевели у розчин. Який об'єм цього розчину необхідно взяти для аналізу, щоб одержати 0,3 г барій сульфату?

20. Скільки мл 2 М розчину HCl необхідно для розчинення 1,5020 г вапняку, який містить 5 % нерозчинних домішок?



21. Який об'єм 2 М розчину H_2SO_4 необхідно взяти для розчинення 2,0415 г магнезиту, що містить 10 % нерозчинних домішок?

22. Який об'єм концентрованого розчину амоніаку ($\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$) необхідно взяти для розчинення 0,3012 г купрум (II) оксиду?

23. Який об'єм 2 М розчину HCl необхідно взяти для розчинення 1,2045 г мідно-цинкового сплаву, що містить 20 % міді?

24. Який об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 , враховуючи надлишок, потрібен для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,5542 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

25. Який об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 , враховуючи надлишок, потрібен для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,8440 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

26. Який об'єм 0,5 н. розчину H_2SO_4 , враховуючи надлишок, потрібний для осадження Ba^{2+} із розчину, одержаного розчиненням 0,6420 г барій хлориду, що містить 5 % домішок ?

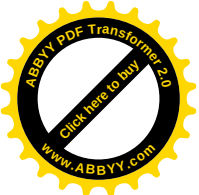
27. Який об'єм розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$), враховуючи надлишок, необхідний для перетворення 0,35 г CaO в осад CaSO_4 ?

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 ?

29. Який об'єм 2 М розчину амоніаку необхідний для осадження Феруму із розчину, 100 мл якого містять 0,8430 г ферум (III) хлориду ?

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.

31. Який об'єм 1М розчину сульфатної кислоти треба витратити для осадження Ba^{2+} із розчину, що містить 0,4860 г кристалогідрату барій хлориду?



32. Який об'єм 0,5 М розчину сульфатної кислоти буде витрачено для повного осадження Ba^{2+} із розчину, який містить 0,5248 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

33. Встановіть втрати (%) BaSO_4 в результаті промивання 0,3 г осаду 200 мл води ?

34. Встановіть втрати (%) кальцій карбонату в результаті промивання осаду масою 0,35 г у 150 мл води?

35. Яку масу кальцій карбонату буде втрачено в результаті промивання 0,5 г його осаду 150 мл води ?

36. Яку масу кальцій оксалату буде втрачено в результаті промивання 0,3 г його осаду 150 мл води ?

37. Яка маса барій сульфату залишиться на фільтрі в результаті промивання 0,3 г його осаду 100 мл води?

38. Обчисліть втрати (%) за масою аргентум хлориду після промивання 0,2 г його осаду 200 мл води ?

39. Якими будуть втрати маси осаду PbSO_4 внаслідок промивання його 100 мл 0,01М розчину амоній сульфату?

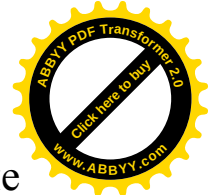
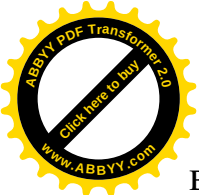
40. Які будуть втрати (%) барій сульфату в результаті промивання 0,3 г його осаду 100 мл промивної рідини, що приготовлена розчиненням 5мл 2 н. розчину сульфатної кислоти в 200 мл води ?

41. Які втрати (%) барій сульфату в результаті промивання 0,3 г осаду 150 мл промивної рідини, одержаної п'ятикратним розбавленням 0,1н. розчину сульфатної кислоти ?

42. Порівняйте втрати кальцій оксалату внаслідок промивання 0,36 г його осаду 100 мл води і таким же об'ємом 0,01М розчину амоній оксалату.

43. Порівняйте втрати ферум (III) гідроксиду внаслідок промивання 0,20 г його осаду 150 мл води і таким же об'ємом 0,01М розчину амоніаку.

44. Який об'єм 25% -ного розчину амоніаку треба розчинити в 200 мл води для приготування промивної рідини з тим, щоб

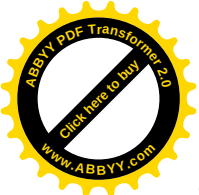


втрати 0,55 г осаду MgNH_4PO_4 внаслідок промивання не перевищували 0,05% ?

45. Який об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 треба для приготування 150 мл промивної рідини, з тим щоб втрати осаду BaSO_4 , масою 0,50 г, внаслідок промивання не перевищували 0,05% ?

46. Якою повинна бути молярна концентрація амоній сульфату у промивній рідині з тим, щоб 100 мл рідини розчинили не більше $2,0 \cdot 10^{-2}$ г BaSO_4 .

47. Обчисліть, якою повинна бути молярна концентрація оксалат-іонів у промивній рідині з тим, щоб у 200 мл рідини розчинилось не більше 0,2% маси осаду CaC_2O_4 .



1.2. Розрахунок за результатами гравіметричного аналізу

Для визначення вмісту компонента в гравіметрії користуються аналітичним множником, який називається гравіметричний фактор:

$$F = \frac{M(E)}{M(B)}, \text{ де}$$

$M(E)$ – молярна маса компонента, який визначається,

$M(B)$ – молярна маса речовини у гравіметричній формі.

Вміст компоненту обчислюється за формулою:

$$\omega = F \frac{g}{G} \cdot 100 \%, \text{ де}$$

g – маса речовини у гравіметричній (ваговій) формі, г

G – наважка речовини, що досліджується, г.

Обчислення за результатами гравіметричного аналізу виконують за допомогою досить простих математичних співвідношень, застосовуючи закон еквівалентів 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 у речовині, що досліджується, якщо наважка її дорівнює 1,2140 г.

Розв'язування

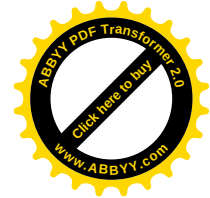
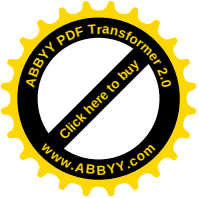
Обчислюємо гравіметричний фактор Fe за Fe_2O_3 :

$$F = \frac{2 \cdot A(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,8}{159,7} = 0,6994$$

Обчислюємо масову частку (%) Феруму у речовині:

$$\omega = F \frac{g}{G} \cdot 100 \% = 0,6994 \cdot \frac{0,1652}{1,2140} 100\% = 9,34 \%$$

Відповідь: масова частка Феруму – 9,34%.



Приклад 2.

Наважка алюмінієвого сплаву масою 0.5048 г розчинена і переведена в мірну колбу ємкістю 100 мл. Внаслідок гравіметричного аналізу із 50 мл цього розчину одержана вагова форма Al_2O_3 масою 0,4090 г. Обчисліть масову частку (%) алюмінію у сплаві.

Розв'язування

Обчислюємо гравіметричний фактор Al за Al_2O_3 :

$$F = 2 A (\text{Al}) / M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5292.$$

Враховуючи об'єм вихідного розчину, у якому розчинений сплав, знайдемо масу алюмінію у сплаві:

$$m (\text{Al}) = F \cdot g \cdot \frac{100}{50} = 0,5292 \cdot 0,4090 \cdot \frac{100}{50} = 0,4329 (\text{г}).$$

Обчислюємо вміст алюмінію у сплаві:

$$\omega(\text{Al}) = (0,4329 / 0,5048) \cdot 100\% = 85,75\%$$

Відповідь: $\omega(\text{Al}) = 85,75\%$

Задачі для самостійного розв'язування

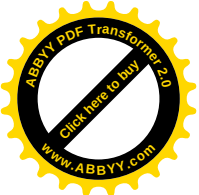
48. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Fe за Fe_2O_3 ; F за CaF_2 .

49. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Сульфору за BaSO_4 та Магнію за магній дифосфатом .

50. Обчисліть гравіметричний фактор для визначення Ag_2O за AgCl , Zn за $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

51. В результаті гравіметричного аналізу із 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.

52. В 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 0,5020г. Обчисліть вміст (%) барій хлориду в зразку солі.



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.

54.Обчисліть вміст (%) Купруму у мідному купоросі за результатами гравіметричного аналізу: маса наважки – 0,5430 г, маса вагової форми CuO – 0,1770 г.

55.Обчисліть вміст (%) Магнію у карналіті за результатами гравіметричного аналізу: наважка карналіту – 1,2245 г, маса вагової форми MgO – 0,3875г.

56.Обчисліть вміст (%) Феруму у залізному купоросі за результатами гравіметричного аналізу: наважка купоросу – 0,6857 г, маса вагової форми Fe_2O_3 – 0,3234г. Запишіть рівняння реакцій за схемою аналізу.

57.Обчисліть вміст (%) Сульфур у піриті за результатами гравіметричного аналізу: наважка піриту – 0,7784 г, маса вагової форми BaSO_4 – 0,3876 г. Запишіть рівняння реакцій за схемою аналізу.

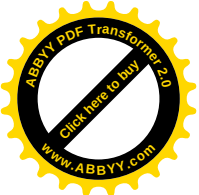
58.Обчисліть вміст (%) натрій гексафтороалюмінату в криоліті за результатами гравіметричного аналізу: наважка криоліту – 0,4525 г, маса вагової форми Al_2O_3 – 0,089 г

59.Внаслідок гравіметричного аналізу із наважки срібного сплаву масою 0,2315 г одержали гравіметричну форму AgCl масою 0,1742 г. Визначте масову частку (%) срібла у сплаві.

60.Внаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,4425 г алюмінієвого сплаву перетворена у вагову форму Al_2O_3 масою 0,5328 г. Визначте масову частку (%) алюмінію у сплаві.

61.Внаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,5742 г мідно-цинкового сплаву перетворена у вагову форму ZnO масою 0,3452 г. Визначте масову частку(%) цинку у сплаві.

62.Внаслідок гравіметричного аналізу наважка 0,6453 г залізної руди перетворена у вагову форму Fe_2O_3 масою 0,3257 г. Обчисліть вміст (%) Феруму у руді.



63.Наважка магнієвого сплаву масою 2,4675 г розчинена і переведена у мірну колбу об'ємом 250 мл. Із 100 мл одержаного розчину одержали вагову форму магній дифосфату масою 0,2876 г. Обчисліть масову частку (%) магнію у сплаві.

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 у зразку.

65.Наважка сталі масою 1,4560 г розчинена в мірній колбі місткістю 100 мл. Внаслідок 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 склала 0,0768 г. Встановіть вміст (%) W і Si у сталі.

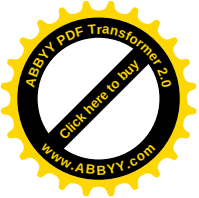
66.Наважка сольової суміші NaCl і NaBr масою 0,3518 г переведена в розчин. Унаслідок операції осадження розчином аргентум нітрату одержано вагову форму масою 0,7122г. Обчисліть масову частку (%) компонентів у сольовій суміші.

67.Унаслідок аналізу сольової суміші NaCl , NaBr масою 0,3876 г одержали осад галогенідів аргентуму, маса якого в результаті прожарювання складає 0,7820 г. Обчисліть масову частку (%) солей у суміші.

68.Наважка сольової суміші Na_2SO_4 , K_2SO_4 масою 0,1420г в результаті гравіметричного аналізу переведена у гравіметричну форму BaSO_4 масою 0,2840г. Обчисліть вміст (%) компонентів у сольовій суміші.

69.Унаслідок прожарювання сольової суміші K_2CO_3 , KHCO_3 масою 1,7120 г її маса зменшилась на 0,5512 г. Обчисліть вміст (%) компонентів у сольовій суміші.

70.Наважка сольової суміші карбонатів кальцію і магнію масою 0,9876 г прожарена до сталої маси 0,5123 г. Обчисліть вміст (%) Кальцію і Магнію у сполуках суміші.



71. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що кристалогідрат цинк сульфату містить 56,14 % ZnSO_4 і 43,86% H_2O . Знайдіть формулу кристалогідрату.

72. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що пірит містить Феруму – 45,55 %, Сульфур – 53,45 %. Яку хімічну формулу має цей мінерал?

73. За результатами гравіметричного аналізу встановлено, що фторапатит містить(%): Ca – 39,74; P – 18,43; F – 3,77; O – 38,07. Яку хімічну формулу має цей мінерал?

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?

75. За результатами хімічного аналізу встановлено, що магній силікат містить 60% силіцій (IV) оксиду. Встановіть формулу силікату.

76. За результатами хімічного аналізу встановлено, що зразок мідного купоросу містить 36,08% кристалізаційної води. Визначте формулу кристалогідрату.

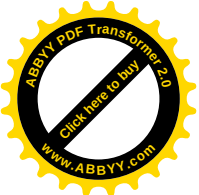
77. Визначте формулу кристалогідрату натрій сульфату, якщо наважка кристалогідрату масою 1,6102 г доведена висушуванням до сталої маси 0,8050 г.

78. Встановіть формулу кристалогідрату магній сульфату, якщо його наважка 0,5590 г доведена висушуванням до сталої маси 0,2492 г.

79. Встановіть формулу кристалогідрату алюміній сульфату, якщо його наважка 0,7000 г в результаті аналізу переведена у гравіметричну форму алюміній оксиду масою 0,1070 г.

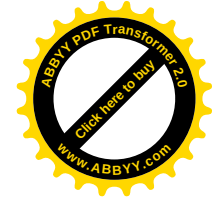
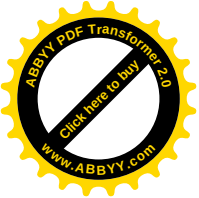
80. Встановіть формулу залізоамонійного галуну, якщо в результаті гравіметричного аналізу його наважка 0,5020 г переведена у гравіметричну форму Fe_2O_3 масою 0,0831 г.

81. Встановіть формулу кристалічної соди, якщо її наважка 0,8769 г внаслідок висушування до сталої маси зменшилась на 0,5519 г.



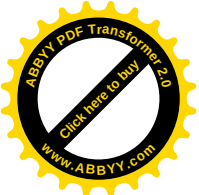
82.Наважка залізного купоросу масою 0,5964 г після висушування зменшила масу до 0,3748 г. Внаслідок подальшого аналізу одержано гравіметричну форму Fe_2O_3 масою 0,3945 г. Встановіть формулу кристалогідрату.

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.



Контрольні запитання

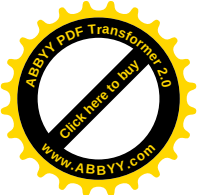
1. У чому полягають завдання кількісного хімічного аналізу?
2. Які хімічні закони складають теоретичну основу кількісного аналізу?
3. Дайте визначення, що таке метод аналізу і методика аналізу?
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного аналізу. За якими критеріями класифіковані методи кількісного аналізу?
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 чутливість визначення і якими чином 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 в методах кількісного аналізу та яким вимогам вони повинні 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 у 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 осаді – кристалічні чи аморфні краще адсорбують йони у розчині?
28. Яку речовину більш доцільно використовувати для осадження йонів Ba^{2+} :



29. Розчин якої речовини доцільно використовувати для осадження йонів Fe^{3+} : NaOH , H_2SO_4 , NH_3 , H_2S ?
30. Яка операція у 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. В якому випадку втрати під час промивання осаду BaSO_4 будуть найменшими: 1) осад промили водою; 2) розчином амоніаку; 3) розбавленим розчином сульфатної кислоти?
34. В 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 у 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 у гравіметрії виконують операцію прожарювання?
39. Які хімічні реакції відбуватимуться під час прожарювання осадів:
- $$\text{BaSO}_4, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{CaC}_2\text{O}_4?$$



2. Титриметричний метод аналізу

Титриметричний метод аналізу полягає у визначенні кількості речовини шляхом точного вимірювання об'єму розчинів взаємодіючих речовин. Назва методу має походження від назви одного зі способів концентрації – титр (Т, г/мл). Основна операція в титриметричному аналізі – **титрування**, метою якої є встановлення еквівалентних кількостей взаємодіючих речовин. 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:

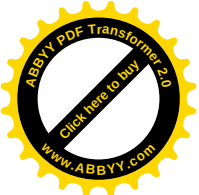
$$c_{\text{екв}}(A) \cdot V(A) = c_{\text{екв}}(B) \cdot V(B),$$

де А та В речовини, які під час титрування хімічно взаємодіють.

У титриметрії вміст речовини у розчині позначають через молярну концентрацію еквівалентів речовини (традиційна назва – **нормальна концентрація**, $c_{\text{екв}}$, моль /л або н.) і титр (Т, г/мл).

Наведене згідно закону еквівалентів 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, необоротність тощо.



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 у твердому стані та в розчині, склад речовини повинен відповідати хімічній формулі. Наважка речовини для приготування розчину заданої концентрації розраховується за формулами:

$$m = T \cdot V, \quad m = c_{\text{екв}} M_E V / 1000,$$

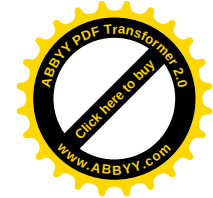
де m – наважка речовини, г; $c_{\text{екв}}$ – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація), моль/л; M_E – молярна маса еквівалентів речовини, г/моль; V – об'єм розчину, мл; T – титр розчину, г/мл.

Наведені формули встановлюють взаємозв'язок між титром і нормальною концентрацією:

$$T = c_{\text{екв}} M_E / 1000$$

У випадках, коли приготування розчину точної концентрації є неможливим, проводиться 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 зі 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:

$$T(A/B) = c_{\text{екв}}(A) M_E(B)/1000,$$

де $c_{\text{екв}}(A)$ – молярна концентрація еквівалентів речовини А у робочому розчині;

$M_E(B)$ – молярна маса еквівалентів речовини В, що визначається.

В аналітичній практиці в записах концентрації зручно користуватися коефіцієнтом нормальності (поправочним коефіцієнтом). Це формальна величина, яка показує, наскільки практичне значення концентрації відмінне від теоретичного. Поправковий коефіцієнт набуває дискретних значень 0,1; 0,2; 0,3;...1,0; 2,0.

$$K = c_{\text{екв}} / c_{\text{екв}}(\text{теор.}), \text{ звідси: } c_{\text{екв}} = K \cdot c_{\text{екв}}(\text{теор.})$$

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'язування

Наважку солі обчислюємо за формулою:

$$m = c M V/1000;$$

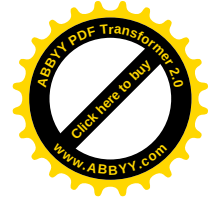
$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль.}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 106 \cdot 250/1000 = 4,2400 \text{ г.}$$

Титр розчину за визначенням :

$$T = m/V, T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4,2400/250 = 0,008480(\text{г/мл})$$

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 $c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль /л.

Розв'язування

Титр обчислюємо за відомим значенням $c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$:

$$T = c_{\text{екв}} \cdot M_E / 1000; M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль},$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 49/1000 = 0,004900 \text{ (г/мл)},$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) M_E \text{ NaOH} / 1000 = 0,1 \cdot 40/1000 = \\ = 0,004000 \text{ (г/мл)}$$

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 еквівалентів HCl у розчині, який одержано розчиненням 10 мл розчину схлоридної кислоти з масовою часткою HCl 36% ($\rho = 1,18 \text{ г/мл}$) у мірній колбі ємністю 250 мл.

Розв'язування

Обчислюємо $m(\text{HCl})$ у 10мл вихідного розчину:

$$m(\text{розчину}) = V \cdot \rho = 1,18 \cdot 10 = 11,8 \text{ (г)},$$

$$m(\text{HCl}) = m(\text{розчину}) \cdot 0,36 = 4,248 \text{ (г)}.$$

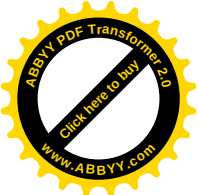
$$\text{Обчислюємо } T(\text{HCl}) : T(\text{HCl}) = m/V = 4,248 / 250 = \\ = 0,016992 \text{ (г/мл)}.$$

$$\text{Обчислюємо } c_{\text{екв}}(\text{HCl}): c_{\text{екв}}(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) \cdot 1000 / M_E(\text{HCl}) = \\ = 0,016992 \cdot 1000 / 36,5 = 0,47 \text{ (моль /л)}.$$

Відповідь: $T(\text{HCl}) = 0,016992 \text{ г/мл}$, $c_{\text{екв}}(\text{HCl}) = 0,47 \text{ моль/л}$.

Задачі для самостійного розв'язку

84. Визначте наважку натрій карбонату, яка потрібна для приготування 100 мл 0,2 М розчину. Обчисліть титр солі у розчині.



85.Визначте наважку соди кристалічної, яка потрібна для приготування 250 мл 0,1М розчину. Обчисліть T (Na_2CO_3).

86.Визначте наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 100 мл 0,1 М розчину. Обчисліть титр кислоти.

87.Визначте наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 250 мл 0,05 н. розчину для кислотно-основного титрування. Обчисліть T ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

88.Визначте наважку бури, яка потрібна для приготування 100 мл розчину-стандарту з молярною концентрацією 0,05 моль/л.

89.Визначте наважку бури, яка потрібна для приготування 250 мл розчину, $c_{\text{екв}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ моль/л.

90.Визначте наважку натрій дигідрофосфату, яка потрібна для приготування 500 мл 0,1 н. розчину. Обчисліть титр солі.

91.Яку наважку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слід взяти для приготування 250 г 3% -ного розчину BaCl_2 ?

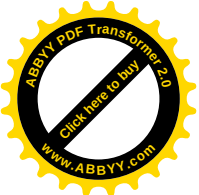
92.Яку наважку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та який об'єм води слід взяти для приготування 500 г розчину з мас. часткою BaCl_2 3% ?

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% ?

94.Яку наважку кристалічної соди та який об'єм води слід взяти для приготування 250 г розчину з масовою часткою натрій карбонату 10% ?

95.Яку наважку кристалічної соди та який об'єм води слід взяти для приготування 200 г розчину з масовою часткою Na_2CO_3 5% ?

96.Який об'єм 36%-ного розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) треба розчинити в колбі на 250 мл для одержання 0,1 н. розчину?



97. Який об'єм 20%-ного розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$) треба розчинити в колбі на 100 мл для одержання 0,05 н. розчину?

98. Який об'єм 95%-ного розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) треба розчинити в колбі на 250 мл для одержання 0,5 н. розчину?

99. Скільки мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 28\%$, $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 100 мл 0,1 н. розчину?

100. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40\%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 200 мл 0,2 н. розчину?

101. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40\%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 250 мл 0,05 н. розчину?

102. Скільки мл розчину сульфатної кислоти ($\omega = 40\%$, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потрібно для приготування 100 мл розчину з $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004620 \text{ г/мл}$?

103. Скільки мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 28\%$, $\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) потрібно для приготування 1 л розчину з $T(\text{HCl}) = 0,004850 \text{ г/мл}$?

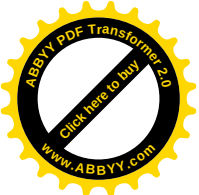
104. Який об'єм води і 2М розчину сульфатної кислоти потрібно взяти для приготування 200 мл 0,1М розчину?

105. Який об'єм води і 2М розчину натрій гідроксиду потрібно взяти для приготування 200 мл 0,1 М розчину?

106. Який об'єм води і 2М розчину хлоридної кислоти потрібно взяти для приготування 250 мл з молярною концентрацією HCl 0,1 моль/л?

107. Який об'єм 2М розчину сульфатної кислоти потрібно взяти для приготування 0,1М розчину у мірній колбі ємністю 250 мл?

108. Який об'єм 2М розчину хлоридної кислоти потрібно взяти для приготування 0,05М розчину у мірній колбі ємністю 250 мл?



109. Який об'єм 2 н. розчину сульфатної кислоти потрібно взяти для приготування 0,1 н. розчину у мірній колбі ємкістю 100 мл?

110. Який об'єм 2 н. розчину оксалатної кислоти потрібно взяти для приготування 0,1 н. розчину у мірній колбі ємкістю 100 мл?

111. Який об'єм води потрібно додати до 50 мл 2М розчину натрій гідроксиду для приготування 0,1М розчину?

112. Який об'єм води потрібно додати до 50 мл 2М розчину натрій гідроксиду для приготування 0,1 н. розчину?

113. Який об'єм води потрібно додати до 250 мл 2М розчину сульфатної кислоти для приготування 0,1 н. розчину?

114. Який об'єм води потрібно додати до 250 мл 2М розчину сульфатної кислоти для приготування 0,1М розчину?

115. Який об'єм води потрібно додати до 200 мл 2М розчину амоніаку для приготування 0,1 н. розчину?

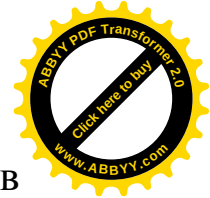
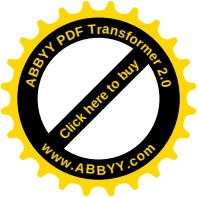
116. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів і титр натрій карбонату у розчині, одержаному розчиненням 0,5312 г солі у мірній колбі об'ємом 250 мл.

117. Обчисліть молярну концентрацію і титр натрій карбонату у розчині, одержаному розчиненням 0,6045 г солі у мірній колбі об'ємом 250 мл. Обчисліть поправочний коефіцієнт.

118. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів і титр $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у розчині, одержаному розчиненням наважки 1,5759 г кристалогідрату цієї кислоти у мірній колбі на 250 мл.

119. Обчисліть $c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 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 поправочний коефіцієнт.

120. Обчисліть $c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 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.



121. Обчисліть $c_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ і титр натрій тетраборату в розчині, що одержаний розчиненням наважки кристалогідрату солі (бури) масою 1,0436г у мірній колбі об'ємом 100 мл.

122. Обчисліть $c_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ у розчині, що приготований розчиненням наважки бури масою 1,4867 г у мірній колбі на 250мл. Обчисліть поправочний коефіцієнт.

123. Обчисліть $c_{\text{екв}}$ і $T(\text{HCl})$ у розчині, що одержаний розчиненням 5 мл 36%-го розчину соляної кислоти ($\rho = 1,18\text{г/мл}$) в мірній колбі на 200 мл. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$.

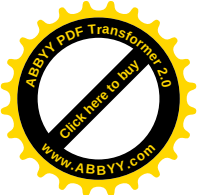
124. Обчисліть $c_{\text{екв}}$ і $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ у розчині, одержаному розчиненням 5мл 20%-ного розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,14\text{г/мл}$) в мірній колбі на 100 мл. Обчисліть $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$.

125. Обчисліть $c_{\text{екв}}$ і $T(\text{HCl})$ у розчині, одержаного розчиненням 10мл 30% - ного розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,15\text{г/мл}$) у мірній колбі місткістю 1 л. Обчисліть поправочний коефіцієнт концентрації.

126. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$ у розчині, одержаного розчиненням 20 мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 20\%$, $\rho = 1,10\text{г/см}^3$) у мірній колбі ємкістю 250 мл.

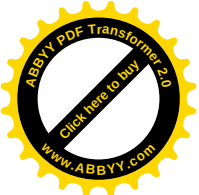
127. Обчисліть $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$ у розчині, одержаного розчиненням 10 мл розчину хлоридної кислоти ($\omega = 30\%$, $\rho = 1,15\text{г/см}^3$) у мірній колбі на 100 мл.

128. Який об'єм розчину Na_2CO_3 ($\omega = 0,1$, $\rho = 1,105\text{г/см}^3$) треба взяти для приготування 250 мл розчину з $T(\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{HCl}) = 0,004050\text{г/мл}$?



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 у 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: «титр ант», «аналіт», «робочий розчин», «стандартний розчин», «вихідний розчин».
10. Чому у титриметрії застосовують розбавлені робочі розчини?
11. Яким вимогам мають відповідати речовини – стандарти?
12. Вкажіть способи встановлення точки еквівалентності.
13. Яку функцію виконує у титриметрії речовина-індикатор?
14. Які кількісні показники характеризують індикатор?
15. Що таке розчин –свідок?
16. В 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. Метод кислотно-основного титрування

Методи кислотно-основного титрування ґрунтуються на взаємодії:



Реакції кислотно-основної взаємодії характеризуються високою швидкістю і проходять чітко 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), фенолфталейн (інтервал рН переходу забарвлення 8,2 – 10,0).

Обчислення за результатами титриметричного аналізу, в тому числі й кислотно-основного титрування, ґрунтуються на законі еквівалентів, відповідно до яких речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях. У точці еквівалентності справедливою є рівність:

$$v_e(\text{A}) = v_e(\text{B}),$$

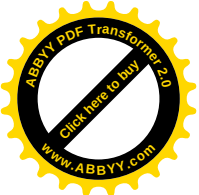
де $v_e(\text{A})$, $v_e(\text{B})$ – число моль еквівалентів реагуючих речовин А, В.

Виходячи з того, що кількість речовини може бути обчислена за значеннями концентрації та об'єму:

$$n_E(\text{A}) = c_{\text{екв}}(\text{A}) \cdot V(\text{A}),$$

маємо рівняння для виконання обчислень за результатами титриметричного аналізу:

$$c_{\text{екв}}(\text{A}) V(\text{A}) = c_{\text{екв}}(\text{B}) V(\text{B}).$$



Отже, якщо відомі концентрація титранту $c_{\text{екв}}(A)$ та визначені об'єми титранту $V(A)$ і аналізованого розчину $V(B)$, можна обчислити концентрацію цього розчину та масу речовини B :

$$c_{\text{н}}(B) = \frac{c_{\text{н}}(A) \cdot V(A)}{V(B)},$$
$$m(B) = \frac{c_{\text{н}}(A) \cdot V(A)}{1000} \cdot m_e(B), \text{ г або}$$
$$m(B) = \frac{c_{\text{н}}(B) \cdot V(B)}{1000} \cdot m_e(B), \text{ г}$$

Для обчислення маси речовини зручно користуватися, **титром за речовиною, що визначається:**

$$m(B) = T(A/B) V(A) \frac{V(B)}{V_a}, \text{ г}$$

де V_a – порція (аліквота) розчину, який аналізується, мл.

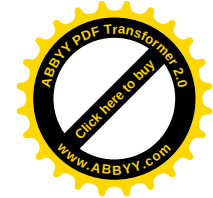
За допомогою наведених рівнянь виконують обчислення за результатами титриметричного аналізу, що одержані методом прямого титрування.

Якщо титриметричний аналіз виконувався методом непрямого (зворотного) титрування, тобто титрування надлишку, обчислення виконують за рівнянням:

$$m(B) = [c_{\text{екв}}(D) V(D) - c_{\text{екв}}(A) V(A)] M_E(B), \text{ г}$$

де $c_{\text{екв}}(D)$, $V(D)$ – концентрація та об'єм робочого розчину, що береться в надлишку;

$c_{\text{екв}}(A)$, $V(A)$ – 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 еквівалентів NaOH, $T(\text{NaOH})$, а також масу натрій гідроксиду у 200 мл розчину.

Розв'язування.

Обчислюємо молярну концентрацію еквівалентів NaOH в аналізованому розчині за рівнянням закону еквівалентів:

$$c_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$c_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 22,15 / 25,00 = 0,09 \text{ н.}$$

Визначаємо титр NaOH:

$$T(\text{NaOH}) = c_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Е}}(\text{NaOH}) / 1000 = 0,09 \cdot 40 / 1000 = 0,003600 \text{ (г /мл)}.$$

Обчислюємо масу речовини NaOH :

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,003600 \cdot 200 = 0,7200 \text{ (г)}.$$

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 у 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'язування

Обчислюємо $T(\text{HCl} / \text{NaOH})$:

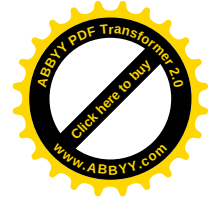
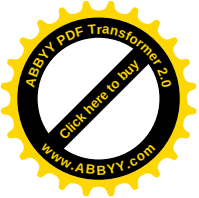
$$T(\text{HCl} / \text{NaOH}) = c_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot m(\text{KOH}) / 1000 = 0,1 \cdot 56 / 1000 = 0,005600 \text{ (г/мл)}.$$

Обчислюємо масу KOH і його вміст у зразку:

$$m(\text{KOH}) = T(\text{HCl} / \text{KOH}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,005600 \cdot 22,10 \cdot 250 / 25,00 = 1,2376 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{KOH}) = (1,2376 / 1,2612) \cdot 100\% = 98,0\%.$$

Відповідь: $\omega(\text{KOH}) = 98,0\%$

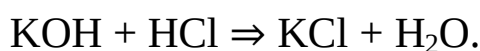
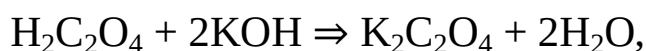


Приклад 3.

У розчин, де міститься 0,7500 г оксалатної кислоти, добавлено 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'язування

За умовою задачі під час зворотного титрування відбуваються хімічні реакції за схемою:



За рівняннями реакцій обчислюємо кількість речовини КОН:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n(\text{HCl}).$$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m / M = 0,7500 / 90 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{HCl}) = c V = 0,1 \cdot 0,00412 = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{KOH}) = 8,3 \cdot 10^{-3} + 4,12 \cdot 10^{-4} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Обчислюємо молярну концентрацію КОН:

$$c(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) / V = 8,75 \cdot 10^{-3} / 0,025 = 0,35 \text{ (моль / л)}.$$

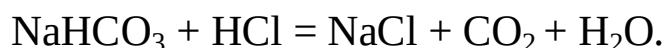
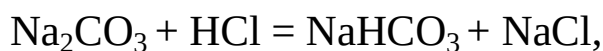
Відповідь: $c(\text{KOH}) = 0,35 \text{ (моль / л)}$.

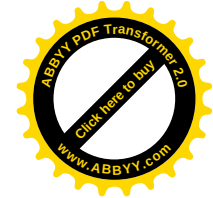
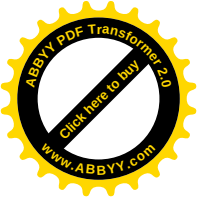
Приклад 4.

Наважка сольової суміші $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ масою 1,4126 г розчинена у 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 ж аліквоти розчину у присутності метилоранжу витрачається 22,60 мл кислоти. Визначте вміст (%) солей у суміші.

Розв'язування

Взаємодія Na_2CO_3 з НСІ відбувається у дві стадії:





Отже, на титрування всієї кількості Na_2CO_3 витрачається:
 $8,60 \cdot 2 = 17,20$ мл розчину HCl ,
а на титрування NaHCO_3 – $22,60 - 17,20 = 5,40$ мл розчину HCl .

Для визначення маси Na_2CO_3 і NaHCO_3 обчислюємо титр HCl за визначуваною речовиною:

$$T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) = c_{\text{екв}}(\text{HCl}) M_{\text{Е}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000 = 0,153 / 1000 = 0,005199 \text{ (г /мл)}.$$

$$T(\text{HCl} / \text{NaHCO}_3) = c_{\text{екв}}(\text{HCl}) M_{\text{Е}}(\text{NaHCO}_3) / 1000 = 0,1 \cdot 84 / 1000 = 0,008241 \text{ (г /мл)}.$$

За значеннями титру обчислюємо масу солей та їх вміст у суміші:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl} / \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,005199 \cdot 17,20 \cdot 250 / 25 = 0,8442 \text{ (г)},$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = T(\text{HCl} / \text{NaHCO}_3) \cdot V(\text{HCl}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,008241 \cdot 5,40 \cdot 250 / 25 = 0,4450 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (0,8442 / 1,4126) 100\% = 59,76\%,$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = (0,4450 / 1,4126) \cdot 100\% = 31,50\%.$$

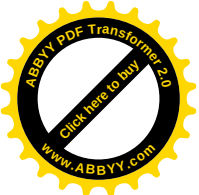
Відповідь: $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 59,76\%$, $\omega(\text{NaHCO}_3) = 31,50\%$.

Задачі для самостійного розв'язку

129. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів і титр HCl , якщо на титрування аліквоти 25,00 мл витрачено 18,20 мл 0,1 н. розчину NaOH .

130. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів і титр натрій карбонату, якщо на титрування аліквоти 15,00 мл витрачено 12,50 мл 0,1 н. розчину HCl . Визначити масу Na_2CO_3 в 100 мл розчину.

131. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів 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.



132. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів 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.

133. На титрування 15,00 мл розчину соди витрачено 12,50 мл 0,1 н. розчину HCl . Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалентів Na_2CO_3 .

134. На титрування 10,00мл розчину соди витрачено 15,40 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти. Обчисліть молярну концентрацію Na_2CO_3 у досліджуваному розчині.

135. Обчисліть молярну концентрацію і титр HCl , якщо на титрування 0,4217 г бури витрачається 17,50 мл розчину хлоридної кислоти.

136. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів і титр HCl , якщо на титрування розчину , що містить 0,4020 г бури витрачається 18,50 мл розчину кислоти.

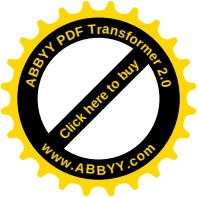
137. Обчисліть молярну концентрацію і титр KOH , якщо на титрування розчину, що містить 0,1286 г щавлевої кислоти витрачається 20,00мл розчину лугу.

138. Обчисліть молярну концентрацію і титр H_2SO_4 , якщо на титрування розчину, що містить 0,2652г натрій карбонату, витрачається 20,05 мл кислоти.

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.

140. Наважку кристалічної соди масою 0,5724 г розчинили у мірній колбі на 100 мл. Обчисліть $c_{\text{екв}}(\text{HCl})$, $T(\text{HCl})$, $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$, якщо на титрування 15,00мл розчину соди витрачається 12,50мл кислоти.

141. Обчисліть масу оксалатної кислоти, яка міститься у 200мл розчину, якщо на титрування аліквоти 25,00 мл кислоти витрачається 20,15 мл 0,2 н. розчину KOH .



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.

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.

144. Обчисліть вміст (%) KOH у каустичній соді, якщо її наважка масою 5,2608 г розчинена в мірній колбі на 200 мл і на титрування аліквоти 25,00 мл витрачається 20,40 мл 0,1 н. розчину HCl.

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.

146. Обчисліть вміст (%) за масою CH_3COOH у концентрованій ацетатній кислоті ($\rho = 1,42 \text{ г/мл}$), якщо на титрування аліквоти 10,00 мл кислоти витрачається 12,50 мл 0,1 н. розчину NaOH.

147. Обчисліть вміст (%) натрій карбонату у соді, якщо наважка соди масою 2,4560 г розчинена у колбі на 250 мл і на титрування аліквоти 10,00 мл витрачається 12,15 мл 0,1 н. розчину HCl.

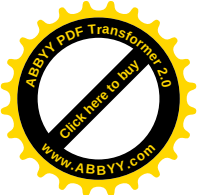
148. Обчисліть масу KOH у розчині, якщо на його титрування витрачається 22,50 мл 0,2 н. розчину HCl.

149. Обчисліть масу $Ca(OH)_2$ у розчині, якщо на його титрування витрачається 24,80 мл 0,2 н. розчину HCl.

150. Обчисліть масу NaOH у розчині, якщо на його титрування витрачається 20,20 мл 0,2 н. розчину H_2SO_4 .

151. Обчисліть масу Na_2CO_3 у розчині, якщо на його титрування витрачається 25,00 мл розчину HCl. $T(HCl) = 0,007456 \text{ г/мл}$.

152. Наважку луку 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 (%) KOH у зразку.



153. Наважку лугу невідомого складу масою 2,0000 г розчинили у 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. Наважка соди масою 2,5642 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. На титрування аліквоти 15,00 мл витрачається 20,50 мл 0,2 н. розчину HCl . Визначте масову частку (%) Na_2CO_3 у соді.

154. Наважку щавлевої кислоти масою 0,7522 г розчинили у 50 мл розчину NaOH . Надлишок лугу відтитрований 0,1 н. розчином HCl , об'ємом 5,20 мл. Обчисліть молярну концентрацію NaOH .

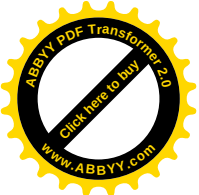
155. Наважку Na_2CO_3 масою 1,7862 г розчинили у 25,00 мл 0,2 н. розчину HCl . Надлишок кислоти відтитрований 0,1 н. розчином NaOH , об'ємом 22,50 мл. Обчисліть вміст(%) домішок у солі.

156. Наважку технічного лугу масою 2,4068 г розчинили у воді. Одержаний розчин нейтралізований надлишком 0,5 н. розчину хлоридної кислоти об'ємом 25,00 мл. Надлишкова кількість HCl відтитрована 0,1н. розчином NaOH об'ємом 10,25 мл. Обчисліть вміст(%) домішок у зразку технічного лугу.

157. Наважку Na_2CO_3 масою 0,1032 г розчинили у 50 мл 0,1 М розчину HCl . Надлишок кислоти відтитрований 22,40 мл 0,1 н. розчину NaOH . Визначте вміст(%) домішок у солі.

158. Наважку суміші Na_2CO_3 і NaHCO_3 масою 0,5000г розчинили у 25 мл розчину хлоридної кислоти, $T(\text{HCl}) = 0,004005\text{г/мл}$. 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.

159. 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 еквівалентів NaOH .



160. Наважку солі амонію розчинили у надлишку концентрованого розчину натрій гідроксиду. Амоніак, що виділився повністю розчинили у 50 мл 1н. розчину HCl. На титрування надлишку хлоридної кислоти витрачено 22,40 мл розчину NaOH, $T(\text{NaOH}) = 0,004120\text{г/мл}$. Обчисліть масову частку (%) NH_3 у зразку.

161. Який об'єм 0,1М розчину 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 0,5М розчину HCl?

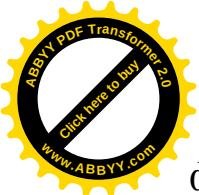
162. Наважку лугу масою 2,0000 г розчинили у мірній колбі на 100 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 20,00 мл 0,5 н. розчину HCl. Який це луг – NaOH чи KOH ?

163. Наважку натрій гідроксиду, який містить домішки натрій карбонату, масою 0,4640 г розчинили у мірній колбі ємкістю 100 мл. На титрування 15,00 мл цього розчину витрачається 14,80 мл 0,1н. розчину HCl в присутності фенолфталеїну і 16,50 мл цієї ж кислоти у присутності метилоранжу. Визначте масову частку (%) NaOH і Na_2CO_3 у зразку.

164. Наважку технічного натрій гідроксиду масою 0,3520 г розчинили у 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 ж аліквоти з метиловим оранжевим – 19,60 мл цієї кислоти. Обчисліть масову частку (%) NaOH у зразку.

165. 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 0,1М розчину HCl. Який об'єм розчину HCl витратиться на титрування такої ж наважки у присутності фенолфталеїну?

166. 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 , $c_{\text{екв}} = 0,1$ н. Обчисліть вміст солей у суміші, вважаючи, що вона не містить домішки.

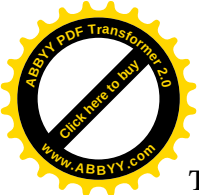
167. На титрування суміші Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl масою 0,4478 г витрачається 18,80 мл 0,2 М розчину HCl в присутності фенолфталеїну. На титрування такої ж наважки суміші з метилоранжем витрачається 36,40 мл кислоти. Обчисліть масову частку Na_2CO_3 , NaHCO_3 у зразку.

168. 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 ж кислоти. Обчисліть масову частку (%) натрій карбонату у зразку натрій гідроксиду.

169. Наважку технічного їдкого натру 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 1М розчину HCl . На титрування аліквоти розчину після обробки його BaCl_2 витрачається 21,90 мл того ж розчину HCl . Обчисліть масову частку (%) NaOH і Na_2CO_3 у зразку.

170. Наважку технічного NaOH масою 0,4040 г розчинили у 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 ж аліквота досліджуваного розчину оброблена 2М 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.

171. Пробу суміші кислот HCl і H_3PO_4 об'ємом 5,00 мл розбавили водою у 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 HCl , на



титрування такої ж аліквоти з фенолфталеїном витрачається 34,70 мл розчину HCl. Обчисліть масу HCl і H_3PO_4 у приготовленому розчині.

172. Пробу розчину сульфатної і ортофосфатної кислот об'ємом 10,00 мл розбавили водою у мірній колбі ємністю 500 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину у присутності метилового оранжевого витрачається 20,10 мл робочого розчину NaOH ($T(\text{NaOH} / \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,004901 \text{ г /мл})$), а на титрування такої ж аліквоти з фенолфталеїном витрачається 32,00 мл робочого розчину HCl. Обчисліть концентрацію (г /л) кислот у приготовленому розчині.

173. Який індикатор може бути використаний для встановлення точки еквівалентності реакції титриметричного визначення оксалатної кислоти розчином натрій гідроксиду за умови однакових концентрацій взаємодіючих речовин? $K_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5,4 \cdot 10^{-5}$.

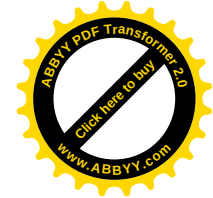
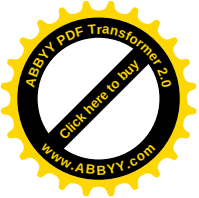
174. Який індикатор може бути використаний для встановлення точки еквівалентності реакції титрування 0,01 н. розчину натрій гідроксиду розчином хлоридної кислоти, $c_{\text{екв}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль /л}$.

175. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,1М розчину NaOH 0,1М розчином HCl в присутності фенолфталеїну.

176. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,01М розчину NH_3 0,01 М розчином HCl в присутності індикатора метилового оранжевого.

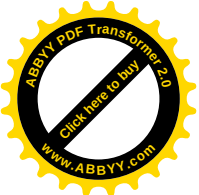
177. Обчисліть індикаторну похибку титрування 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду в присутності індикатора метилового оранжевого.

178. Обчисліть індикаторну похибку титрування 20,00 мл 0,1 М розчину ацетатної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду, якщо використовували індикатор з $pT = 7$.



Контрольні запитання

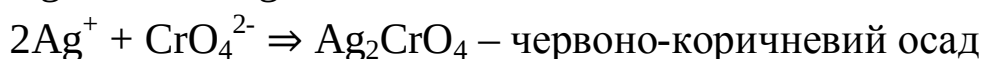
1. Яка хімічна реакція покладена в основу методу кислотного-основного титрування?
2. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотного-основного титрування?
3. Які речовини можуть бути використані у методі кислотного-основного титрування для приготування вихідних розчинів?
4. Запропонуйте речовини 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 кислотного-основного титрування.
9. Які фактори (температура, концентрація, сила електролітів) впливають на величину стрибка титрування?
10. Які властивості та характеристики взаємодіючих речовин (концентрація, константа дисоціації, об'єм титранта) 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: а) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; 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 у випадках кислотного-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 (I II) кислотного-основного індикатора?
17. Якими кількісними показниками характеризують кислотно-основні індикатори?
18. За якими критеріями здійснюють вибір індикаторів у випадках кислотного-основного титрування?
19. Що таке індикаторна похибка? Які чинники впливають на її величину?
20. Який індикатор може бути використаний у випадках 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 випадках 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 титрування) можуть бути визначені речовини: NH_4Cl , Na_2CO_3 , CaCO_3 ? Відповідь обґрунтуйте.



2.3. Метод осаджувального титрування

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 Фольгарда).

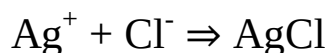
Метод Мора ґрунтується на реакції взаємодії галогенідів з AgNO_3 у присутності індикатора – калій хромату. Під час титрування проходять такі реакції:



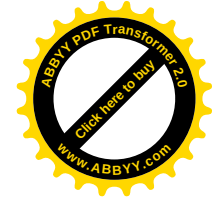
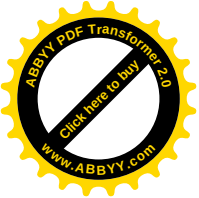
Утворення осаду аргентум хромату стає можливим за умови практично повного осадження хлорид-іонів, $\text{ДР}(\text{AgCl}) < \text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Метод Фаянса ґрунтується на реакції прямого визначення галогенідів у присутності адсорбційних індикаторів: еозину, флуоресцеїну та ін. Точка еквівалентності визначається за допомогою зміни забарвлення осаду аргентум галогеніду, що обумовлено мінімальним надлишком Ag^+ у розчині.

Метод Фольгарда ґрунтується на реакціях:



Надлишок Ag^+ кількісно відтитровується розчином KSCN або NH_4SCN в присутності індикатору – розчину солі Fe^{2+} .



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 прибавили 18,00 мл 0,02 н. розчину AgNO_3 . На титрування надлишку аргентум нітрату витрачається 10,40 мл 0,02 н. розчину амоній роданіду. Визначити вміст(%) NaBr у солі.

Розв'язування

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 :

$$c_n(\text{NaBr}) = \frac{9,68 \cdot 0,02}{10} = 0,019 \text{ моль/л.}$$

Обчислюємо масу NaBr :

$$m(\text{NaBr}) = c_{\text{екв}} \cdot M(\text{NaBr}) \cdot V = 0,019 \cdot 102,89 \cdot 0,1 = 0,1955 \text{ (г)}$$

Визначаємо вміст NaBr у зразку солі:

$$\omega(\text{NaBr}) = \frac{0,1955}{0,2253} \cdot 100\% = 67,7\%$$

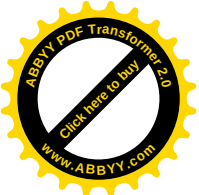
Відповідь: $\omega(\text{NaBr}) = 67,7\%$

Задачі для самостійного розв'язку

179. Обчисліть молярну концентрацію еквівалентів аргентум нітрату, титр якого за NaCl дорівнює 0,002923 г/мл.

180. Наважка сильвініту масою 0,9320 г розчинена в 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.

181. Визначте масу калій хлориду, що міститься в 250 мл розчину, якщо на титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 30,20 мл 0,105 н. розчину AgNO_3 .



182. Наважка солі масою 0,9322г розчинена у мірній колбі на 250 мл. На титрування 25,00 мл цього розчину витрачається 24,50 мл 0,01 н. розчину калій роданіду. Визначте вміст(%) KCl у зразку солі.

183. Наважка технічного натрій хлориду масою 0,7540 г розчинена в мірній колбі на 250 мл. До 50 мл цього розчину прибавили 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.

184. 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.

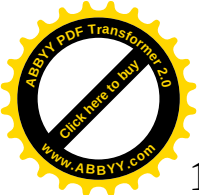
185. Наважка технічного KBr масою 0,4035 г розчинена у воді . На титрування цього розчину витрачається 22,50 мл розчину AgNO_3 , що має $T(\text{AgNO}_3/\text{KBr}) = 0,007560$ г/мл. Визначте вміст (%) KBr у зразку.

186. Наважка технічного KI масою 0,3876 г розчинена у воді. На титрування цього розчину витрачається 25,00 мл розчину AgNO_3 , що має $T(\text{AgNO}_3/\text{I}_2) = 0,0054386$ г/мл. Визначте вміст KI (%) у зразку.

187. 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 у сплаві.

188. Наважку срібного сплаву масою 0,4860 г розчинили в розчині HNO_3 , який розбавили у 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 у сплаві.

189. Наважку срібного сплаву масою 0,8654 г розчинили в нітратній кислоті і 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 у сплаві.

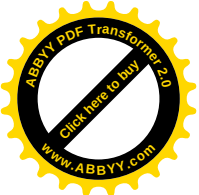
190. Для визначення домішок хлоридів наважка кальцинованої соди масою 3,267 г розчинена у воді, розчин нейтралізований нітратною кислотою і його об'єм доведений до 250 мл. До 20,00 мл одержаного розчину додали 50,00 мл 0,01 М розчину AgNO_3 ($K = 0,985$). На титрування надлишку AgNO_3 витрачається 21,50 мл розчину амоній роданіду ($T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3) = 0,001952\text{г/мл}$). Визначте вміст(%) хлоридів (в перерахунку на NaCl).

191. 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 ($T(\text{AgNO}_3/\text{KCl} = 0,003445\text{г/мл}$). Обчисліть масову частку (%) NaCl у суміші.

192. 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 , ($T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl} = 0,004435\text{г/мл}$). Обчисліть масову частку (%) NaCl у суміші.

193. Обчисліть молярну концентрацію AgNO_3 і NH_4SCN , якщо за результатами аналізу відомо : 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 .

194. До наважки NaCl масою 0,1205 г добавили 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 .



2.4. Метод комплексометричного титрування

У комплексометричному титруванні використовують реакції комплексоутворення, серед яких особливе практичне значення мають реакції з комплексонами. Титриметричний аналіз у цьому випадку 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

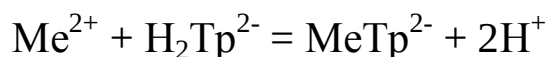


та її добре розчинна натрієва сіль – трилон Б.

Трилон Б дисоціює у водному розчині за схемою:

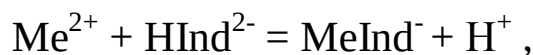


Аніон H_2Tr^{2-} утворює з катіонами металів комплексні сполуки:



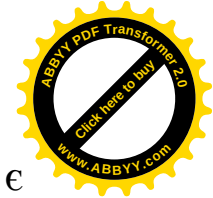
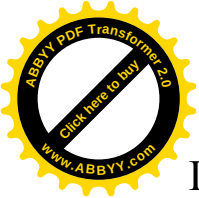
Реакція комплексоутворення, незалежно від заряду металоіона, завжди відбувається в еквімолярному співвідношенні 1 : 1.

Точку еквівалентності в комплексометрії визначають за допомогою металоіндикаторів, які утворюють з катіонами металів забарвлені 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 спостерігається зміна забарвлення.

Комплексометричне 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_z).

Розв'язування

Твердість води визначаємо як концентрацію йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} за результатами комплексонометричного титрування

$$T_z = c_{\text{екв}} V(\text{ТрБ}) / V(\text{H}_2\text{O}),$$

$$T_z = (0,0025 \cdot 8,4 / 100) \cdot 1000 = 2,1 (\text{ммоль/л}).$$

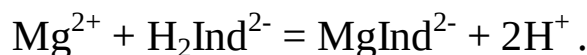
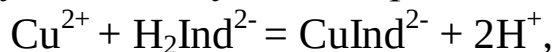
Відповідь: $T_z = 2,1$ ммоль/л.

Приклад 2.

До розчину CuCl_2 ($V = 20$ мл) прибавили 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'язування

Під час титрування відбуваються реакції за схемами:

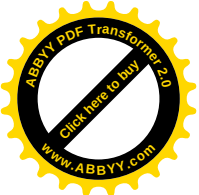


Кількість речовини трилон Б дорівнює сумарній кількості речовин Купрум (2+) і Магній (2+) - іонів:

$$n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}), \text{ звідси}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) - n(\text{Mg}^{2+}).$$

Обчислюємо кількість речовини трилонБ і Магній (2+) – іонів, враховуючи концентрацію і об'єм розчинів:



$$n(\text{H}_2\text{Ind}^{2-}) = c V 10^{-3} = 0,05 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)},$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = c V 10^{-3} = 0,05 \cdot 8,50 \cdot 10^{-3} = 0,425 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

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:

$$c(\text{CuCl}_2) = n M / V = 0,575 \cdot 10^{-3} \cdot 135 / 20 = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ (г /мл)}.$$

Відповідь: $c(\text{CuCl}_2) = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г /мл}$.

Задачі для самостійного розв'язку

195. Обчисліть наважку комплексону ІІІ, потрібну для приготування 500 мл розчину, $c = 0,05$ моль /л.

196. Обчисліть наважку комплексону ІІІ, потрібну для приготування 1000 мл 0,1 М розчину.

197. Яку наважку ЕДТА слід взяти для приготування 1 л 0,05 М розчину?

198. Яка маса Трилону Б міститься у 250 мл 0,05 н. розчину?

199. Яка маса Трилону Б міститься у 100 мл 0,1 М розчину?

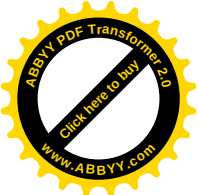
200. Яку концентрацію Трилону Б повинен мати робочий розчин для визначення йонів Ca^{2+} з орієнтовною концентрацією - 1 г /л?

201. На титрування 100 мл води витрачається 8,40 мл 0,02 М розчину Трилону Б. Визначте загальну твердість води.

202. На титрування 100 мл води витрачається 6,50 мл 0,05 н. розчину Трилону Б. Визначте загальну твердість води.

203. На титрування 100 мл води витрачається 8,50 мл робочого розчину трилону Б ($T = 0,008468 \text{ г /мл}$). Обчисліть концентрацію (г /л) Ca^{2+} .

204. Визначте загальну твердість води, якщо на титрування 50 мл води витрачається 5,80 мл розчину Трилону Б, $T = 0,008649 \text{ г/мл}$.



205. Обчисліть загальну та карбонатну твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачається 5,80 мл 0,1 н. розчину HCl і на титрування такого ж об'єму води витрачається 8,20 мл 0,05 н. розчину Трилону Б.

206. Обчислити 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 також на титрування такого ж об'єму води витрачається 5,22 мл 0,01М розчину трилону Б.

207. 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. Обчислити титр та молярну концентрацію трилону Б.

208. 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.

209. 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.

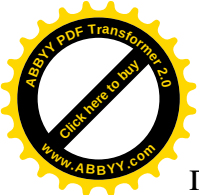
210. Обчисліть масу нікол хлориду у розчині, на титрування якого витрачається 20,50 мл 0,05 М розчину трилону Б.

211. 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.

212. 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.

213. Наважку зразка алюмосилікату масою 1,1140 г перевели у розчин і прибавили 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.

214. Визначте масову частку алюмінію у 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.

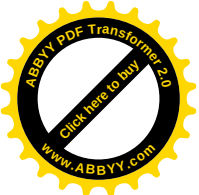
215. Для визначення йонів Феруму у стічних водах зразок води об'ємом 200 мл оброблений окисником в амоніачному середовищі. Осад, що утворився, повністю розчинений у хлоридній кислоті. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом 25,00 мл витрачається 8,20 мл 0,01 н. розчину трилону Б. Визначте вміст йонів Феруму (мл/л) у стічних водах.

216. До розчину NiCl_2 об'ємом 20 мл прибавили 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.

217. До розчину, який містить піридин, об'ємом 10,00 мл прибавили 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.

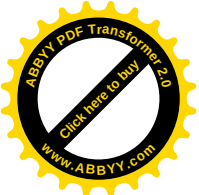
218. Наважка проби вапняку масою 1,02050 г розчинена у мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування аліквоти 20,00 мл витрачається 19,25 мл 0,5 М трилону Б. Обчисліть вміст(%) за масою CaCO_3 у вапняку.

219. Наважка проби мінералу масою 0,1250 г переведена у розчин об'ємом 100 мл. На титрування аліквоти 20,00 мл у присутності індикатора хромоген чорний витрачається 20,10 мл 0,05 М розчину трилону Б. До іншої аліквоти досліджуваного розчину 20,00 мл прилили розчин натрій гідроксиду для осадження йонів Mg^{2+} , а також долили 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.



Контрольні запитання

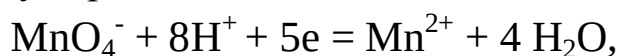
1. Які вимоги висувають до реакцій, що застосовують у методі комплексометричного титрування?
2. Які способи виявлення кінцевої точки титрування у комплексометрії? В чому особливості індикації кінця титрування?
3. Які індикатори використовують у комплексометрії?
4. Що таке металоіндикатори? Завдяки яким властивостям їх використовують у комплексометрії?
5. Що таке комплексонометрія? Які комплексонометрії використовують у комплексометричному титруванні?
6. Який метод комплексометричного титрування має назву «комплексонометрія»?
7. Які речовини можна використовувати для стандартизації комплексонометрії – ЕДТА ?
8. Яке значення має у 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 широке застосування для визначення металів у водних розчинах?



2.5. Метод окисно-відновного титрування

У методах окисно-відновного титрування використовують окисно-відновні реакції, які відповідають вимогам титриметричного аналізу. Назва методів окисно-відновного титрування має походження від назви речовини, яка утворює робочий розчин: перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія тощо.

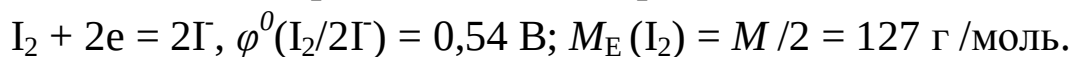
У перманганатометрії використовуються реакції за участі KMnO_4 у кислому середовищі:



$$\varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}; M_{\text{E}}(\text{KMnO}_4) = M / 5 = 31,6 \text{ г /моль}.$$

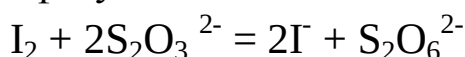
Перманганатометричний метод аналізу використовують для визначення відновників (прямим титруванням) і окисників (зворотним титруванням). Титрування виконують без індикатора.

Метод йодометрії заснований на реакції:

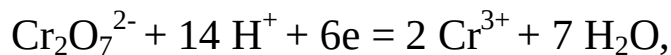


Йодометричне титрування використовують для визначення відновників ($\varphi^0 < 0,54\text{В}$) і окисників ($\varphi^0 > 0,54\text{В}$).

Визначення відновників за цим методом здійснюють як прямим, так і зворотним титруванням, використовуючи робочий розчин натрій тіосульфату:

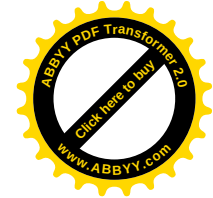
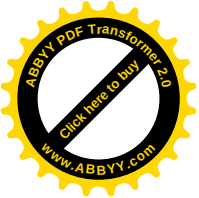


Хроматометричне визначення ґрунтується на напівреакції:



$$\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В};$$

$$M_{\text{E}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M / 6 = 49 \text{ г /моль}.$$



Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

Яку наважку KMnO_4 треба взяти для приготування 500 мл 0,05 н. робочого розчину. Обчисліть $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$.

Розв'язування

Обчислюємо наважку за визначеною концентрацією:

$$c_{\text{екв}} = n_{\text{екв}} / V; n_{\text{екв}} = c_{\text{екв}} \cdot V = 0,05 \cdot 0,5 = 0,025 \text{ (моль);}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = n_{\text{екв}} \cdot M_{\text{Е}} = 0,025 \cdot 31,61 = 0,7903 \text{ (г)}.$$

Обчислюємо $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$:

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Е}}(\text{Fe}^{2+}) / 1000 = 0,025 \cdot 27,9 / 1000 = 0,000698 \text{ (г /мл)}.$$

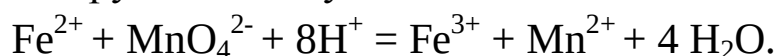
Відповідь: $m(\text{KMnO}_4) = 0,7903 \text{ г}$, $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,000698 \text{ г /мл}$.

Приклад 2.

Наважка залізної руди масою 0,8624 г переведена у розчин у мірній колбі ємкістю 100 мл. На титрування аліквоти 25,00 мл цього розчину, який містить Fe^{2+} , витрачається 16,20 мл 0,1 н. розчину KMnO_4 . Обчисліть масову частку (%) сполук Феруму у руді, у перерахунку на Ферум (II).

Розв'язування

Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція:



Обчислюємо $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$:

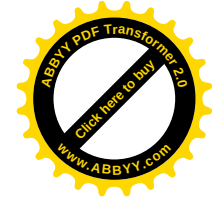
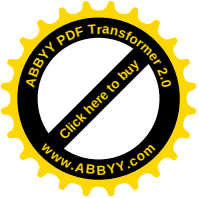
$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Е}}(\text{Fe}^{2+}) / 1000 = 0,1 \cdot 27,9 / 1000 = 0,002790 \text{ (г /мл)}.$$

За результатами титрування обчислюємо $m(\text{Fe}^{2+})$ і масову частку у руді:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} = 0,002790 \cdot 16,20 \cdot 100 / 25 = 0,1808 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{Fe}^{2+}) = (0,1808 / 0,8624) \cdot 100\% = 20,96\%$$

Відповідь: $\omega(\text{Fe}^{2+}) = 20,96\%$.



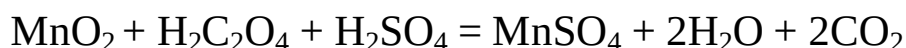
Приклад 3.

Зразок піролюзиту масою 0,1530 г розчинений у 30 мл 0,1н. розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у сульфатнокислом середовищі. На титрування надлишку щавлевої кислоти витрачено 5,30 мл 0,05н. розчину KMnO_4 . Визначте масову частку(%) MnO_2 у піролюзиті.

Розв'язування

Варіант 1.

Під час хімічного аналізу відбуваються хімічні реакції:



Визначаємо об'єм розчину надлишкової кількості щавлевої кислоти:

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= V(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) / c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5,30 \cdot 0,05}{0,1} = \\ &= 2,65 \text{ (мл)}. \end{aligned}$$

Обчислюємо кількість речовини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, що взаємодіє з MnO_2 :

$$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 30,00 - 2,65 = 27,35 \text{ (мл)},$$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c \cdot V = 0,1 \cdot 27,35 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Відповідно до закону еквівалентів

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{MnO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Визначаємо масу і масову частку MnO_2 у піролюзиті:

$$M_E(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2} M = 43,47 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{MnO}_2) = n(\text{MnO}_2) \cdot M_E(\text{MnO}_2) = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 43,47 = 0,1177 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{MnO}_2) = (0,1177 / 0,1530) \cdot 100\% = 76,93\%$$

Варіант 2.

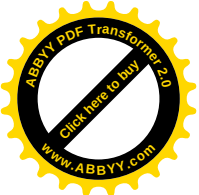
Визначення виконуємо методом зворотного титрування, за результатами якого обчислюють масу речовини за співвідношенням:

$$m(\text{MnO}_2) = [c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - V(\text{KMnO}_4) \cdot c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)]$$

$$M_E(\text{MnO}_2) = [0,1 \cdot 30 \cdot 10^{-3} - 0,05 \cdot 5,30 \cdot 10^{-3}] = 0,1177 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{MnO}_2) = (0,1177 / 0,1530) \cdot 100\% = 76,93\%.$$

Відповідь: $\omega(\text{MnO}_2) = 76,93\%$



Задачі для самостійного розв'язку

220. Яку наважку KMnO_4 треба взяти для приготування 1000 мл 0,05 н. робочого розчину для титрування Fe^{2+} . Обчисліть $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+})$.

221. Розрахуйте наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 250 мл 0,05 н. розчину, що використовується для встановлення титру калій перманганату.

222. Обчисліть наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування 100 мл 0,1 н. розчину, що використовується для встановлення титру калій перманганату.

223. Який об'єм води необхідно додати до 200 мл 0,1 н. розчину калій перманганату з тим, щоб $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,001380$ г/мл ?

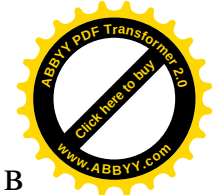
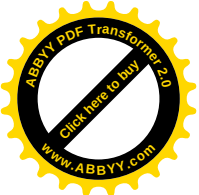
224. Обчисліть наважку $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яка потрібна для приготування 500 мл 0,02 н. розчину. Обчисліть титр натрій тіосульфату за йодом.

225. Обчисліть титр і молярну концентрацію еквівалентів KMnO_4 , якщо на титрування аліквоти розчину щавлевої кислоти об'ємом 20,00 мл з концентрацією 0,05 н. витрачається 10,20 мл розчину калій перманганату.

226. 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 .

227. Яку наважку щавлевої кислоти необхідно взяти для приготування 100 мл розчину, який використовується для встановлення титру KMnO_4 , орієнтовна концентрація якого 0,05 н. ?

228. Визначити вміст феруму (III) 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.



229. 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.

230. 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 у сплаві.

231. 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.

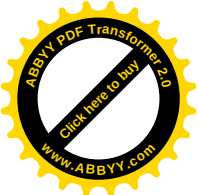
232. Наважка солі Мора масою 1,5740 г розчинена у 100 мл води. На титрування 10,00 мл одержаного розчину у середовищі сульфатної кислоти витрачається 15,50 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначте концентрацію (г/мл) Fe^{2+} у розчині.

233. 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). Визначити вміст FeSO_4 у зразку.

234. 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 . Визначити концентрацію титранту.

235. 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. Визначити вміст MnO_2 в піролюзиті.

236. Наважку проби, 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 . Визначити масову частку Fe і FeO у пробі.



237. Наважка пергідроліу, 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 . Обчислити масову частку (%) H_2O_2 у пергідролі.

238. 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 . Обчислити масу KClO_3 у вихідному розчині.

239. На титрування 15,00 мл 0,1 н. розчину калій дихромату витрачається 12,40 мл розчину калій тіосульфату. Визначити молярну концентрацію і титр калій тіосульфату.

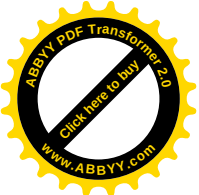
240. Наважка ферум(III) оксиду з домішками, масою 0,1000 г, переведена в розчин з наступним відновленням Fe^{3+} до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачається 12,60 мл 0,1 н. розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Встановити вміст(%) ферум(III) оксиду.

241. Наважка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,1500 г розчинена у хлоридній кислоті. До одержаного розчину додали надлишкову кількість KI , а йод що виділився відтитрували 21,60 мл розчину натрій тіосульфату. Обчислити молярну концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

242. 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. Обчислити молярну концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

243. Наважка натрій сульфіді 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. Визначити вміст (%) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ у зразку.

244. До 25,00 мл розчину сульфідної кислоти додали 50,00 мл 0,02 н. розчину йоду, надлишок якого від титрували 11,00 мл 0,02 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Визначити молярну концентрацію H_2S у вихідному розчині.

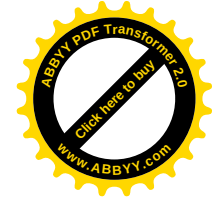
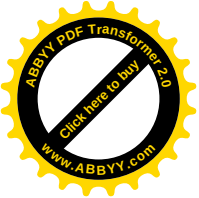


245. Наважка мідного купоросу масою 1,4100 г розчинена у мірній колбі місткістю 250 мл. До 20,00 мл цього розчину додали надлишкову кількість калій йодиду, а йод що утворився відтитрували 24,20 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $T = 0,002840$ г/мл. Визначити вміст(%) CuSO_4 у зразку.

246. Який об'єм хлорної води, яка 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 ?

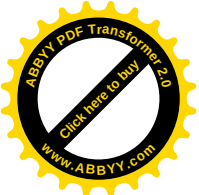
247. Наважка речовини, що містить кальцій, масою 1,0646 г переведена в розчин, до якого додали 25,00 мл розчину щавлевої кислоти. Осад, що утворився, відокремлено, а фільтрат переведено в мірну колбу місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачається 5,40 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Для визначення концентрації щавлевої кислоти, її аліквота 10,00 мл відтитрована 40,50 мл 0,05 н. розчину KMnO_4 . Визначити вміст (%) CaO у зразку.

248. 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 у чавуні.



Контрольні запитання

19. Яким вимогам повинні відповідати окисно-відновні реакції у титриметричному аналізі?
20. Які індикатори застосовують у методах окисно-відновного титрування?
21. За яких умов застосування перманганатометрії є оптимальним?
22. Які речовини і чому можуть бути визначені методом перманганатометрії? Наведіть приклади.
23. Які стандарти використовують для встановлення концентрації (титру) калій перманганату?
24. В яких умовах слід проводити перманганатометричне визначення гідроген пероксиду?
25. Які переваги має перманганатометрія над дихроматометрією?
26. Наведіть умови хроматометричного визначення Ферум(II). Запишіть рівняння реакції.
27. Запишіть рівняння реакції визначення натрій сульфіді методом дихроматометрії.
28. Чому перманганатометричне визначення оксалат-йонів передбачає нагрівання розчину?
29. Які переваги має йодометричне титрування?
30. Які прийоми титрування використовують у йодометрії?
31. Як готують розчин йоду у титриметрії? Як встановити концентрацію йоду?
32. Які індикатори використовують у йодометрії?
33. Наведіть особливості у використанні крохмалю як індикатора.
34. Які реакції можуть відбуватись під час зберігання натрій тіосульфату?
35. У якому середовищі проводять реакцію йоду з тіосульфатом і чому?
36. За яких умов треба виконувати йодометричне визначення гідроген пероксиду?
37. Запропонуйте речовини, які можуть бути визначені методом йодометрії.



2. Фізико-хімічні методи аналізу

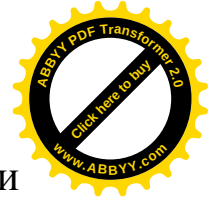
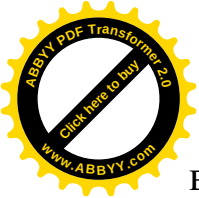
У фізико-хімічних методах аналізу використовують залежність фізичних властивостей речовини від її природи та концентрації.

Обчислення за результатами вимірювань фізико-хімічними методами здійснюються з використанням функціональних залежностей, які складають теоретичну основу методів аналізу.

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 складає 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 пари електродів, що занурені в 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, напруга, 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 встановлення 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 сименс (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 унаслідок розбавлення розчину і досягає певного максимуму у процесі безкінечного розбавлення (λ_{∞}). Величина λ_{∞} залежить від природи електроліту, температури і дорівнює сумі молярних електропровідностей катіонів і аніонів:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$$

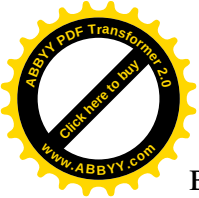
Залежність молярної електропровідності використовують у кондуктометричному титруванні.

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 у досліджуваному розчині. В ідеальному випадку така залежність має вигляд рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + (R T / nF) \ln a(\text{ок}) / a(\text{вд}),$$

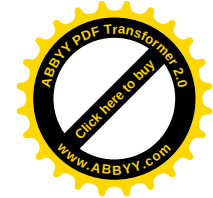
де $a(\text{ок})$, $a(\text{вд})$ – активність речовини в окисненій і відновленій формах.

У найпростішому випадку, потенціометрична комірка – це гальванічний елемент, який складається із двох електродів, які занурені в один і той самий досліджуваний або в два різних 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

$c(\text{KOH}) \cdot 10^{-1}$, моль/л 1,0; 2,7; 4,1; 5,0; 6,4; 7,3;

χ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ 1,9; 3,2; 4,4; 5,2; 6,8; 7,5;

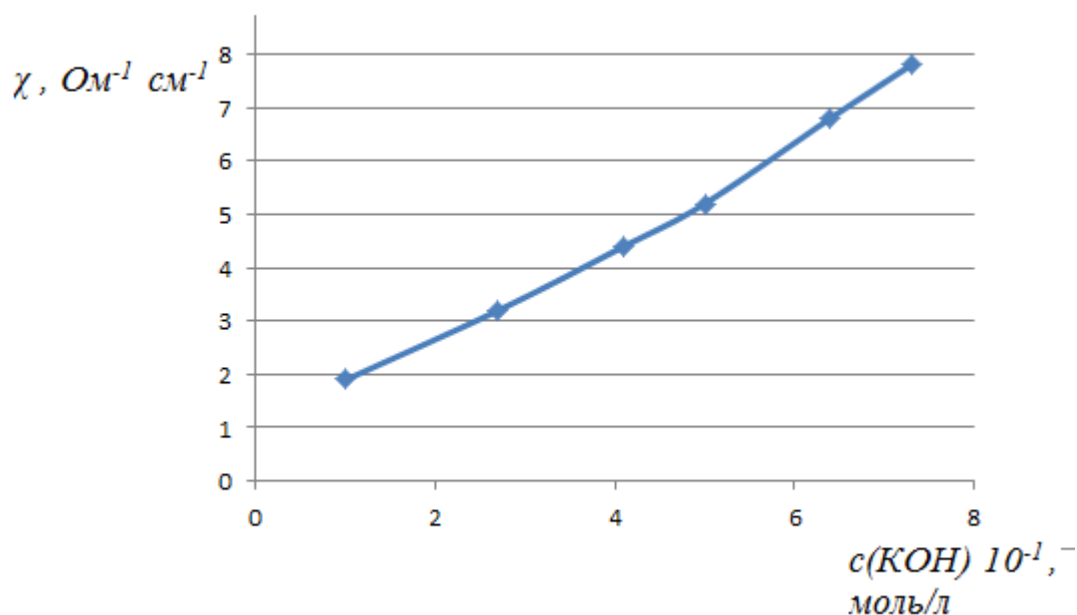
Визначте концентрацію KOH у досліджуваному розчині, електропровідність якого дорівнює $5,6 \text{ Ом}^{-1}$. Константа електрохімічної комірки l/S становить $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Розв'язування

За величиною електропровідності обчислюємо питому електропровідність досліджуваного розчину:

$$L = \chi (S/l), \chi = L (l/S) = 5,6 \cdot 0,5 = 2,8 \text{ Ом}^{-1} \text{см}^{-1}.$$

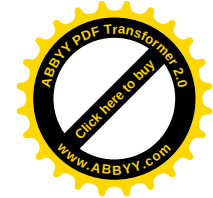
Будуємо графічну залежність у координатах $\chi - c$:



За графіком визначаємо, що значенню $\chi = 2,8 \text{ Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ відповідає

$$c(\text{KOH}) = 2,2 \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $c(\text{KOH}) = 2,2 \text{ моль/л.}$



Приклад 2.

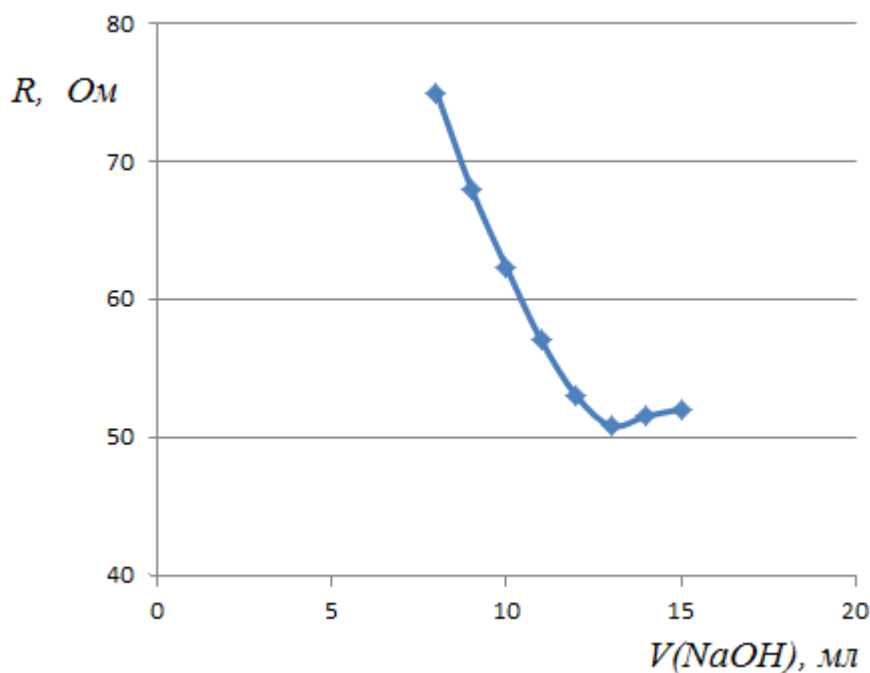
Обчисліть титр ацетатної кислоти за результатами кондуктометричного титрування. Об'єм розчину кислоти – 100 мл, титрант – 0,5 М розчин натрій гідроксиду.

$V(\text{NaOH})$, 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'язування

Будуємо графік залежності $R = f(V_T)$.



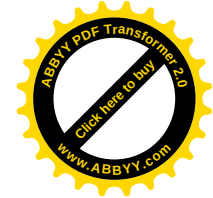
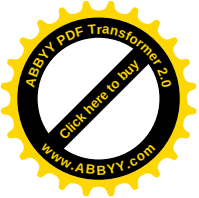
За графіком знаходимо точку еквівалентності (т.е.) реакції титрування, об'єм титранту в т.е. – $V(\text{NaOH}) = 12,2$ мл.

Обчислюємо молярну концентрацію і титр ацетатної кислоти:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \cdot 12,2 / 100 = 6,1 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

$$T(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6,1 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / 1000 = 0,003660 \text{ (г/мл)}.$$

$$\text{Відповідь: } T(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6,1 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / 1000 = 0,003660 \text{ г/мл}.$$



Приклад 3.

Визначте вміст (%) NaCl у зразку харчового продукту за результатами прямої потенціометрії. Потенціал натрій – селективного електрода відносно хлоридсрібного електрода у водній витяжці зразка складає $E_x = 85$ мВ. Об'єм водної витяжки наважки масою 5,10 г становить 100 мл. Для побудови калібрувального графіку проведені вимірювання потенціалу натрій селективного електрода за тих же умов у стандартних розчинах:

$c(\text{Na}^+)$, моль/л: $1,0 \cdot 10^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$

E , мВ : 54; 95 165; 222.

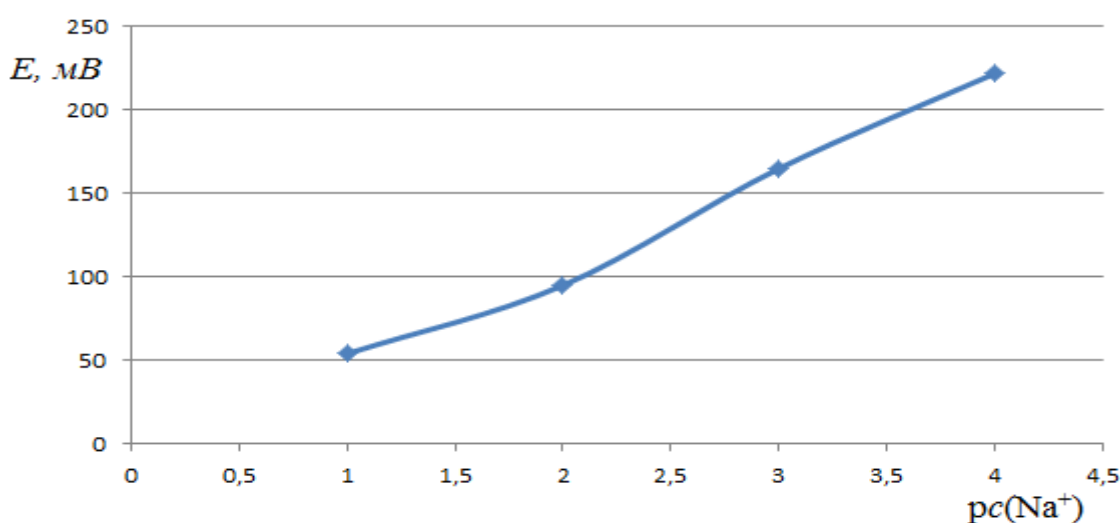
Розв'язування

Будуємо калібрувальний графік у координатах E -- $p\ c(\text{Na}^+)$:

$c(\text{Na}^+)$, моль/л: $1,0 \cdot 10^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$; $1,0 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$

$p\ c(\text{Na}^+)$: 1; 2; 3; 4;

E , мВ : 54; 95 165; 222.



За калібрувальним графіком знаходимо, що виміряному значенню

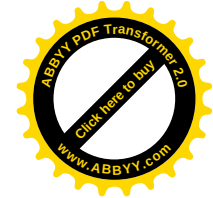
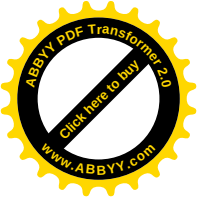
$E_x = 85$ мВ відповідає $p\ c(\text{Na}^+) = 1,6$; $c(\text{Na}^+) = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

За концентрацією натрій –іону обчислюємо масу натрій хлориду та його вміст у зразку:

$$m(\text{NaCl}) = c \cdot V \cdot M(\text{NaCl}) / 1000 = 0,1460 \text{ (г)},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 1,4600 \cdot 100\% / 5,1 = 2,86\%$$

Відповідь: $\omega(\text{NaCl}) = 2,86\%$



Задачі для самостійного розв'язку

249. 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
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	2,5	8,0	12,0	18,0	27,5

Визначте титр ацетатної кислоти у розчині, питома електропровідність якого дорівнює 10,5 Ом⁻¹ см⁻¹.

250. Методом кондуктометрії встановлена залежність питомої електропровідності від концентрації ацетатної кислоти:

$\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$, %	2	10	20	30	40
κ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	3,5	1,46	0,30	0,64	0,47

Обчисліть титр кислоти у розчині з питомою електропровідністю 0,85 Ом⁻¹ см⁻¹

251. Визначте вміст щавлевої кислоти у розчині (мг/л), якщо у результаті кондуктометричного титрування 15,00 мл цього розчину 0,01 М розчином натрій гідроксиду одержані такі результати :

$V(\text{KOH})$, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$R \cdot 10^3$, Ом	3,50	2,70	1,82	1,71	1,64	1,61	1,60	1,59	1,57

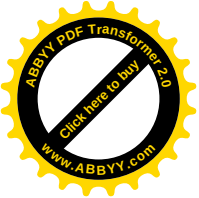
252. Обчисліть концентрацію ацетатної кислоти (моль/л) за результатами кондуктометричного титрування 10,00 мл розчину кислоти 0,1 н. розчином калій гідроксиду:

$V(\text{KOH})$, 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 у 500 мл досліджуваного розчину ?

253. Внаслідок кондуктометричного титрування 50,00 мл розчину суміші NaOH і NH_3 розчином HCl ($c = 0,01$ 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	10,0
χ , См см ⁻¹	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5,85	6,93	9,00	12,1	15,1



Побудуйте криву титрування і обчисліть концентрацію (мг/мл) NaOH і NH_3 у досліджуваному розчині.

254. Обчисліть потенціал срібного електроду, зануреного у насичений розчин Ag I. $\text{ДР}(\text{Ag I}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$. За якої концентрації аргентум-іонів потенціал срібного електроду дорівнюватиме нулю?

255. Обчисліть концентрацію (моль/л) Cl^- йонів у водному розчині натрій хлориду, якщо ЕРС гальванічного елементу, складеного із хлоридсрібного та насиченого каломельного електродів, дорівнює 0,040 В.

256. Обчисліть рН розчину за результатами потенціометрії: ЕРС гальванічного елементу, складеного із скляного та хлоридсрібного електродів, дорівнює 0,133 В; ЕРС цього ж гальванічного елементу у розчині з рН 3,28 дорівнює 0,033 В.

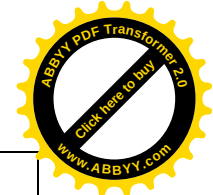
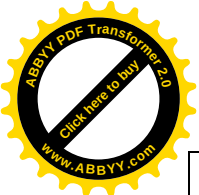
257. ЕРС потенціометричної комірки зі скляним електродом у буферному розчині з рН = 4,01 дорівнює 0,209 В. Обчисліть рН досліджуваного розчину, якщо ЕРС дорівнює 0,071 В.

258. Наважка сольового зразку, маса якого 1,5340 г, переведена у 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 же умов у стандартних розчинах NaNO_3 дає такі результати:

$c(\text{NaNO}_3)$, 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 $E - \text{pс}$ та визначте масову частку NaNO_3 у дослідному зразку.

259. Для визначення вмісту солей калію у ґрунті приготувлена водна витяжка проби масою 10,25 г у 100 мл води. Потенціал калійселективного електроду відносно хлорид срібного електроду в одержаному розчині дорівнює 0,125 В. Електродний потенціал індикаторного електроду, виміряний за тих же умов у стандартних розчинах калій нітрату має такі значення:



$c(\text{KNO}_3)$, 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 – ρ с та виконайте необхідні обчислення.

260. При потенціометричному титруванні 20,00 мл розчину молочної кислоти розчином NaOH ($c = 0,12$ М) одержано такі результати:

$V(\text{NaOH})$, 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 координатах

pH – V , $\Delta \text{pH} / \Delta V$ – V та обчисліть титр молочної кислоти.

261. Наважка срібного сплаву масою 0,5393 г переведена у розчин об'ємом 100,00 мл. Унаслідок потенціометричного титрування аліквоти 25,00 мл розчином NaCl, $c = 0,15$ 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 координатах

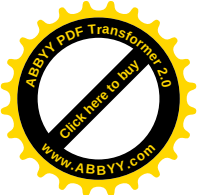
pH – V , $\Delta \text{pH} / \Delta V$ – V та обчисліть масову частку(%) срібла у сплаві.

262. Наважка мідного сплаву масою 0,7500 г переведена у розчин об'ємом 250,00 мл. За наслідками потенціометричного титрування аліквоти 20,00 мл розчином натрій тіосульфату, $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,016640$ 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

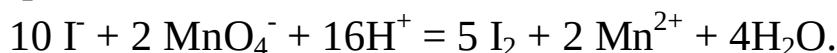
Побудуйте інтегральну і диференціальну криві титрування, в координатах

pH – V , $\Delta \text{pH} / \Delta V$ – V та обчисліть масову частку(%) міді у сплаві.

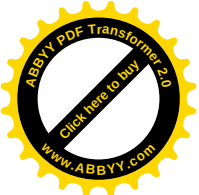


263. Наважка цинкової руди масою 1,4520 г переведена у водний розчин. Через одержаний розчин протягом 15 хв. пропущено електричний струм $I = 1,00$ А до повного відновлення цинку із розчину, $\eta = 85\%$. Обчисліть вміст ZnO у руді.

264. Визначення йодид – іону виконується за окисно-відновною реакцією:

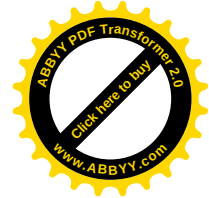
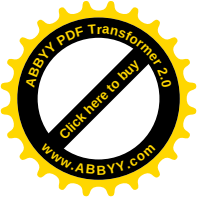


Йони MnO_4^- генеруються в анодному просторі кулонометра в середовищі H_2SO_4 . Обчисліть $m(I^-)$ в розчині, якщо титрування відбувається 240 с, $I = 16$ мА.



Контрольні запитання

1. Які функції у потенціометрії виконують індикаторні електроди та електроди порівняння?
2. Яку залежність встановлює рівняння Нернста?
3. В чому особливості побудови градувального графіку у йонометрії?
4. Запишіть рівняння, яке встановлює залежність величини електродного потенціалу від активності йонів.
5. У яких координатах будують криві потенціометричного титрування?
6. В чому полягають переваги потенціометричного титрування у порівнянні 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.



3.2. Фотометричні методи аналізу

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, складає основний закон світлопоглинання – закон Бугера – Ламберта – Бера, який встановлює зв'язок між падінням інтенсивності світлового потоку, який пройшов через шар поглинаючої речовини, з концентрацією речовини c та товщиною поглинаючого шару l :

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon l c}, \lg(I_0/I_t) = \varepsilon l c,$$

де I_0, I_t – інтенсивність світла початкова і після проходження через поглинаючий шар речовини;

l, c – товщина поглинаючого шару речовини (см) та її концентрація (моль/л);

ε – молярний коефіцієнт поглинання.

Величина $\lg(I_0/I_t) = A$ називається оптичною густиною:

$$A = \varepsilon l c.$$

Оптична густина прямо пропорційна товщині поглинаючого шару речовини та її концентрації.

Основними прийомами фотометричних вимірювань є метод градуйованого графіку, метод порівнянь, метод добавок та ін.

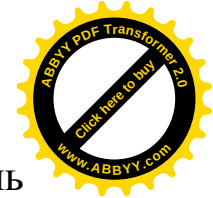
Метод порівняння полягає у співвідношенні оптичної густини стандартного та досліджуваного розчинів, які приготовлені і фотометруються за однакових умов.

$$A_{\text{ст.}} = \varepsilon l c_{\text{ст.}}$$

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

оскільки значення ε, l за умовою є величини сталі, то

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}}}.$$



За методом градуювального 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 .

У випадках, коли досліджуваний розчин представляє 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 у досліджуваний розчин додають відому кількість речовини, яку визначають (певний об'єм стандартного розчину, $c_{ст}$) і вимірюють оптичну густину одержаного розчину $A_{x+ст}$.

Одержані значення оптичної густини двох розчинів відповідно до закону Бугера – Ламберта – Бера дорівнюють:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x ; A_{x+ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}).$$

Порівнюючи обидва рівняння одержимо формулу для обчислення концентрації речовини в досліджуваному розчині:

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1.

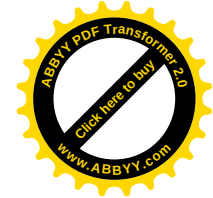
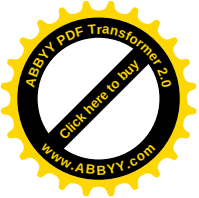
Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання тіоціанатного комплексу феруму(III) $[\text{FeCNS}]^{2+}$ за результатами аналізу:
 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ мкг/мл};$

$$l = 1 \text{ см}; A = 0,126;$$

Розв'язування

Визначаємо молярну концентрацію Fe^{3+} :

$$c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-6} \cdot 1000 / 56 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$



Визначаємо молярний коефіцієнт поглинання:

$$A = \varepsilon l c; \varepsilon = A / c l = 0,126 / 1,79 \cdot 10^{-5} = 7,0 \cdot 10^3$$

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 мкг/л, заміряна за тих же умов, дорівнює 0,070.

Розв'язування

Фотометричний аналіз виконаний методом порівняння, результати якого знаходяться у співвідношенні:

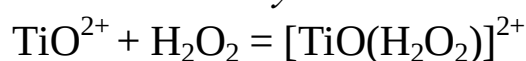
$$\frac{A_{\text{см}}}{A_x} = \frac{C_{\text{см}}}{C_x}, \text{ звідси } c_x = \frac{0,352 \cdot 0,1}{0,070} = 0,05 \text{ мкг/л}$$

Відповідь: $c(\text{Mo}^{2+}) = 0,05$ мкг/л.

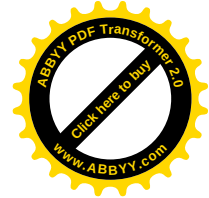
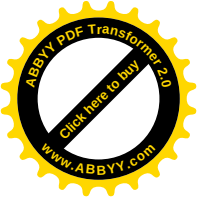
Приклад 3.

Наважку сталі 0,2500 г перевели у розчин, який розбавили водою у мірній колбі до 100 мл. У три мірні колби місткістю 50,00 мл внесли по 25,00 мл вихідного розчину, а також добавили: 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 ; в третю колбу – розчин H_3PO_4 (розчин порівняння). Розчини у 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 у сталі.

Розв'язування



Фотометричний аналіз виконаний методом добавок. Концентрація досліджуваного компонента визначається за формулою:



$$c_x = c_{cm} A_x / (A_{cm} - A_x),$$

де – c_x - концентрація компонента, що визначається у досліджуваному розчині, мг/мл;

c_{cm} - концентрація компонента, яка створена добавкою стандартного розчину, мг/мл;

A_{cm} - оптична густина розчину, який містить добавку стандартного розчину;

A_x - оптична густина досліджуваного розчину.

Обчислюємо концентрацію Ti^{4+} за рахунок добавки до розчину у першій колбі: $c_{cm} = 0,50 / 50 = 0,01$ 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.

Враховуючи розведення досліджуваного розчину, розраховуємо концентрацію Ti^{4+} у вихідному розчині:

$$c(Ti^{4+}) = (50/25) \cdot 0,006 = 0,012 \text{ мг/мл.}$$

Обчислимо масу Ti^{4+} у вихідному розчині і вміст титану у сталі:

$$m(Ti^{4+}) = 0,012 \cdot 100 = 1,20 \text{ мг,}$$

$$\omega(Ti) = 1,2 \cdot 10^{-3} / 0,2500 = 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% = 0,48\%.$$

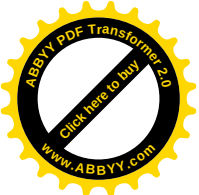
Відповідь: $\omega(Ti) = 0,48\%$.

Задачі для самостійного розв'язку

265. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання розчину, який має концентрацію $Fe^{3+} = 3 \cdot 10^{-7}$ г/мл, якщо з $l = 2$ см оптична густина цього розчину дорівнює 0,58.

266. Розчин солі феруму (III) має оптичну густину 0,56. Молярний коефіцієнт поглинання цієї солі дорівнює 0,0043. Розчин приготовлений розчиненням наважки солі 0,0050 г в 500 мл води. Обчисліть товщину шару поглинання.

267. 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 густину 0,56. Обчисліть концентрацію речовини в досліджуваному розчині.



268. Світлопропускання розчину KMnO_4 з титром солі 31,6 мкг/мл, яке виміряне у кюветі $l = 1$ см при 520 нм дорівнює 0,25. Обчисліть молярний коефіцієнт світло поглинання калій перманганату.

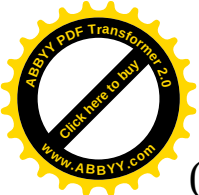
269. Молярний коефіцієнт світлопоглинання сполуки солі амонію з реактивом Неслера при 400 нм дорівнює $6,2 \cdot 10^3$. Обчисліть оптичну густину розчину, що містить 36,00 мкг амоній-іонів у 50,00 мл розчину, виміряного у кюветі з $l = 5$ см.

270. До розчину солі купрум(II) об'ємом 10,00 мл додали надлишок розчиненого амоніаку. Одержаний розчин розбавили водою до мітки у 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 купрум(II) дорівнює 620.

271. Наважка 0,2000 г забрудненого CuCl_2 розчинена у мірній колбі місткістю 100,00 мл. 1,00 мл цього розчину обробили амоніаком у надлишку і кількісно перенесли у мірну колбу місткістю 50,00 мл, розбавили водою до мітки. Оптична густина одержаного розчину, виміряна у кюветі з $l = 2$ см, дорівнює 0,62. Молярний коефіцієнт світлопоглинання амоніаку купрум (II) дорівнює 620. Обчисліть масову частку CuCl_2 у зразку солі.

272. 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+} $2,5 \cdot 10^{-3}$ г/мл, в кюветі тієї ж товщини має оптичну густину 0,40. Визначити вміст (%) Ni в сталі.

273. Наважку сталі 0,2500 г розчинили у суміші нітратної та сульфатної кислот. Одержаний розчин розбавили у мірній колбі ємкістю 100 мл. Для визначення вмісту титану у зразку сталі, до 25 мл одержаного вихідного розчину добавили розчини H_2O_2 та H_3PO_4 і розбавили у мірній колбі до 50 мл. Оптична густина приготовленого розчину дорівнює 0,22. До 25 мл іншої порції вихідного розчину добавили 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 же умов, дорівнює 0,50.

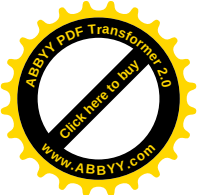
Обчисліть масову частку (%) титану у сталі.

274. 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 же умов, дорівнює 0,30. Обчисліть вміст (мг/мл) йодид-іонів у природній воді.

275. Оптична густина розчину сульфосаліцилатного комплексу Ферум(III), виміряна відносно розчину порівняння, дорівнює 0,290. Розчин порівняння має концентрацію Fe^{3+} рівну $1,15 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Молярний коефіцієнт світлопоглинання сульфосаліцилатного комплексу Ферум(III) дорівнює 3000. Обчисліть концентрацію (мг/мл) Fe^{3+} у досліджуваному розчині.

276. Наважку сталі 0,4620 г розчинили у 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 добавили 5 мл стандартного розчину з концентрацією Ti^{4+} 0,2 мг/мл, а потім в обидві колби прилили 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 у сталі.

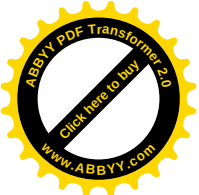
277. Зразок виноградного соку об'ємом 10,00 мл розбавлений водою до 100,00 мл і згідно методики підготовлений для флуоресцентного аналізу. Інтенсивність флуоресценції одержаного розчину дорівнює 54,0. Інтенсивність флуоресценції стандартного розчину, із вмістом вітаміну С – 2 мг/мл, дорівнює 28,0. Обчисліть масу вітаміну С у 1 л виноградного соку.



278. Наважку 0,1520 г алюмінієвого зразка розчинили у мірній колбі місткістю 500 мл. Згідно методики 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 дорівнює 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 у досліджуваному зразку.

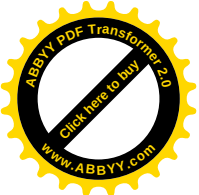
279. Сухий залишок, одержаний в результаті мінералізації 50,00 г молока, розчинили у мірній колбі ємкістю 100,00 мл. 10,00 мл одержаного розчину перенесли у мірну колбу місткістю 50,00 мл, додали необхідні реагенти для визначення Купруму(II) і розбавили водою до риски. Оптична густина приготовленого розчину дорівнює 0,050. Оптична густина стандартних розчинів, що містять 4; 8; 10; 12 мкг Купруму(II) дорівнює відповідно: 0,70; 0,140; 0,200; 0,260; 0,310. Визначте вміст (мкг/мл) Купруму(II) у досліджуваному продукті.

280. Дві проби технічної води об'ємом по 20,00 мл внесли у мірні колби місткістю 50 мл. В одну із колб добавили 10,00 мл стандартного розчину Fe^{3+} , $c = 1$ мг/мл. В обидві колби добавили 1 мл розчину нітратної кислоти та 5 мл розчину KSCN і розбавили дистильованою водою до риски. Обчисліть концентрацію Fe^{3+} у технічній воді, якщо $A_x = 0,250$; $A_{x+cm.} = 0,400$.



Контрольні запитання

1. Які характеристики впливають на поглинання світла речовиною ?
2. Які фактори впливають на відхилення від основного закону поглинання світла ?
3. Чи буде зберігатись лінійна залежність $A - c$, якщо при розбавленні досліджуваного розчину відбувається зміщення дисоціації комплексного йону $\text{Fe}(\text{SCN})_3$?
4. Чому розчин тіоціанатного комплексу для фотометрії готують в нітратнокислому середовищі та в умовах надлишку тіоціанат-йонів ?
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 із скляними світлофільтрами і спектрофотометрі з монохроматором з точки зору селективності і відтворюваності вимірювань?
8. Дайте коротку характеристику основним прийомам фотометричних визначень методом градуювального графіку, методом добавок, методом порівняння.
9. Яким чином визначають довжину хвилі випромінювання для фотометрії розчинів з різною здатністю до поглинання ?
10. В чому полягають переваги та недоліки фотометрії за методом порівняння ?
11. В чому полягає принцип методу, що покладений 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?



ДОДАТКИ

Таблиця 1

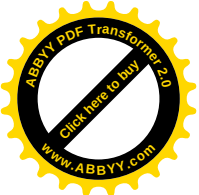
Значення Q –критерію

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 2

Коефіцієнти Стьюдента tP,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 3

Коефіцієнти активності йонів, $T = 298,15 \text{ K}$

	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 4

Значення гравіметричного фактору F

Компонент, який визначають	Гравіметрична форма речовини	F	Компонент, 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. $T=298,15\text{ K}$

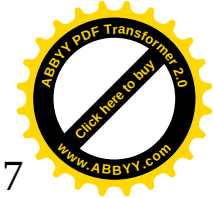
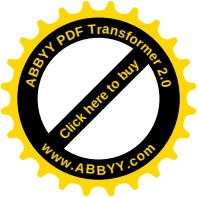
Формула сполуки	Рівняння дисоціації	K_d	pK
H_2O	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,7
HNO_2	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
HSCN	$\text{HSCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SCN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	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	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{COOH}^-$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	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	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	-	-
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_4	$\text{H}_3\text{BO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_4^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$\text{H}_2\text{BO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HBO}_4^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	$\text{HBO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BO}_4^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	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	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Al(OH)}_2^+$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,85

Таблиця 6

Константи розчинності малорозчинних сполук. $T = 298,15 \text{ K}$

Формула сполуки	Рівняння гетерогенної рівноваги	K_s^c (ДР)
1	2	3
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	$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-50}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,10 \cdot 10^{-33}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
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	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,94 \cdot 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$3,72 \cdot 10^{-40}$
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	$\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$7,12 \cdot 10^{-9}$
Pb(OH) ₂	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,10 \cdot 10^{-20}$
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	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Mg(OH) ₂	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
MgNH ₄ PO ₄	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$2,50 \cdot 10^{-13}$
Mg ₃ (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	$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Mn(OH) ₂	$\text{Mn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,70 \cdot 10^{-13}$
MnS	$\text{MS} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ni(OH) ₂	$\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,16 \cdot 10^{-16}$
NiS	$\text{NiS} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-19}$
Sn(OH) ₂	$\text{Sn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,60 \cdot 10^{-15}$
Sn(OH) ₄	$\text{Sn(OH)}_4 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$
SnS	$\text{SnS} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
SrC ₂ O ₄	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$7,67 \cdot 10^{-8}$
SrSO ₄	$\text{SrSO}_4 \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$5,29 \cdot 10^{-7}$
Zn(OH) ₂	$\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,59 \cdot 10^{-24}$



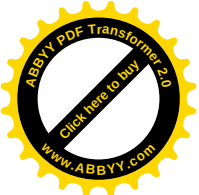
Таблиця 7

Стандартні окисно-відновні потенціали, $T = 298,15 \text{ K}$

Напівреакція	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{Ag}^+ + 1\text{e} = \text{Ag}$	0,799
$\text{AgCl} + 1\text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Ag}^{2+} + 1\text{e} = \text{Ag}^+$	2,00
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1,66
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e} = \text{Al} + \text{OH}^-$	-2,31
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} = \text{Bi}$	0,22
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	1,37
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0,910
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,740
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,345
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2,870
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,473
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,058
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,770
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,170
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,510
$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,690
$\text{NO}_3^- + \text{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,010
$\text{NO}_3^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,960

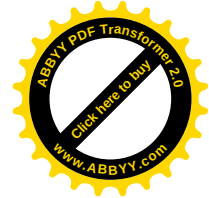
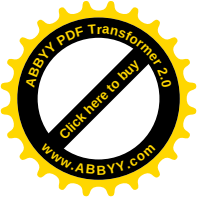
Константи нестійкості комплексних йонів. (К1-п)

Комплексний йон	$K_{\text{н.}}$	Комплексний йон	$K_{\text{н.}}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$10 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{Cl}_4)]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Hg}(\text{I}_4)]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,2 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-19}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2+}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$9,6 \cdot 10^{-29}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,9 \cdot 10^{-26}$



СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. / В. П. Васильев. – М. : Высшая шк., 1989. – 320с.
2. Вступ до хімічної номенклатури. Для викладачів і вчителів хімії та учнів середніх навчальних закладів / уклад. Білодід О. І., Голуб О. А., Корнілов М. Ю. та ін. – К. : Школяр, 1997. – 48 с.
3. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М. : Мир, 2001. – 267 с.
4. Корнілов М. Ю. Термінологічний посібник з хімії / М. Ю. Корнілов, О. І. Білодід, О. А. Голуб. – К. : ІЗМН, 1996. – 256 с.
5. Логинов Н. Я. Аналитическая химия / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин. – М. : Просвещение, 1979. – 480 с.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 360 с.
7. Основы аналитической химии. В 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1999. – 351 с.
8. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А. С. Сегеда – К. : ЦУЛ, 2002. – 524 с.
9. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз / [А. С. Сегеда, Р. Л. Галаган] ; за ред. А. С. Сегеди. – К. : ЦУЛ, 2002. – 429 с.



Навчальне видання

БІЛЬЧЕНКО Михайло Миколайович

Аналітична хімія

Задачі і запитання

Суми: Вид-во СумДПУ, 2011 р.
Свідоцтво ДК № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальна за випуск ***А. А. Сбруєва***
Комп'ютерний набір ***М. М. Більченко***
Комп'ютерна верстка ***Ю. С. Нечипоренко***

Здано в набір 13.06.2011. Підписано до друку 18.07.2011.
Формат 60x84x16. Гарн. Times. Друк. ризогр. Папір офсет.
Умовн. друк. арк. 9,9. Обл.-вид. арк. 8,2.
Тираж 100. Вид. № 49.

Видавництво СумДПУ ім. А.С. Макаренка
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено у видавництві
СумДПУ ім. А. С. Макаренка