Міністерство освіти і науки України
Уманський національний університет садівництва
Факультет плодоовочівництва, екології та захисту рослин
Кафедра біології

Н.О. Ляховська, І.Д. Жиляк

Методичні вказівки

для самостійної роботи з аналітичної хімії

для студентів ОС бакалавр спеціальності

091 „Біологія”

денної форми навчання

Умань 2020

Автори: викладач Н.О. Ляховська, к.х.н., доцент І.Д. Жиляк

Викладені методичні вказівки щодо вивчення дисципліни «Аналітична хімія» та наведені завдання для самостійної підготовки студентів.

Розглянуті і затверджені на засіданні кафедри біології (протокол № 8 від 6. 02. 2020 р.)

Схвалено науково-методичною комісією факультету плодоовочівництва, екології та захисту рослин Уманського НУС (протокол № 3 від 10 лютого 2020 р.)

Рецензенти :

- В.Ф. Валюк – к.х.н, доцент кафедри хімії, екології та методики їх навчання Уманського державного педагогічного університету ім. П Тичини
- Л.В. Розборська – к.с.-г.н, доцент кафедри біології Уманського національного університету садівництва

УДК 543(075.8)
Н.О. Ляховська. Методичні вказівки для самостійної роботи з аналітичної хімії для студентів ОС бакалавр спеціальності 091 ,,Біологія" денної форми навчання / Н.О. Ляховська, І.Д. Жиляк − Умань : Уманський НУС: Редакційно-видавничий відділ, 2020 – 52 с.

Зміст

1. Розчинність неорганічних сполук та способи їх переведення в розчин 4
Завдання для самоконтролю 15
2. Хімічна рівновага в гетерогенних системах 16
2.1 Поняття про гомогенні та гетерогенні реакції, сильні малорозчинні електроліти 16
2.2 Закон діючих мас та межі його застосування для гетерогенних систем 18
2.3 Поняття про активність іонів 22
2.4 Про умови осадження йонів з розчину 26
Завдання для самоконтролю 29
3. Хімічна рівновага в гомогенних системах 31
3.1 Загальні поняття про гомогенні системи в хімічному аналізі 31
3.2 Закон діючих мас у застосуванні до процесу електролітичної дисоціації 32
3.3 Водневий та гідроксильний показники як одна з умов проведення аналітичних реакцій 35
3.4 Буферна дія електролітів та застосування буферних розчинів в хімічному аналізі 37
3.5 Гідроліз солі та кількісна оцінка цього процесу в хімічному аналізі 39
Завдання для самоконтролю 43
4. Розрахунок редокс потенціалу системи за величиною стандартного потенціалу. Поняття константи стійкості комплексних йонів та її використання у методі комплексонометрії 44
4.1 Завдання для самоконтролю 50
Рекомендована література 51

1. Розчинність неорганічних сполук та способи їх переведення в розчин

Що треба знати:

1. Які системи називаються розчинами?
2. В чому полягає відмінність розчинів від хімічних сполук?
3. Від яких факторів залежить розчинність сполук?
4. Теплові ефекти при розчиненні речовин.
5. Способи вираження концентрації розчинів.
6. Як визначають еквіваленти оксидів, кислот, основ, солей?

Що треба вміти:

Робити розрахунки кількості розчиненої речовини (наважки) та кількості розчинника для приготування розчинів різної концентрації.

Про що треба мати уявлення:

1. Водні розчини та їх значення в житті рослин і тварин.
2. Гідратна теорія розчинів Д.І.Менделєєва. Сольвати, гідрати, кристалогідрати.

Розчин – це гомогенна (однорідна) термодинамічно стійка дво- або багатокомпонентна суміш речовин – розчинника та розчинюваної речовини. **Розчинник** – речовина яка утворює розчин, не змінюючи свого агрегатного стану і, зазвичай, присутня в більшій кількості, ніж розчинювана речовина. В залежності від агрегатного стану розрізняють розчини: тверді (сплави металів), рідкі (водні, спиртові) та газоподібні (суміші газів, повітря). Найпоширенішим розчинником є вода, тому водні розчини найбільш розповсюджені.

Гомогенність (або однофазність) розчинів обумовлена природою утворення. Під час утворення розчину внаслідок взаємодії з розчинником розчинена речовина подрібнюється до молекулярного або атомного рівня (розміри часточок розчиненої речовини до 10^{-9} м). В залежності від розмірів часточок розчиненої речовини розрізняють розчини: істинні (до 10^{-9} м), колоїдні (від 10^{-7} до 10^{-8} м) та грубодисперсні (10^{-7} м).

В залежності від кількості розчиненої речовини розчини поділяють на **насичені, ненасичені та перенасичені**. Розчин, у якому речовина більше не розчиняється за даної температури називається **насиченим**. Тобто, в розчині встановилася термодинамічна рівновага між нерозчиненою речовиною (надлишок, який не розчиняється за даних умов) та речовиною в розчині – досягнута **межа насичення**.

Розчин, у якому речовина ще може розчинятися за даних умов називається **ненасичиним**.

Наприклад, якщо у воді масою 100 г розчинити NaCl масою 18 г при температурі 20°С, утворюється ненасичений розчин. У цьому ж об′ємі розчину за цих же умов можна ще розчинити NaCl масою 18 г.

Деякі речовини можуть утворювати **перенасичені розчини**, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, ніж це дозволено межею насичення. Розчинення хімічних сполук досить складний процес, який включає як фізичні явища (руйнування структури розчинюваної речовини та розчинника, взаємна дифузія часточок розчиненої речовини та розчинника), так і хімічні процеси (сольватація, у водних розчинах – гідратація). **Гідратація** – це процес приєднання молекул розчинника до часточок (молекул, йонів) розчиненої речовини з утворенням гідратів.

Наприклад, досить поширеними кристалогідратами є сполуки: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Утворення розчинів супроводжується різними **тепловими ефектами**. Так, при розчиненні у воді лугів або кислот теплота виділяється, або під час розчинення солей – поглинається.

Теплові (термічні) ефекти є сумою ефектів кожної із стадій процесу розчинення. Звичайно, найбільший внесок в термічну характеристику розчинення вносять стадії – руйнування кристалічної структури речовин (**ендотермічна стадія**) та хімічна взаємодія **розчинена речовина ⇔ розчинник** (**екзотермічна стадія**).

Здатність речовини при змішуванні з іншою речовиною утворювати гомогенні системи називається розчинністю. **Коефіцієнт розчинності** – це маса розчиненої речовини, що за відповідної температури може розчинитися в певному об′ємі розчинника з утворенням насиченого розчину (позначення – k_s, одиниці вимірювання – $г \cdot л^{-1}$). Розчинність твердих та рідких речовин визначають масою речовини, яка може розчинитись в 100 г розчинника за відповідних температурних умов.

Розчинність неорганічних сполук залежить від їх природи і описується правилом – подібне розчиняється в подібному. Речовини іонної природи (NaOH, KCl, $CaSO_4$) або речовини, молекули яких полярні (HCl, HNO_3) добре розчиняються у полярних розчинниках (наприклад, у воді). Розчинність більшості кристалічних речовин при підвищенні температури підвищується. Наприклад, розчинність NaCl з підвищенням температури зростає незначно, $MgSO_4$ – більш помітно, а KNO_3 – значно (рис.1).

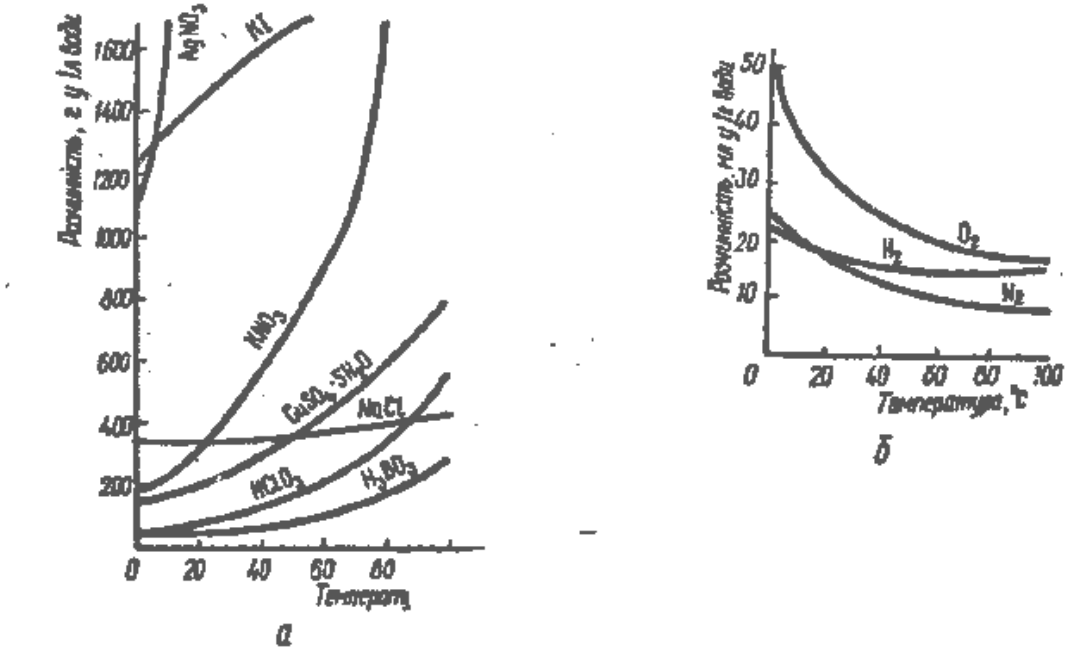

Рис. 1. Залежність розчинності сполук від температури: а) твердих речовин; б) газів.

При контакті малорозчинної речовини $\mathbf{A_xB_y}$ з водою йони $\mathbf{A^{y+}}$ та $\mathbf{B^{x-}}$, із яких складається кристалічна гратка, гідратуються, тобто перетворюються у аквакомплекси і переходять у розчин. У стані рівноваги реакції розчинення малорозчинної речовини розчин вважають насиченим відносно твердої фази $\mathbf{A_xB_y}$. Концентрацію такого насиченого розчину називають ***розчинністю*** **(L)** і її можна вимірювати в моль/л або в г/л.

Таким чином добуток концентрації йонів малорозчинного електроліту в його насиченому розчині при незмінній температурі є величина постійна, яка називається **добутком розчинності (ДР.):**

$$ДР_{AxBy} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y.$$

Величиною ДР прийнято користуватися лише по відношенню до речовин, розчинність яких у воді не перевищує 0,01 моль/л.

Показники розчинності малорозчинних речовин необхідні у кількісному аналізі для оцінки процесів, де необхідно досягати повноти осадження, як, наприклад, ваговий аналіз. Такі ж розрахунки необхідні для оцінки екологічного впливу малорозчинних токсичних речовин або процесів зв'язування токсичних речовин у малорозчинні сполуки.

Наведемо приклад розрахунку розчинності малорозчинних сполук у воді. Оскільки розчинність малорозчинних солей виражається малими значеннями концентрацій їх насиченого розчину (як правило, менше 0,001 моль/л), то і коефіцієнт активності йонів у такому розчині близький до 1, а тому у розрахунках ним можна знехтувати.

Приклад 1. Добуток розчинності сульфату барію дорівнює $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Розрахувати концентрацію йонів барію і розчинність солі в молях та г/ л.

Розв'язання: Стан рівноваги у цій системі в насиченому розчині характеризується рівнянням:

$$BaSO_4\ (тв) \rightleftarrows Ba^{2+}(р) + SO_4^{2-}(р),$$

де $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ і концентрація кожного йону дорівнює концентрації розчиненої солі $BaSO_4$, а тому кожну із них можна позначити через ***x.***

Рівняння добутку розчинності для такої системи матиме вигляд:

$$ДР_{BaSO_4} = [Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = [x]\cdot[x] = [x^2] = 1{,}1\cdot10^{-10}.$$

Звідси, [x] = $\sqrt{1{,}1\cdot10^{-10}} = 1{,}05\cdot10^{-5}\ г-йон/л.$ Тобто концентрація йонів Ba^{2+} буде дорівнювати $1{,}05\cdot10^{-5}$ г-йон/л.

Оскільки концентрація йону барію в даному випадку відповідає концентрації розчину солі, то вона також буде $1{,}05\cdot10^{-5}$ моль/л.

Щоб виразити розчинність солі у грамах, треба знайдену величину розчинності помножити на молярну масу сульфату барію (233,4 г):

$$L = C_{BaSO_4}\cdot M_{BaSO_4} = 1{,}05\cdot10^{-5}\cdot 233{,}4 = 0{,}00245\ г/л.$$

Отже, у 1 л води розчиняється 0,00245 г $BaSO_4$.

Приклад 2. Розрахувати розчинність у моль/л та г/л $Ca_3(PO_4)_2$ при 25 ^{0}C, якщо для цієї сполуки ДР = $3\cdot10^{-33}$.

Розв'язання: У розрахунках розчинності ця сіль відноситься до типу K_3A_2 або K_2A_3, що відповідає наступній рівновазі:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}.$$

Якщо концентрацію молекул у насиченому розчині позначити через ***x***, то концентрації йонів будуть відповідно рівними: $[Ca^{2+}] = 3x$; $[PO_4^{3-}] = 2x$.

Звідси $ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = \left[Ca^{2+}\right]^3\cdot\left[PO_4^{3-}\right]^2 = [3x]^3\cdot[2x]^2 = 108x^5.$

$$108x^5 = 3\cdot10^{-33}.$$

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{ДР_{Ca_3(PO_4)_2}}{108}} \approx 1{,}2\cdot10^{-7}\ моль/л.$$

Розчинність же цієї солі у воді в г/л буде складати:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = C_{Ca_3(PO_4)_2}\cdot M = 1{,}2\cdot10^{-7}\cdot310 = 3{,}8\cdot10^{-5}\ г/л.$$

За такої малої розчинності $Ca_3(PO_4)_2$ у воді (~ 0,04 мг/л) його можна характеризувати у гравіметричному аналізі як добре придатну **осаджувану форму**.

Часто реакції, що відбуваються у хімічному аналізі та навколишньому середовищі, спрямовані у бік утворення малорозчинних сполук або подавлення

їх розчинності або зменшення концентрації окремих йонів у розчині. Прикладом може бути оцінка зміни концентрації йонів Ca^{2+} у ґрунтовому розчині під впливом фосфорних добрив. При цьому фосфат-йони виступають антагоністами йонів Ca^{2+}, зв'язуючи їх у малорозчинний фосфат кальцію, і цим спричинюють процес „ретроградації фосфатів" у ґрунті:

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2\downarrow.$$

Приклад 3. Розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} в розчині над осадом $Ca_3(PO_4)_2$, якщо підвищити там концентрацію йонів PO_4^{3-} до 0,01 г-йон/л.

Розв'язання: 1) *Виконаємо оцінку без врахування йонної сили розчину.*

- із попереднього прикладу:

$$ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = \left[Ca^{2+}\right]^3 \cdot \left[PO_4^{3-}\right]^2 = [3x]^3 \cdot [2x]^2 = 108x^5;$$

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}\ моль/л;$$

$$[Ca^{2+}] = 3\boldsymbol{x} = 3\cdot(1{,}2\cdot10^{-7}) = 3{,}6\cdot10^{-7}\ моль/л;$$

$$[PO_4^{3-}] = 2\boldsymbol{x} = 2\cdot(1{,}2\cdot10^{-7}) = 2{,}4\cdot10^{-7}\ моль/л.$$

- після введення фосфатів у насичений розчин $Ca_3(PO_4)_2$ концентрація фосфат-йонів досягла рівня 0,01 г-йон/л або 10^{-2} г-йон/л.
- із постійності ДР маємо:

$$ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = \left[Ca^{2+}\right]^3 \cdot \left[PO_4^{3-}\right]^2 = [3x]^3 \cdot \left[10^{-2}\right]^2 = 27x^3 \cdot 10^{-4};$$

$$27x^3\cdot10^{-4} = 3\cdot10^{-33};$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3\cdot10^{-33}}{27\cdot10^{-4}}} \approx 10^{-10};$$

$$[Ca^{2+}] = 3\boldsymbol{x} = 3\cdot10^{-10} = 3\cdot10^{-10}\ моль/л.$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} у розчині над осадом:

$$L_{Ca^{2+}(H_2O)} : L_{Ca^{2+}(0{,}01\,г-йон\,PO_4^{3-})} = \frac{3{,}6\cdot10^{-7}}{3\cdot10^{-10}} \approx 1200\,разів.$$

Введення до насиченого розчину малорозчинної солі одного з однойменних йонів призводить до різкого зменшення концентрації іншого йону внаслідок його осадження.

Взаємна розчинність рідин зростає з підвищенням температури до досягнення значень, за яких рідини змішуються в будь-яких пропорціях. Розчинність газів зменшується при підвищенні температури, і, навпаки, зростає при пониженні температури. Тиск також впливає на розчинність газів. При збільшенні тиску розчинність газів зростає, при зменшенні – знижується.

Кількісно склад розчинів характеризують їх концентрацією. Основними одиницями концентрації є молярна, моляльна, нормальна, масова частка та титр розчинів. В основі цих одиниць концентрації покладено поняття **молю, еквіваленту, маси**, без розуміння яких не можна виконувати розрахунки складу розчинів.

1) ***Масова частка*** та ***процентна концентрація*** **(P, %)**

Масова частка **–** це показник, що дорівнює відношенню маси розчиненої речовини або компоненту суміші ($\mathbf{g_m}$) до загальної маси розчину чи об'єкту досліджень (**g**): $\mathbf{P_m = g_m : g.}$ Вимірюється цей показник у частках одиниці, як, наприклад, 0,1; 0,81; 0,145.

Якщо показник масової частки помножити на 100, то буде одержано показник ***процентної концентрації*** (***відсоток, відсоткова концентрація***), під якою розуміють *кількість масових частин певного компоненту у 100 масових частинах об'єкту досліджень*:

$$\mathbf{P_{\%} = (g_m : g)\cdot 100.}$$

Наприклад, якщо процентна концентрація NaCl у розчині складає 20%, то це означає, що в 100 г розчину міститься 20 г NaCl та 80 г H_2O.

Приклад 4. Розрахувати процентний вміст КОН, якщо у 50 г розчину міститься 2,5 г КОН.

у 50 г розчину	-	2,5 г КОН	$\boldsymbol{x} = \mathbf{P_{\%}} = \frac{2{,}5\cdot 100}{50} = 5\%.$
у 100 г розчину	-	$\boldsymbol{x}$ г КОН	

Приклад 5. Розрахувати маси $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та H_2O, які необхідно змішати для одержання 200 кг 1%-го розчину.

у 100 кг розчину - 1 кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | $\boldsymbol{x}$ = 2 кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

у 200 кг розчину - $\boldsymbol{x}$ кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | $g_{води}$ = 200 – 2 = 198 кг.

Інколи потрібно порівнювати вміст основної речовини з невеликими кількостями домішок у складі реактиву, лікарського препарату тощо. Тоді використовують таку масову одиницю концентрації як ***проміле*** (**ppm**) – *це частка домішки, що припадає на 1 мільйон часток основного компоненту*:

$$\mathbf{ppm = 10^{-6}\ P_m}$$ або $$\mathbf{P_m = 10^{6}\ ppm};$$

$$\mathbf{P_m = 10^{-2}\ P_{\%}}$$ або $$\mathbf{P_{\%} = 10^{2}\ P_m = 10^{8}\ ppm.}$$

2) Моль, молярна маса та молярна концентрація

Моль – це одиниця кількості речовини, що містить стільки структурних частинок (молекул, атомів, йонів), скільки атомів міститься у 12 г ізотопу вуглецю ^{12}C, тобто $6{,}02 \cdot 10^{23}$.

Молярною масою називають масу одного молю будь якої речовини в грамах. Чисельно молярна маса і молекулярна маса речовини однакові, але виражені різними одиницями виміру: молекулярна маса (M_r) – а.о.м., молярна маса (M_m) – у г/моль.

Молярна концентрація (***молярність розчину***) – це кількість молів реагенту (г-молів), що містяться в 1 л розчину. Позначають $\mathbf{C_м}$ або після числового значення літерою **М**.

Наприклад: Розрахувати скільки потрібно грамів NaOH для приготування 0,5 л 2М розчину?

- M_{NaOH} = 40 г/моль;
- 1 л 1М розчину NaOH містить 40 г NaOH

  1 л 2М розчину NaOH містить 80 г NaOH |

  0,5 л —″— $\boldsymbol{x}$ | $\boldsymbol{x}$ **= 40 *г.***

Для розрахунку наважки (g) в грамах, необхідної для приготування певного об’єму (V) розчину з певною молярною концентрацією (М) можна використати таку математичну залежність:

$$g = M_r \cdot M \cdot V,$$

де V – об’єм розчину в л; М – молярна концентрація розчину.

3) Еквівалент. Грам-еквівалент (моль-еквівалент). Нормальна або еквівалентна концентрація.

Еквівалентом сполуки називають таку її кількість, яка в певній реакції взаємодіє або відповідає 1 моль атомів (один еквівалент) водню чи будь-якого іншого елементу. Маса 1 еквіваленту речовини, виражена в грамах, називається ***еквівалентною масою*** або ***грам-еквівалентом*** (***г-екв***) або ***моль-еквівалентом.***

Для більшості сполук їх еквівалент не є постійною величиною і залежить від реакцій, в яких вони беруть участь.

При розрахунку еквіваленту окремої, ізольованої молекули речовини користуються співвідношенням: $E = \frac{M_r}{O}$, де О – основність кислоти чи гідроксиду або кількість валентних зв’язків катіонів в солі, кількість електронів, які можуть перерозподілятися сполукою в окисно-відновному процесі:

$$E_{H_2SO_4} = \frac{M_r}{2} = \frac{98}{2} = 49; \quad E_{Fe(OH)_3} = \frac{M_r}{3} = \frac{106{,}8}{3} = 35{,}6;$$

$$E_{Al_2(SO_4)_2} = \frac{M_r}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57; \quad E_{SrO} = \frac{M_r}{2} = \frac{103{,}6}{2} = 51{,}8.$$

Більш реальним є розрахунок еквіваленту речовини відповідно до стехіометрії хімічної реакції, де вона є реагентом. Наприклад,

1) $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$: $E_{H_2SO_4} = \frac{M_r}{1} = \frac{98}{1} = 98;$

2) $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$: $E_{H_2SO_4} = \frac{M_r}{2} = \frac{98}{2} = 49;$

3) $SrO + 2H_2SO_4 = Sr(HSO_4)_2 + H_2O$: $E_{SrO} = \frac{M_r}{2} = 51{,}8;$

4) $Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O$: $E_{Cu(OH)_2} = \frac{M_r}{1} = \frac{97{,}5}{1} = 97{,}5.$

Нормальна концентрація (***нормальність, еквівалентна концентрація***) – це число молів розчиненої речовини в 1 літрі розчину. Позначається літерою **N** або літерою **н.**, яку ставлять після числового значення концентрації. Дробними

одиницями нормальності є ***децинормальні*** (десяті частки) та ***сантинормальні*** (соті частки) розчини.

Наприклад: Розрахувати скільки потрібно взяти $Al_2(SO_4)_3$ для приготування 5 л 0,2 н. розчину?

$$E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_r}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57;$$

1 л 1н. розчину $Al_2(SO_4)_3$ містить 57 г $Al_2(SO_4)_3$ |
1 л 0,2 н. розчину —″— ***x*** | ***x*** = (0,2·57):1 = 11,4
1 л 0,2 н. розчину містить 11,4 г $Al_2(SO_4)_3$ |
5 л 0,2 н. розчину —″— ***y*** | ***y*** = (5·11,4):1= 57 г.

На практиці масу реагенту, яка необхідна для приготування розчину певної нормальності (N), можна розрахувати за таким емпіричним рівнянням: **g = N·E·V**, де V – об'єм розчину в л.

Наприклад, для попередньої задачі: $g_{Al_2(SO_4)_3} = 0{,}2 \cdot 57 \cdot 5 = 57\ г.$

4) Титр розчину – це кількість грамів реагенту, що міститься у 1 мл розчину: **T = g : V**.

Наприклад: Розрахувати титр розчину сірчаної кислоти, якщо у 1 л його міститься 98 г H_2SO_4.

- T = g : V = 98 : 1000 = 0,098 *г/мл*.

У масових аналізах користуються поняттям ***титру за речовиною, що визначається,*** який вказує скільки грамів такої речовини (**A**) реагує в процесі титрування з 1 мл розчину реактиву (**B**): $\mathbf{T_{B/A}}$.

Наприклад: $T_{AgNO_3/HCl} = 0{,}0002\ г/мл$ означає, що 1 мл розчину $AgNO_3$ відповідає в процесі титрування 0,0002 г HCl.

5) *Моляльна концентрація* – це число молів розчиненої речовини в 1 кг розчинника:

$$\mathbf{C_m = n : m(розчинника)}$$

Для математичних розрахунків використовують формули переходу від однієї концентрації до іншої, які наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Співвідношення між одиницями концентрації

Типи концентрацій та одиниці вимірювання	**M**	**N**	**T**	**P**
Молярна (**M**), моль/л	$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$	$M = \frac{N \cdot E}{M_m}$	$M = \frac{T \cdot 1000}{M_m}$	$M = \frac{P \cdot 10d}{M_m}$
Нормальна (**N**), г-екв/л	$N = \frac{M \cdot M_m}{E}$	$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	$N = \frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр (**T**), г/мл	$T = \frac{M \cdot M_m}{1000}$	$T = \frac{N \cdot E}{1000}$	$T_1 \cdot V_1 = T_2 \cdot V_2$	$T = \frac{P \cdot d}{100}$
Процентна (**P**), відсотки	$P = \frac{M \cdot M_m}{10d}$	$P = \frac{N \cdot E}{10d}$	$P = \frac{T \cdot 100}{d}$	За правилом хреста

Приклад 6. Гідроксид натрію NaOH масою 5 г розчинили в 30 г води. Виразити масову концентрацію, молярність та нормальність утвореного розчину.

Розв'язання:

Обрахуємо масову концентрацію гідроксиду натрію:

$$W_{(\%)} = \frac{m_{рр}}{m_{рр} + m_{води}} \cdot 100 = \frac{5}{5+30} \cdot 100 = 14{,}28\%.$$

Нормальність одержаного розчину можна розрахувати за формулою:

$$\mathbf{m = N \cdot E \cdot V}$$

$m = N \cdot E \cdot V = N \cdot 40 \cdot 0{,}035$. Звідки:

$$N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{5}{40 \cdot 0{,}035} = 3{,}57 \text{ г-екв/л.}$$

Молярність можна виразити, виходячи з формули:

$\mathbf{m = M \cdot M_r \cdot V} = M \cdot 40 \cdot 0{,}035$. Звідки $M = \frac{m}{M_r \cdot V} = 3{,}57$ моль/л.

Серед основних способів переведення неорганічних сполук в розчин можна виділити наступні:

1. розчинення в рідких розчинниках (при нагріванні – наприклад, $NaNO_3$ у воді).

2. розведення в рідких розчинниках (H_2SO_4 у воді).
3. сплавлення (при нагріванні до 650 ^oC) – наприклад, 5% розчин оксиду NiO в розплавленому $NaPO_3$.

Завдання для самоконтролю:

1. Що таке розчинювана речовина та розчинник ? Чи завжди речовина у рідкому стані виступає у ролі розчинника ?
2. Які процеси відбуваються при розчиненні хімічних сполук ? Наведіть приклади.
3. Назвіть основні способи вираження концентрації розчиненої речовини та дайте їх визначення.
4. Чи зміниться кількість молів розчиненої речовини при розведенні розчинів? Поясніть відповідь.
5. Що таке розчинність сполук та коефіцієнт розчинності ?
6. Назвіть основні фактори, які впливають на розчинність неорганічних сполук.
7. Як впливає зменшення тиску та температури на розчинність газів ? Відповідь поясніть на прикладах.
8. Розрахувати масу хлориду калію та об'єм води, який треба взяти, щоб приготувати розчин хлориду калію масою 200 г з масовою часткою розчиненої речовини (солі) 5%.
9. Розчин об'ємом 0,5 л містить 4 г КОН. Розрахувати молярну, масову та нормальну концентрацію розчиненої речовини.
10. Яку масу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та води треба взяти, щоб приготувати розчин сульфату міді (II) масою 250 г з масовою часткою $CuSO_4$ 7 %.
11. Розрахувати концентрацію йонів Ba^{2+} в 0,001 М розчині Na_2CO_3, якщо $ДР_{BaCO3} = 5 \cdot 10^{-9}$.
12. Скільки мл 0,25 М розчину HNO_3 можна приготувати із 10 мл 50% розчину HNO_3, що має питому вагу 1,31 г/мл ?
13. Розрахувати розчинність в моль/л та г/л арґентум(I) сульфату, якщо його $ДР = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
14. Якою буде нормальна концентрація розчину, якщо для приготування 250 мл його витрачено 40 мл 21%-го розчину NaOH (d=1,23 г/мл) ?
15. Скільки мл 48,45%-го розчину сірчаної кислоти (d = 1,38 г/мл) потрібно для приготування 2 л 2 н. розчину ?
16. Розрахувати концентрацію в г-йон/л та г/л іонів Mg^{2+} над осадом $MgNH_4PO_4$, якщо його $ДР = 2,5 \cdot 10^{-13}$.
17. Розрахувати концентрацію в г/л іону Fe^{3+} в 0,001 М NaOH над осадом $Fe(OH)_3$, який має $ДР = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
18. В якому масовому та об'ємному співвідношенні необхідно змішати 200 мл 90%-го розчину H_2SO_4 (d = 1,81 г/мл) та води, щоб одержати 10%-ний розчин кислоти ?

2. Хімічна рівновага в гетерогенних системах

Що треба знати:

1. Чим відрізняються гомогенні та гетерогенні реакції? Наведіть приклади таких реакцій.
2. Що є характерним для гомогенних та гетерогенних реакцій?
3. Сформулюйте визначення сильних та слабких електролітів; добре розчинних та малорозчинних електролітів.
4. Як змінюється і від чого залежить швидкість хімічної реакції? Відповідь обгрунтувати з точки зору закону діючих мас.
5. Що таке константа рівноваги хімічної реакції? Наведіть приклади.
6. Від яких факторів залежить активність йонів?
7. Взаємозв'язок між йонною силою розчину та коефіцієнтом активності йонів електролітів.

Що треба вміти:

Проводити розрахунки по визначенні швидкості та константи хімічної рівноваги в хімічних реакціях. Використовувати закон діючих мас та добуток розчинності осадів в розрахунках типових задач.

Про що треба мати уявлення:

Межі застосування поняття добутку розчинності, активності йонів та йонної сили розчинів електролітів.

2.1. Поняття про гомогенні та гетерогенні реакції, сильні малорозчинні електроліти

В хімічному аналізі використовують **два види реакцій:** 1) гомогенні; 2) гетерогенні. **Гомогенними** є реакції, в яких всі реагуючі речовини (компоненти) знаходяться в одному агрегатному стані і не відділені поверхнями фізичного типу.

Наприклад:

$$FeCl_3\ (р.) + 3NH_4SCN\ (р.) \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl\ (р.)$$

Гетерогенними є реакції, в яких хоч би один із компонентів до або після реакції відділений від інших фізичною поверхнею розділу.

Наприклад:

$$BaCl_2\ (р.) + H_2SO_4\ (р.) \rightarrow BaSO_4 \downarrow (тв.) + 2HCl\ (р.)$$

$$2NaNO_2\ (р.) + H_2SO_4\ (р.) \rightarrow Na_2SO_4 \downarrow (тв.) + NO\ (г.) + NO_2\ (г.) + H_2O$$

4 Кожний компонент в гетерогенній системі, який має фізичну поверхню розділу з іншими компонентами, прийнято називати **фазою**. В наведених вище реакціях є рідкі, тверді та газоподібні фази.

Спільним для гомогенних та гетерогенних реакцій в аналітичній хімії є те, що при їх проведенні відбувається взаємодія електролітів, тобто обмінні реакції між йонами.

На основі теорії електролітичної дисоціації С.Арреніуса та правил протікання хімічних реакцій Бертоллє видатний хімік Я.І.Михайленко сформулював **правила**:

1) якщо з йонів, що контактують в розчині, не можуть утворюватися неелектроліти, то реакція не відбувається – в розчині знаходяться лише йони;
2) якщо з йонів, що контактують в розчині, утворюються неелектроліти, слабкі електроліти або малорозчинні речовини, то:

   а) реакція іде в бік утворення дуже слабкого електроліту практично до кінця, наприклад:

$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O \quad або$$

$$K^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow K^+ + Cl^- + H_2O;$$

   б) реакція іде в бік утворення малорозчинних сполук практично до кінця, наприклад:

$$BaCl_2 + Na_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 \downarrow + 2NaCl \quad або$$

$$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow + 2NaCl.$$

   в) реакція іде в бік утворення малорозчинного в воді газу, наприклад:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \downarrow + NO + NO_2 + H_2O \quad або$$

$$2Na^+ + 2NO_2^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} + NO + NO_2 + H_2O.$$

г) реакція іде в бік утворення слабодисоційованих комплексних йонів практично до кінця:

$$FeCl_3 + 6NaF \rightarrow Na_3[FeF_6] + 3NaCl \text{ або}$$

$$Fe^{3+} + 3Cl^- + 6Na^+ + 6F^- \rightarrow 3Na^+ + [FeF_6]^{3-} + 3Na^+ + 3Cl^-.$$

Враховуючи той факт, що аналітичні реакції здійснюються внаслідок взаємодії йонів сильних електролітів або малорозчинних речовин уточнимо **поняття сильних та слабких електролітів:**

- в сильних електролітів молекули розчиненої речовини майже повністю дисоційовані, тому для них запис рівняння хімічної рівноваги умовний:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-; \quad HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-;$$

- в слабких електролітів існує рівновага між молекулами речовини та йонами, на які вони дисоціюють:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-; \quad CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

До **слабких електролітів** відносяться слабкі кислоти (CH_3COOH, H_2CO_3), слабкі основи (NH_4OH, $Cu(OH)_2$, $Al(OH)_3$); деякі солі ($HgCl_2$, CdI_2, $Fe(SCN)_3$). Більшість солей відносяться до сильних електролітів – у розчинному стані (в воді) їх молекули повністю дисоціюють на йони. При цьому розрізняють солі як добре розчинні сильні електроліти та малорозчинні сильні електроліти. В обох випадках (умовно) молекулярні структури сполук, що переходять із твердої солі в розчин, повністю дисоційовані:

$$NaCl \cdot nH_2O \text{ (р.)} \rightleftarrows Na^+ \cdot n_1H_2O + Cl^- \cdot n_2H_2O; \quad > 10\text{г}/100\text{ г розчину}$$

$$BaSO_4 \cdot nH_2O \text{ (р.)} \rightleftarrows Ba^{2+} \cdot n_1H_2O + SO_4^{2-} \cdot n_2H_2O; < 0{,}1\text{ г}/100\text{ г розчину}.$$

2.2. Закон діючих мас та межі його застосування для гетерогенних систем

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин, запропонована вченими Гульдербергом та Вааге в 1867 році, одержала назву **закону діючих мас**, який можна сформулювати так:

Швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин, взятих в степенях, які відповідають коефіцієнтам при реагентах в рівнянні реакції.

Наприклад, якщо розглядати взаємодію між розчинами електролітів як взаємодію молекул, то будемо мати наступні системи**:**

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl \rightleftarrows PbCl_2\downarrow + 2HNO_3;$$

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl.$$

Швидкість реакцій взаємодії $FeCl_3$ з NH_4SCN та $Pb(NO_3)_2$ з HCl можна виразити таким рівнянням:

$$V_1 = k_1[Pb(NO_3)_2]\cdot[HCl]^2; \qquad v_2 = k_2[FeCl_3]\cdot[NH_4SCN]^3 ;$$

Якщо при цьому відбувається зворотня реакція, то можна скласти вираз і для її швидкості:

$$v_3 = k_3[PbCl_2]\cdot[HNO_3]^2; \qquad v_4 = k_4[Fe(SCN)_3]\cdot[NH_4Cl]^3; \quad .$$

По мірі накопичення продуктів в реакції швидкість прямої та зворотньої реакції поступово зрівнюється. При цьому настає момент, коли концентрації вихідних та кінцевих продуктів реакції при даній температурі та тиску залишаються постійними, тобто швидкість прямої та зворотньої реакції стає однаковою. Такий стан реакції прийнято називати **хімічною рівновагою:**

$$v_1 = v_3 \text{ чи } v_2 = v_4 \text{ або}$$

$$k_1[Pb(NO_3)_2]\cdot[HCl]^2 = k_3[PbCl_2]\cdot[HNO_3]^2;$$

$$k_2[FeCl_3]\cdot[NH_4SCN]^3 = k_4[Fe(SCN)_3]\cdot[NH_4Cl]^3.$$

Кількісним показником повноти проходження таких реакцій є **константа рівноваги**, яка є відношенням констант швидкості прямої та зворотньої реакції:

$$К_{рівн.} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{[PbCl_2]\cdot[HNO_3]^2}{[Pb(NO_3)_2]\cdot[HCl]^2};$$

$$К_{рівн.} = \frac{k_2}{k_4} = \frac{[Fe(SCN)_3]\cdot[NH_4Cl]^3}{[FeCl_3]\cdot[NH_4SCN]^3}.$$

Якщо К = 1, то $v_1 = v_3$ чи $v_2 = v_4$; якщо К > 1, то переважає пряма реакція і рівновага зміщується вправо. Якщо К < 1, то переважає зворотня реакція і рівновага зміщена вліво.

Поняття константи рівноваги та закону діючих мас може бути застосоване в класичній формі лише до розчинів неектролітів та слабких електролітів в досить розведених водних розчинах (< 1М).

До сильних електролітів поняття константи рівноваги в вищенаведеній класичній формі непридатне із-за майже повної дисоціації їх молекул на йони. Винятком є малорозчинні сильні електроліти, якщо розглядати їх стан в гетерогенній системі тверде тіло – розчин, як хімічну рівновагу:

$$AgCl(тв.)\downarrow \rightarrow Ag^{+}(р.) + Cl^{-}(р.);$$

$$BaSO_4(тв.)\downarrow \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}(р.).$$

При цьому дані реакції є зворотними до реакцій утворення осадів внаслідок взаємодії йонів в розчині:

$$AgNO_3(р.) + HCl\ (р.) \rightarrow AgCl\downarrow\ (тв.) + HNO_3\ (р.)$$

$$Ag^{+} + NO_3^{-} + H^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl\downarrow + H^{+} + NO_3^{-}$$

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftarrows AgCl\downarrow.$$

$$BaCl_2\ (р.) + Na_2SO_4\ (р.) \rightarrow BaSO_4\downarrow\ (тв.) + 2NaCl\ (р.)$$

$$Ba^{2+} + 2Cl^{-} + 2Na^{+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2Na^{+} + 2Cl^{-}$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow.$$

В такому рівноважному стані концентрація йонів в розчині над осадом відповідає концентрації насиченого розчину і є постійною величиною при незмінній температурі.

Для стану гетерогеннної рівноваги, що відповідає умовній реакції $A_xB_y \rightleftarrows xA^{y+} + yB^{x-}$, згідно закону діючих мас можна також скласти вираз константи рівноваги:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftarrows AgCl$$

або $AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$

$$K_{рівн.} = \frac{[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]} \text{ або}$$

$$K_{рівн.} = \frac{[Ag^+]^x \cdot [Cl^-]^y}{[AgCl]},$$

де $[A^{y+}]$ та $[B^{x-}]$ – рівноважні концентрації йонів над осадом в г-йон/л, а $[A_xB_y]$ – концентрація речовин в твердій фазі, яка за фізичним змістом відповідає густині твердого тіла.

При даних умовах $[A_xB_y]$ є величиною постійною. Перетворюючи вираз константи як $K_{рівн.} \cdot [A_xB_y] = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$, і враховуючи, що добуток двох постійних величин є також величиною постійною ($K_{рівнов.} \cdot [A_xB_y] = const = ДР_{AxBy}$), одержимо:

$$K\ рівнов. \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-];$$

$$ДР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Таким чином добуток концентрації йонів малорозчинного електроліту в його насиченому розчині при незмінній температурі є величина постійна, яка називається **добутком розчинності** (**ДР**).

Досвід свідчить, що до добре розчинних електролітів правило ДР кількісно не застосовується. Величиною ДР прийнято користуватися лише по відношенню до електролітів, розчинність яких у воді не перевищує 0,01 моль/л. Стосовно агрономічних об´єктів це можуть бути грунтові мінерали, фосфати, фосфорне та кісткове борошно. Із постійності ДР настає **важливий висновок:**

Як би не змінювались концентрації окремих йонів в насиченому розчині малорозчинної сполуки, добуток їх концентрацій при незмінній температурі залишається постійним.

Правило ДР дозволяє розрахувати:

1) зміну концентрації одних йонів при зміні концентрації інших;
2) розчинність осаду;
3) розчинність осаду в присутності електролітів з одноіменними йонами;

4) визначити умови збільшення осаджуваності або розчинності малорозчинних сполук.

Наприклад: $BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$.

При наявності рівноваги цього процесу, згідно з принципом Ле-Шательє, збільшення концентрації йонів SO_4^{2-} призводить до більш повного осадження йонів Ba^{2+} і навпаки. Із добутку розчинності можна розрахувати концентрацію йонів Ba^{2+}, SO_4^{2-} та самого осаду $BaSO_4$.

2.3. Поняття про активність йонів

Для більш точного визначення ДР слід в розрахунках користуватися не загальними концентраціями йонів малорозчинного електроліту, а їх активностями. Під активностями йону розуміють ефективну, вдавану його концентрацію, відповідно якій йон діє в хімічній реакції. Ця величина введена для врахування взаємного притягання йонів, взаємодії розчиненої речовини з розчинником і інших явищ, які змінюють рухливість йону і не враховуються теорією електролітичної дисоціації. Активність йону для безкінечно розведених розчинів рівна концентрації: **a = c**.

Щоб одержати значення активності йону, треба помножити його концентрацію на відповідні коефіцієнт активності (**f**):

$$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$a_{Ba^{2+}} = f_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}]; \qquad a_{SO_4^{2-}} = f_{SO_4^{2-}} \cdot [SO_4^{2-}];$$

$$ДР_{BaSO_4} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}.$$

Величина f залежить від величини йонної сили розчину (μ). Йонна сила розчину розраховується як півсума добутку концентрації кожного йону в розчині на квадрат його заряду:

$$\mu = 1/2\ (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_N \cdot z_N^2)$$

Зв'язок між йонною силою розчину та коефіцієнтами активності дуже складний і, як правило, визначається експериментально (табл. 2).

Таблиця 2

Взаємозв'язок між йонною силою розчинів
та коефіцієнтами активності йонів

Йонна сила розчину (μ)	Коефіцієнт активності йонів (f)			
	однозарядні	двозарядні	тризарядні	чотиризарядні
0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,76	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003

Приклад 7. Добуток розчинності сульфату кальцію ДР. = $6{,}4\cdot10^{-5}$. Обчислити активну концентрацію йонів кальцію і розчинність солі в грамах на літр (г/л) у насиченому розчині.

Розв'язання:

Стан рівноваги системи в насиченому розчині характеризується рівнянням: $CaSO_{4\,(тв.ф.)} \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$;

Рівняння добутку розчинності для такої системи матиме вигляд:

$$[Ca^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = ДР_{CaSO_4} = 6{,}4\cdot10^{-5}.$$

З рівняння видно, що концентрації йонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} в розчині однакові:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}].$$

Звідси, $[Ca^{2+}]^2 = 6{,}4\cdot10^{-5}$; $\left[Ca^{2+}\right] = \sqrt{6{,}4\cdot10^{-5}} = 8\cdot10^{-3}\,моль-йонів/л.$ Для цього рівня концентрації коефіцієнт активності двозарядних йонів приблизно дорівнює 0,66. Отже активна концентрація йонів кальцію у насиченому розчині $CaSO_4$ складатиме:

$$a_{Ca^{2+}} = f_{Ca^{2+}}\cdot\left[Ca^{2+}\right] = 0{,}66\cdot8\cdot10^{-3} = 5{,}3\cdot10^{-3}\,моль-йонів/л.$$

Щоб виразити розчинність сульфату кальцію у грамах, треба знайдену величину загальної концентрації йонів кальцію у розчині (вона пропорційна

концентрації розчину солі) помножити на молекулярну масу сульфату кальцію (136). Отже, в 1 л води розчиняється $8 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 1{,}09$ г $CaSO_4$.

Приклад 8. Обрахувати розчинність CaC_2O_4 в 0,1 М розчині NaCl, якщо $ДР_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язання: Хімічної взаємодії з утворенням нових малорозчинних або малодисоційованих сполук між CaC_2O_4 та NaCl немає. Але NaCl створює в розчині йонну силу $\mu = 0{,}1$, яка значно більша за йонну силу, що створюють власні йони оксалату кальцію у його насиченому розчині. Для двозарядних йонів при $\mu = 0{,}1$ таблиці 2 відповідає $f = 0{,}33$.

Тому: $$ДР_{CaC_2O_4} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} = f_{Ca^{2+}}\left[Ca^{2+}\right] \cdot f_{C_2O_4^{2-}}\left[C_2O_4^{2-}\right];$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = \frac{ДР_{CaC_2O_4}}{f^2}.$$

В насиченому розчині $C_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = x$, а тому:

$$x^2 = \frac{ДР_{CaC_2O_4}}{f^2} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0{,}33^2};$$

$$x = \sqrt{\frac{ДР_{CaC_2O_4}}{f^2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-9}}{0{,}33^2}} == 1{,}4 \cdot 10^{-4}\, г - моль/л.$$

Приклад 9. Розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} в розчині над осадом $Ca_3(PO_4)_2$, якщо підвищити там концентрацію йонів PO_4^{3-} до 0,01 г-йон/л і враховувати йонну силу розчину.

Розв'язання: - з урахуванням результатів розрахунків у прикладі 3 після введення у насичений розчин $Ca_3(PO_4)_2$ фосфат-йонів йонна сила розчину стане рівною:

$$\mu = ½(3{,}6 \cdot 10^{-7} \cdot 2^2 + 10^{-2} \cdot 3^2) \approx 0{,}045.$$

- з урахуванням йонної сили розчину $f_{Ca^{2+}} = 0{,}44$; $f_{PO_4^{3-}} = 0{,}15$.

Тому: $ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = [3x]^3 \cdot 0{,}44^3 \cdot [2 \cdot 0{,}01]^2 \cdot 0{,}15^2 = 3 \cdot 10^{-33}$;

або $(3x)^3 = \dfrac{3\cdot 10^{-33}}{0{,}44^3\cdot(2\cdot 0{,}01)^2\cdot 0{,}15^2}$.

Звідки $3x_{C_{Ca^{2+}}} = \sqrt[3]{\dfrac{3\cdot 10^{-33}}{0{,}44^3\cdot(2\cdot 0{,}01)^2\cdot 0{,}15^2}} \approx 1{,}6\cdot 10^{-9}\, г-йон/л.$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація йонів Ca^{2+} у розчині над осадом (див. приклад 3):

$$L_{Ca^{2+}(H_2O)} : L_{Ca^{2+}(0{,}01\, г-йон\, PO_4^{3-})} = \frac{3{,}6\cdot 10^{-7}}{1{,}6\cdot 10^{-9}} \approx 225 разів.$$

Отже, розрахунки розчинності малорозчинних сполук з урахуванням йонної сили розчинів більш точні.

Існує також можливість збільшувати розчинність малорозчинних сполук. Зокрема розчинність осадів помітно збільшується у розчинах сильних електролітів-солей, які не містять однойменних з осадом йонів. Це явище можна використовувати на практиці, наприклад, для підвищення доступності для рослин ретроградованих фосфатів.

Приклад 10. Розрахувати розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,01 молярному розчині KCl, який моделює внесення 60 кг KCl на 1 га у товщу ґрунту 10 см з 60%-ною його вологістю за умови повного розчинення калійного добрива.

Розв'язання:

- після розчинення у ґрунтовому розчині KCl йонна сила розчину, що містить йони K^+, Cl^-, Ca^{2+}, PO_4^{3-} стане рівною:

$$\mu = ½(3{,}6\cdot 10^{-7}\cdot 2^2 + 2{,}4\cdot 10^{-7}\cdot 3^9 + 10^{-2}\cdot 1^2 + 10^{-2}\cdot 1^2) \approx 0{,}01.$$

- з урахуванням йонної сили розчину $f_{Ca^{2+}} = 0{,}66; \quad f_{PO_4^{3-}} = 0{,}39.$
- з урахуванням активності йонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} у 0,01 М розчині KCl і за умови, що ДР є величиною постійною, маємо:

$$ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = [3x]^3\cdot f_{Ca^{2+}}^3\cdot[2x]^2\cdot f_{PO_4^{3-}}^2 = 27x^3\cdot 0{,}66^3\cdot 4x^2\cdot 0{,}39^2;$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{27 \cdot 0{,}66^3 \cdot 4 \cdot 0{,}39^2}} \approx 4 \cdot 10^{-7}\, г - моль / л.$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зросте розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,01 М розчині KCl:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2(0{,}01\,M\ KCl)} : L_{Ca_3(PO_4)_2(H_2O)} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} \approx 3{,}3 рази.$$

Отже, при внесенні в ґрунт добре розчинних калійних та азотних добрив (KCl, KNO_3, NH_4NO_3, NH_4Cl) розчинність ретроградованих фосфатів помітно зростає, тобто у ґрунтовому розчині збільшується концентрація йонів Ca^{2+} та PO_4^{3-}.

2.4. Про умови осадження йонів з розчину

В аналітичній хімії досить важливу роль відіграє осадження іонів з розчину. Щоб одержати правильні результати аналізу в процесі роботи, треба врахувати ряд обставин, які можуть істотньо впливати на кінцеві показники. Серед факторів, які впливають на повноту осадження йонів можна виділити наступні: вплив однойменних йонів, pH, наявність сторонніх малорозчинних солей та температура.

Вплив одноіменних йонів. У розчині, звичайно, містяться різні йони, але адсорбція йонів (притягання частинок з розчину поверхнею осаду) визначається вибірністю. Осад краще адсорбує ті йони, які з йонами осаду утворюють нерозчинні або малодисоційовані сполуки. Зокрема, найбільше адсорбуються власні (однойменні) йони осаду, які містяться в розчині у надлишку. Наприклад, коли в розчині разом з осадом AgCl присутні аніони Cl^- та NO_3^-, то більше адсорбуються йони Cl^-. Коли разом з осадом AgCl в розчині містяться катіони Na^+ та Ag^+, то більше адсорбуються Ag^+.

Введення надлишку однойменних йонів знижує розчинність малорозчинних сполук, сприяє їх більш повному осадженню із розчинів. Н.А.Тананаєв встановив емпіричне правило, за яким для осаджуваного йону осадження можна вважати практично повним, коли його концентрація у розчині на перевищує 10^{-6} г-йон/л. Якщо розчинність осаду у воді рівна або

менша 10^{-6} г-моль/л (для осаджуваного йону - 10^{-6} г-йон/л), то для осадження можна не вводити надлишку осаджувача та промивати такий осад водою. Якщо ж вона більша за цю величину, то при осадженні і промиванні осаду потрібно створити над ним деяку надлишкову концентрацію осаджувача, яку легко розрахувати із величини ДР осаду, прийнявши концентрацію осаджуваного йону за 10^{-6} г-йон/л.

Приклад 11. При якій концентрації йонів OH^- осадження Fe^{3+} у вигляді $Fe(OH)_3$ буде практично повним? $ДР_{Fe(OH)_3} = 3{,}8\cdot10^{-38}$.

Розв'язання: $Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$

$$ДР_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3 = 3{,}8\cdot10^{-38}.$$

Повнота осадження буде досягнута при концентрації $[Fe^{3+}] = 10^{-6}$ г-йон/л. З виразу для добутку розчинності знаходимо:

$$[OH^-]^3 = \frac{ДР_{Fe(OH)_3}}{10^{-6}} = \frac{3{,}8\cdot10^{-38}}{10^{-6}} = 3{,}8\cdot10^{-32}.$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{3{,}8\cdot10^{-32}} = 3{,}4\cdot10^{-11} \text{ г-йон/л.}$$

Температура. При осаджуванні кристалічних осадів з гарячих розчинів збільшується їх розчинність, а тому виникає менше центрів кристалізації. Внаслідок цього створюються умови для утворення дещо більших кристалів.

При осаджуванні аморфних осадів нагрівання сприяє коагуляції колоїдних частинок і укрупненню зерен осаду. Погано розчинні осади (наприклад $Fe(OH)_3$), відфільтровують із гарячих розчинів і промивають гарячою водою. При цьому зменшується можливість переходу осаду в колоїдний стан (розчин значно швидше фільтрується). Добре розчинні осади розчиняються навіть в холодній воді, (наприклад $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4), тому відокремлюють фільтруванням тільки з холодного розчину. Такі осади промивають холодною водою.

Концентрація водневих йонів (pH). Осад утворюється в результаті сполучення протилежно заряджених йонів, при чому продукт реакції являє собою важкорозчинну речовину. Отже, при переведенні в осад, наприклад

йонів SO_4^{2-} у вигляді сульфату барію, роль осаджувача виконують катіони Ba^{2+}. Такі осаджувачі, як хлорид барію для осаджування йонів SO_4^{2-}, нітрат срібла для осаджування хлоридів є добре дисоційованими солями. У цих випадках кислотність розчину мало впливає на розчинність осаду. Але найчастіше в аналізі застосовують осаджувачі, які являють собою солі слабких кислот (оксалати, фосфати) або слабкі кислоти (сірководень). Концентрація цих осаджувачів, тобто їх аніонів, залежить від концентрації йонів водню в досліджуваному розчині. Розчинність відповідних осадів (фосфатів, сульфідів) значно збільшується при збільшенні концентрації водневих йонів. Тому важкорозчинні сполуки у вигляді солей слабких кислот (фосфатів, сульфідів) осаджують при певній концентрації йонів водню. Величина концентрації йонів водню повинна бути такою, при якій забезпечується достатня концентрація йонів осаджувача (PO_4^{3-}, S^{2-}) для практично повного осадження йонів, що визначають. Потрібну концентрацію водневих йонів можна обчислити за формулою: $L_{(розчинність)} = \sqrt{\frac{ДР_{MeAn}}{K_{HAn}} \cdot [H^+]}$.

Цю величину встановлюють практично, застосовуючи кольорові індикатори. Часто розчин спочатку підкислюють більш як треба, щоб при додаванні осаджувача осад не випадав, потім зменшують концентрацію йонів водню до потрібної величини, доливаючи гідроксид амонію. Так, для осадження кальцію у вигляді оксалату в розчин вводять кілька краплин метилоранжу, підкислюють соляною кислотою (розчин повинен стати червоним) і доливають розчин осаджувача – оксалату амонію. Потім повільно зменшують концентрацію йонів водню, добавляючи таку кількість гідроксиду амонію, при якій розчин забарвлюється в жовтий колір. Саме при цих умовах кислотності розчину кальцій осаджується практично повністю.

Наявність сторонніх малорозчинних солей. Адсорбція водневих або гідроксильних йонів сама собою не впливає на результати аналізу, тому що при прожарюванні осаду ці йони звітрюються. Проте ці йони можуть притягувати протилежно заряджені йони і впливати на точність осадження. Наприклад, при

осаджуванні заліза надлишком гідроксиду амонію осад $Fe(OH)_3$ адсорбує гідроксильні йони, які в свою чергу можуть притягувати з розчину різні катіони (Ca^{2+}, Mg^{2+} тощо). Внаслідок цього процесу осад забруднюється домішками сторонніх катіонів. Осад гідроксиду заліза, що утворюється в слабкокислому розчині (без надлишку NH_4OH), адсорбує йони H^+. У таких умовах частинки осаду мають позитивний заряд через те, що мало адсорбують інші катіони. Тому при відокремленні заліза від кальцію та магнію краще не застосовувати надлишок гідроксиду амонію. При осаджуванні гідроксиду $Fe(OH)_3$ із слабкокислого розчину адсорбуються аніони. Отже, для відокремлення заліза від йонів SO_4^{2-} краще застосувати надлишок гідроксиду амонію NH_4OH.

Наведемо приклади розрахункових задач:

Приклад 11. Чи утвориться осад, якщо змішати рівні об'єми розчинів NaCl та $TlNO_3$, концентрація кожного з яких дорівнює 0,02 моль/л? ($ДР_{TlCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$).

Розв´язання: $NaCl + TlNO_3 = TlCl + NaNO_3$

Під час зливання рівних об´ємів розчинів відбувається їхнє взаємне розбавлення вдвічі. Отже, у кінцевому розчині концентрації йонів складають: $[Cl^-] = 0{,}01$ моль/л, $[Tl^+] = 0{,}01$ моль/л.

$[Tl^+] \cdot [Cl^-] = 0{,}01 \cdot 0{,}01 = 10^{-4} < ДР_{TlCl}$ – осад не утворюється.

Завдання для самоконтролю

1. Запишіть константу рівноваги для реакції $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + Q$. Поясніть, як впливає концентрація, температура та тиск реагуючих речовин на напрямок реакції.
2. Добуток розчинності хромату кальцію $ДР_{CaCrO_4} = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$. Обчислити концентрацію йонів кальцію і розчинність солі (в грамах на літр) у 0,1 М розчині K_2CrO_4.
3. Обчислити розчинність $PbSO_4$ у розчині нітрату натрію, коли $ДР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$.
4. Визначити число фаз і компонентів в системах:
   а) лід, рідка вода, пара;
   б) $AgNO_3$(р.) + KCl (р.) = AgCl(т.) + KNO_3(р.).
5. Наведіть приклади сильних та слабких електролітів. Поясніть чим вони відрізняються.
6. Привести по два приклади оборотних та необоротних хімічних реакцій.

7. Який надлишок сірчаної кислоти необхідно взятии, щоб осадження свинцю із розчину було практично повним? $ДР_{PbSO_4} = 1 \cdot 10^{-8}$.
8. Вкажіть, при використанні якого розчину (KCl, H_2O, H_2SO_4) для промивання осаду $BaSO_4$ будуть найбільші йоговтрати і чому?
9. Вирахувати розчинність CaF_2 у воді та в 0,1 М розчині $Ca(NO_3)_2$, якщо $ДР_{CaF_2} = 4 \cdot 10^{-11}$.
10. До розчину, що містить 0,01 М $BaCl_2$ та 0,01 М $SrCl_2$ поступово додають розчин Na_2SO_4. Який йон почне осаджуватись першим і яка буде його концентрація, коли почне осаджуватись другий йон?
11. Вирахувати добуток розчинності $ZnCO_3$, $Ni(OH)_2$, якщо розчинність цих осадів відповідно дорівнює $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ та $5 \cdot 10^{-4}$.
12. У скільки разів збільшиться розчинність AgSCN у 0,2 М розчині KNO_3, якщо $ДР_{AgSCN} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$?
13. У якому випадку активна концентрація йону у розчині наближається до загальної?
14. Від яких показників йонів та розчинів залежить величина коефіцієнту активності йону?

3. Хімічна рівновага в гомогенних системах

Що треба знати:

1. Головні кількісні характеристики гомогенних систем.
2. Закон діючих мас та межі його застосування в аналітичній хімії.
3. Поняття константи та ступеня дисоціації слабких електролітів.
4. Залежність ступеня дисоціації від розведення розчинів.
5. Поняття йонного добутку води, pH та pOH?
6. Буферні розчини в аналітичній хімії, межі його застосування.
7. Як впливають одноіменні йони на розчини електролітів.
8. Гідроліз солей та його кількісні характеристики.

Що треба вміти:

Прогнозувати та розраховувати основні кількісні та якісні характеристики гомогенних реакцій в аналітичній хімії. Вміти застосовувати закон діючих мас до процесів в розведених розчинах електролітів.

Про що треба мати уявлення:

Межі застосування закону діючих мас в аналітичній хімії. Вплив одноіменних та різноіменних йонів на процеси в розчинах електролітів.

3.1. Загальні поняття про гомогенні системи в хімічному аналізі

Розчини солей, кислот, основ та інших речовин, суміші розчинних одна в одній рідин є ***гомогенними системами***. ***Кількісними характеристиками*** таких систем вважається їх концентрація, pH, ступінь дисоціації електролітів, константа рівноваги.

Оскільки хімічний аналіз побудований на реакціях між розчинами солей, кислот та основ, то їх і потрібно характеризувати за тими показниками, які відображують стан електролітів.

Реакції, що відбуваються в гомогенних системах, можуть бути кількісно описані на основі ***закону діючих мас***. Однак закон діючих мас строго

застосовують лише до реакцій з участю неелектролітів та слабких електролітів у розведених водних розчинах.

Вважають, що сильні електроліти в розчині повністю або майже повністю дисоційовані. Тому для них поняття константи дисоціації (константи рівноваги реакції дисоціації) не може бути застосоване за математичними правилами: $KA \rightarrow K^+ + A^-$,

$$\text{оскільки } [KA] \approx 0, \text{ то } K_{дис.} = \frac{[K^+]\cdot[A^-]}{0} = .$$

Тому для характеристики сильних електролітів застосовують інші показники як pH та pOH.

3.2. Закон діючих мас у застосуванні до процесу електролітичної дисоціації

Закон діючих мас кількісно описує реакції електролітичної дисоціації слабких електролітів, які для них є оборотним і завжди досягають стану рівноваги:

$K_nA_m \rightleftarrows nK^{m+} + mA^{n-}$ або $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$,

Цей стан характеризується константою рівноваги або константою дисоціації електроліту:

$$K_{рівн.} = K_{дис.} = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_nA_m]} \text{ або } K_{дис.} = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

де $[K^+]$ та $[A^-]$ концентрація йонів, [KA] – концентрація недисоційованих молекул.

Одночасно стан слабких електролітів може характеризуватись не тільки константою дисоціації, а й ступенем дисоціації (**α**), під яким розуміють відношення концентрації йонів в розчині електроліту до загальної концентрації молекул розчиненої речовини: $\alpha = \frac{C_{йону}}{C_{заг.}}$.

Наприклад: Для реакції дисоціації $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ будемо мати:

$$K_{дис.} = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]},$$

де $C_{заг.} \approx [NH_4OH]$; $C_{йонів.} = [NH_4^+]$ або $[OH^-]$.

Звідси $[NH_4^+]$ або $[OH^-] = C_{заг.} \cdot \alpha$; тоді $[NH_4OH] = (1-\alpha)\cdot C_{заг.}$

Підставляючи ці величини у вираз $K_{дис.}$ будемо мати:

$$K_{дис.} = \frac{C_{заг.}\cdot\alpha\cdot C_{заг.}\cdot\alpha}{(1-\alpha)\cdot C_{заг.}} = \frac{\alpha^2\cdot C_{заг.}}{1-\alpha}.$$

Оскільки для слабких електролітів $\alpha << 1$ (наприклад, для 0,1N NH_4OH, CH_3COOH $\alpha \approx 0{,}01$), то $1-\alpha \approx 1$.

Тоді $\mathbf{K_{дис.} \approx \alpha^2 \cdot C_{заг.}}$, тобто $\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис.}}{C_{заг.}}}$.

Наведені вище закономірності дозволяють розрахувати ступені дисоціації в залежності від концентрації електролітів, що важливо для оцінки стану їх середовища та реакційної активності.

Приклад 12: Розрахувати α 0,01М та 1М розчинів CH_3COOH та концентрації іонів $[H^+]$ в них, якщо $K_{дис.} = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{дис.}}{C_{заг.}}}. \qquad \alpha_1 = \sqrt{\frac{1{,}74\cdot10^{-5}}{0{,}01}} = 4{,}17\cdot10^{-2} = 4{,}17\%;$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{1{,}74\cdot10^{-5}}{1}} = 4{,}17\cdot10^{-3} = 0{,}417\%.$$

За розрахунками видно, що із розведенням електроліту α зростає.

Для реакції $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$ можна записати: $[CH_3COO^-] =$

$$[H^+] = C_{заг.} \cdot \alpha.$$

Звідси маємо: $[H^+]_1 = 0{,}01 \cdot 4{,}17\cdot10^{-2} = 4{,}17\cdot10^{-4}$ г-йон/л;

$$[H^+]_2 = 1 \cdot 4{,}17\cdot10^{-3} = 4{,}17\cdot10^{-3} \text{ г-йон/л.}$$

За розрахунками видно, що із зменшенням концентрації електроліту від 1 молярної до 0,01 молярної (у 100 разів), загальна концентрація йонів водню у розчині зменшується лише у 10 разів.

Для електролітів з багатозарядними йонами для визначення їх концентрації (частинок) користуються лише приблизними розрахунками. При цьому виходять з того, що основна кількість йонів утворюється на першій стадії дисоціації.

Приклад 13: Розрахувати концентрацію йонів $[H^+]$ в 0,025М розчині H_2S, якщо $K_1 = 5{,}17 \cdot 10^{-8}$, а $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$.

Сірководнева кислота, як слабкий електроліт, дисоціює за двома стадіями, для яких $H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$; $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$; $K_1 >> K_2$, тому можна стверджувати, що в цілому $K_{дис.} = \dfrac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$.

Оскільки $[H^+] \cdot \approx [HS^-] = x$, а $[H_2S] \approx C_{заг.}$ то можна записати:

$$K_1 = x^2 : 0{,}025.$$

Звідки $x = \sqrt{K_1 \cdot 0{,}025} = \sqrt{5{,}17 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}025} = 3{,}6 \cdot 10^{-5}\, г-йон/л.$

Ступінь електролітичної дисоціації слабких електролітів можна змінювати шляхом зміни їх концентрації або додаванням до реакції інших електролітів.

Відомо, що ступінь електролітичної дисоціації збільшується при розведенні електроліту. Додавання ж сильного електроліту до розчину слабкого електроліту завжди призводить до зниження його ступеню дисоціації.

Наприклад: Для реакції $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$;

$$K_{дис.} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$ де $K_{дис} = \text{const}$.

При додаванні до розчину CH_3COOH розчину HCl маємо додатково: $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$. Концентрація йонів H^+ у суміші значно збільшується, але

оскільки $К_{дис}$ = const, то [CH_3COOH] зростає за рахунок зменшення [CH_3COO^-], тобто зв'язування ацетат-йону в молекулу CH_3COOH.

Цю закономірність використовують в аналітичній хімії для досягнення повноти осадження йонів, зменшення ступеня дисоціації певних сполук.

3.3. Водневий та гідроксильний показники як одна з умов проведення аналітичних реакцій

Відомо, що для води та водних розчинів кислот, основ та солей при постійній температурі добуток активної концентрації йонів H^+ та OH^- є величиною постійною: $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O}$.

K_{H_2O} називається ***йонним добутком води*** і при 22 ^{0}C дорівнює 10^{-14}. Із вищенаведеного рівняння слідує, що $\mathbf{a}_{H^+}$ та $\mathbf{a}_{OH^-}$ ніколи не можуть дорівнювати 0, бо при цьому активність протилежного йону повинна бути безкінечно великою, що немає ніякого фізичного змісту для реальних систем.

При підвищенні температури величина K_{H_2O} збільшується так:

0^0C – $K_{H_2O} = 10^{-14,89}$; 22^0C – $K_{H_2O} = 10^{-14}$; 100^0C – $K_{H_2O} = 10^{-12,13}$.

Враховуючи, що при дисоціації молекули H_2O завжди утворюється один йон водню та один йон гідроксилу, то [H^+] = [OH^-] і для води справедливо:

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ г-йон/л.$$

Оскільки прийнято вважати, що водне середовище є ***нейтральним***, то збільшення концентрації йонів [H^+] в кислоті ($a_{H^+} > 10^{-7}$ г-йон/л), свідчить про ***кисле середовище***, а збільшення концентрації [OH^-] ($a_{OH^-} > 10^{-7}$ г-йон/л) свідчить про ***лужне середовище***.

На практиці замість активної концентрації H^+ та OH^- застосовують значення їх від'ємних логарифмів, які називають відповідно водневим (**pH**) та гідроксильним (**pOH**) показниками:

$$pH = \lg \mathbf{a}_{H^+};\ pOH = \lg \mathbf{a}_{OH^-}.$$

Тоді pH + pOH =14.

Таким чином, середовище розчинів електролітів характеризують так:

нейтральне середовище: $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}\, г-йон/л$ **- pH=7;**

кисле середовище**:** $10^{-7}\, г-йон/л \le a_{H^+} \ge a_{OH^-}$ **-pH < 7(**pH від 0 - 6,9**);**

лужне середовище: $10^{-7}\, г-йон/л \ge a_{H^+} \le a_{OH^-}$ **-pH > 7(**pH 7,1 - 14**).**

Теоретично pH може бути також менше 0 та більше 14. Це відноситься до концентрованих розчинів, якщо припускати, що вони повністю дисоційовані. Так, наприклад, pH 10М розчину одноосновної кислоти повинен дорівнювати -1, а 10М розчину лугу: pH = -lg [10] = -1; pOH = 14-(-1) = 15.

Однак на практиці треба враховувати, що в концентрованих розчинах активна концентрація йонів $[H^+]$ та $[OH^-]$ величина менша відносно загальної концентрації сполук. Якщо концентрації йонів $[H^+]$ та $[OH^-]$ в розчині низькі (наприклад, чисельно менші за 10^{-3}), то розраховувати pH можна, виходячи із загальної концентрації йонів в розчині, оскільки в цьому випадку коефіцієнт активності йонів близький до 1. В протилежному випадку треба вводити активність йонів.

Приклад 14: Визначити pH 0,2 н. розчину HCl при 22^0C.

Розрахуємо pH без врахування активності йонів H^+:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg [0,2] = -\lg [2 \cdot 10^{-1}] = 0,70.$$

Тепер розрахуємо pH з врахуванням йонної сили розчину:

$$\mu = 1/2\ (0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,2;$$

тому $f_{H^+} = 0,70$, а активна концентрація йонів водню буде рівною $a_{H^+} = 0,2 \cdot 0,7 = 0,14.$

Звідси pH = - lg [0,14] = 0,85; Δ pH = [0,85 -0,70] = 0,15.

Приклад 15: Розрахувати pH 0,001 н. розчину H_2SO_4.

Оскільки $[H^+]$ = 0,001 г-йон/л можна не враховувати йонну силу розчину і тоді маємо: pH = - lg[0,001] = 3.

Приклад 16: Розрахувати молярну концентрацію розчину H_2SO_4, якщо його pH 3.

У даному випадку pH = - lg$[H^+]$. Звідси $[H^+] = 10^{-pH}$. Тобто $[H^+] = 10^{-3}$ г-йон/л.

$$M = \frac{N \cdot E}{M_r} = \frac{10^{-3} \cdot 49}{98} = 5 \cdot 10^{-4}\ моль / л.$$

Величину pH розчинів треба враховувати при виконанні операцій осадження та розчинення осадів. Якісно реакцію середовища розчину визначають за допомогою індикаторів (реактивів, забарвлення яких змінюється в залежності від концентрації водневих йонів), а кількісно за допомогою спеціальних приладів pH-метрів або методом кислотно-основного титрування.

3.4. Буферна дія електролітів та застосування буферних розчинів в хімічному аналізі

Ступінь електролітичної дисоціації речовини залежить не тільки від її концентрації в розчині, але й від додавання в розчин інших електролітів. Йони, що вводяться в розчин, можуть як підвищувати, так і знижувати ступінь дисоціації (α) електролітів. Існує правило: ***„Ступінь дисоціації слабкого електроліту знижується при введенні в розчин будь-якого сильного електроліту з однойменним йоном”***.

В якісному аналізі катіонів користуються цим правилом, щоб забезпечити повноту осадження Ca^{2+} та Sr^{2+} надлишком H_2SO_4:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_4{}^2\downarrow;$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Підтвердженням такої дії може також бути збільшення інтенсивності забарвлення роданідного комплексу (внаслідок зменшення його дисоціації) при введенні в розчин солі кобальту концентрованого роданіду амонію:

$$Co^{2+} + 4NH_4SCN \rightleftarrows (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2NH_4^+.$$

Специфічною особливістю розчинів, що складаються із суміші слабкої кислоти або основи та їх добре дисоційованої солі, є здатність утримувати постійне значення pH. Властивість таких розчинів зберігати практично постійну концентрацію $[H^+]$ при розведенні та додаванні невеликої кількості

сильної кислоти або лугу називають ***буферною дією***, а самі розчини називають ***буферними***.

Наприклад, ацетатний буферний розчин: CH_3COOH та CH_3COONa.

1) Якщо до ацетатного буферного розчину додавати NaOH, то відбудеться реакція нейтралізації частини оцтової кислоти за схемою:

$$\left.\begin{matrix}CH_3COOH\\ \underline{CH_3COONa}\end{matrix}\right\} + NaOH \rightarrow \underline{CH_3COONa} + CH_3COONa_{\text{(утворився)}} + $$
$$+ CH_3COOH_{\text{(надл.)}} + H_2O$$

або в йонному вигляді:

$$\left.\begin{matrix}CH_3COO^- + H^+\\ CH_3COO^- + Na^+\end{matrix}\right\} + Na^+ + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ +$$
$$+ CH_3COOH_{\text{(надл.)}} \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ + H_2O.$$

Доки буде надлишок CH_3COOH по відношенню до лугу, що додається, pH розчину практично не буде змінюватися і визначатиметься концентрацією кислоти.

Приклад 17: Розрахувати pH оцтово-ацетатного буферного розчину, який є 0,1М за CH_3COOH та 0,01М за CH_3COONa, якщо $pK_{к\text{-}ти} = 4,8$.

$K_{дис.} = \dfrac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$. Оскільки оцтова кислота є слабким електролітом, то її рівноважна концентрація в розчині приблизно рівна загальній: $[CH_3COOH] \approx C_{к\text{-}ти}$, а концентрація ацетат-йонів визначається концентрацією солі, яка дисоційована повністю: $[CH_3COO^-] \approx C_{солі}$.

Звідси маємо: $K_{дис.} = \dfrac{[H^+]\cdot C_{солі}}{C_{к-ти}}$. Тому $[H^+] = \dfrac{K_{дис.}\cdot C_{к-ти}}{C_{солі}}$.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\frac{K_{дис.}\cdot C_{к-ти}}{C_{солі}} = -\lg K_{дис.} - \lg C_{к-ти} + \lg C_{солі} = = pK_{к-ти} + \lg\frac{C_{солі}}{C_{к-ти}}.$$

$$pH = 4,8 + \lg\frac{0,01}{0,1} = 4,8 + \lg 0,1 = 4,8 - 1 = 3,8.$$

2) Якщо до ацетатного буферного розчину додати деяку кількість сильної кислоти, то відбудуться такі взаємодії:

$$\left.\begin{matrix}\underline{CH_3COOH}\\ CH_3COONa\end{matrix}\right\} + HCl \rightarrow \underline{CH_3COOH} + CH_3COOH_{\text{(утворилася)}} + NaCl +$$
$$+ CH_3COONa_{\text{(надл.)}}$$

або в йонному вигляді:

$$CH_3COO^- + H^+ + H^+ + Cl^- \rightarrow \underline{CH_3COOH} + CH_3COOH_{(\text{утворилася})} +$$

$$CH_3COO^- + Na^+ \qquad + Na^+ + Cl^- + CH_3COO^- + Na^+_{(\text{надл.})}$$

Доки буде надлишок CH_3COONa по відношенні до доданої HCl, йони водню цієї сильної кислоти будуть зв'язуватись, переходячи в слабку оцтову кислоту і pH розчину практично не зміниться.

3.5. Гідроліз солі та кількісна оцінка цього процесу в хімічному аналізі

У водних розчинах більшість солей гідролізується, що супроводжується утворенням слабких основ і кислот та зміною pH розчину. Це можна використати для кількісної оцінки процесу, його глибини.

Оскільки реакції гідролізу солей відносяться до оборотних процесів, кількісним показником інтенсивності гідролізу є константа реакції:

$$KtA + HOH \rightleftarrows KtOH + HA;$$

$$Kt^+ + HOH \rightleftarrows KtOH + H^+.$$

$K_p = \dfrac{[KtOH]\cdot[H^+]}{[Kt^+]\cdot[HOH]}$; Оскільки частка води у процесі гідролізу практично не змінюється, бо вона знаходиться у надлишку, то можна записати:

$$K_p \cdot [HOH] = \text{const} = K_{\text{гідр.}}$$

Тобто, константа гідролізу солі буде рівною: $K_г = \dfrac{[KtOH]\cdot[H^+]}{[Kt^+]}$.

В цьому виразі найбільш інформативною складовою є $[H^+]$, яка залишається невизначеною через невизначеності $K_{\text{гідр.}}$ та [KtOH].

Тому застосовують непрямі методи розрахунків.

Наприклад:

1 – тип гідролізу – сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою як NH_4Cl.

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HCl;$$

$$\cancel{NH_4^+} + \cancel{Cl^-} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + \cancel{H^+} + \cancel{Cl^-} \ ;$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+.$$

$$K_p = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]\cdot[HOH]};$$

$$K_p \cdot [HOH] = \text{const} = K_{\text{гідр.}} = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]}.$$

Оскільки $[NH_4OH] = [H^+]$, а $[NH_4^+] \approx C_{\text{солі}}$, то можна записати:

$$K_{\text{гідр.}} = \frac{[H^+]\cdot[H^+]}{C_{\text{солі}}} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{солі}}}.$$

Вираз $K_{\text{гідр.}} = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]}$ можна математично змінити так:

$K_{\text{гідр.}} = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}$, помноживши і поділивши на таку концентрацію йонів OH^-, щоб $[H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O}$.

$$\text{Тоді } K_{\text{гідр.}} = \frac{[NH_4OH]\cdot K_{H_2O}}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}.$$

Оскільки $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$, то $K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$, а

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]} = \frac{1}{K_{NH_4OH}}.$$

Тоді $K_{\text{гідр.}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}}$. або $\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{солі}}}$.

Звідси $[H^+]^2 = \frac{K_{H_2O}\cdot C_{\text{солі}}}{K_{NH_4OH}}$, а $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot C_{\text{солі}}}{K_{NH_4OH}}}$.

pH = -lg $[H^+]$. Тоді маємо:

$$pH = -\lg\sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot C_{\text{солі}}}{K_{NH_4OH}}} = -\tfrac{1}{2}\lg K_{H_2O} - \tfrac{1}{2}\lg C_{\text{солі}} + \tfrac{1}{2}\lg K_{NH_4OH}.$$

Оскільки -lg K_{H_2O} = pK_{H_2O}, а $-\lg K_{NH_4OH} = pK_{NH_4OH}$ будемо мати для розрахунку pH реакції гідролізу солі, утвореної слабкою основою та сильною кислотою, наступний вираз:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{NH_4OH} - \frac{1}{2} \lg C_{солі}.$$

Приклад 18. Розрахувати pH 0,01M NH_4Cl, якщо $pK_{NH_4OH} = 4{,}75$.

pH = 1/2 ·14 - 1/2 · 4,75 - 1/2lg 0,01 = 5,6.

2 – тип гідролізу - сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою як CH_3COONa.

$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows NaOH + CH_3COOH$;

$CH_3COO^- + Na^+ + HOH \rightleftarrows Na^+ + OH^- + CH_3COOH$;

$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows OH^- + CH_3COOH$.

$$K_p = \frac{[CH_3COOH]\cdot[H^+]}{[CH_3COO^-]\cdot[HOH]}; \quad K_{гідр.} = \frac{[CH_3COOH]\cdot[H^+]}{[CH_3COO^-]};$$

$[CH_3COOH] = [OH^-]$; $[CH_3COO^-] \approx C_{солі}$.

$$K_{гідр.} = \frac{[OH^-]\cdot[OH^-]}{C_{солі}} = \frac{[OH^-]^2}{C_{солі}}.$$

$$K_{гідр.} = \frac{[CH_3COOH]\cdot[H^+]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]\cdot[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}}.$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{[OH^-]^2}{C_{солі}}.$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}\cdot C_{солі}}{K_{CH_3COOH}}, \text{а } [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot C_{солі}}{K_{CH_3COOH}}}.$$

pH + pOH =14; pH = 14 - pOH; $pOH = -\lg[OH^-]$.

Тоді для розрахунку pH реакції гідролізу солі, утвореної сильною основою та слабкою кислотою, маємо наступний вираз:

$$pH = 14 + \lg\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{солі}}{K_{CH_3COOH}}}.$$

$$pH = 14 + 1/2\ \lg K_{H_2O} + 1/2\ \lg C_{солі} - 1/2\ \lg K_{CH_3COOH}.$$

$-\lg K_{H_2O} = pK_{H_2O}$; $-\lg K_{CH_3COOH} = pK_{CH_3COOH}$

$$pH = 14 - 1/2 pK_{H_2O} + 1/2\ pK_{CH_3COOH} + 1/2\ \lg C_{солі.}$$

Приклад 19. Розрахувати pH 0,1M CH_3COONa, якщо $pK_{CH_3COOH} = 4{,}8$.

$$pH = 14 - 7 + 1/2 \cdot 4{,}8 - 1/2\ \lg 0{,}1 = 9{,}9.$$

3 – тип гідролізу – сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою, як CH_3COONH_4.

$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH;$

$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH.$

$$K_p = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH^+] \cdot [HOH]}; \quad K_{гідр.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH^+]}.$$

$[CH_3COO^-] = [NH_4^+]$; $[NH_4OH] = [CH_3COOH]$.

Тоді маємо рівність: $K_{гідр.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [CH_3COO^-]} = \frac{[CH_3COOH]^2}{[CH_3COO^-]^2}.$

Помноживши у виразі $K_{гідр.}$ чисельник і знаменник на добуток $[H^+] \cdot [OH^-]$, будемо мати: $K_{гідр.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH^+] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}$, де

$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$, *а* $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{1}{K_{к-ти}}$ *та* $\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{K_{осн.}}.$

Тоді $K_{гідр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot K_{осн.}}$, а звідси $\frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot K_{осн.}} = \frac{[CH_3COOH]^2}{[CH_3COO^-]^2}.$

Оскільки існує рівновага $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$, яка математично описується константою рівноваги $K_{к-ти} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$, то звідси концентрацію кислоти можна виразити через $K_{к\text{-}ти}$:

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{K_{к-ти}}.$$

Тоді $$\frac{К_{H_2O}}{К_{кисл.} \cdot К_{осн.}} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [CH_3COO^-] \cdot К_{к-ти} \cdot К_{к-ти}} = \frac{[H^+]^2}{К^2_{к-ти}}.$$

$$\frac{К_{H_2O}}{К_{кисл.} \cdot К_{осн.}} = \frac{[H^+]^2}{К^2_{к-ти}}.$$

Звідси $$[H^+]^2 = \frac{К_{H_2O} \cdot К^2_{к-ти}}{К_{кисл.} \cdot К_{осн.}}. \qquad [H^+] = \sqrt{\frac{К_{H_2O} \cdot К^2_{к-ти}}{К_{кисл.} \cdot К_{осн.}}}.$$

$$pH = -\lg\sqrt{\frac{К_{H_2O} \cdot К^2_{к-ти}}{К_{кисл.} \cdot К_{осн.}}}.$$

$$pH = -\tfrac{1}{2}\lg К_{H_2O} - \tfrac{1}{2}\lg К_{к\text{-}ти} + \tfrac{1}{2}\lg К_{осн.} = \tfrac{1}{2}pК_{H_2O} + \tfrac{1}{2}pК_{к\text{-}ти} - \tfrac{1}{2}pК_{осн.}$$

Приклад 20. Розрахувати pH розчину CH_3COONH_4, якщо $pК_{к\text{-}ти} = 4{,}8$, а $pК_{осн.} = 4{,}75$. pH = 1/2 ·14 + 1/2 · 4,8 - 1/2 · 4,75 = 7,02.

Завдання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттю гомогенна система.
2. Розрахуйте ступінь дисоціації 0,02 М та 3 М розчинів оцтової кислоти, якщо $К_{дис.} = 1{,}74$. Розрахуйте концентрацію йонів $[H^+]$ в цих розчинах.
3. Як зміниться ступінь дисоціації α з розведенням розчину електроліту?
4. Що таке pH розчину та способи визначення цього показника?
5. Визначити pH 0,02 н. розчину H_2SO_4 при температурі 20 ^{0}C.
6. Як розрахувати pH буферного розчину з NH_4OH (0,2 моль/л) та NH_4Cl (0,2 моль/л), якщо $pK_{NH_4OH} = 4{,}75$.
7. Розрахувати pH 0,02 М розчину NH_4OH.
8. Який закон дає кількісну характеристику реакціям, що відбуваються у гомогенних системах?
9. Яким співвідношенням зв'язаний ступінь електролітичної дисоціації слабких електролітів з константою та їхньою концентрацією?
10. Яка величина іонного добутку води при 22^{0}C?
11. Суміші яких розчинів мають буферну дію?
12. Яка молярна концентрація розчину CH_3COONa, якщо його pH дорівнює 8,5 ?
13. Яке значення pH має 0,0001 М розчин $NaNO_2$?
14. Розрахувати за якої концентрації розчину вугільної кислоти його pH дорівнює 3,75.
15. Обчислити pH 1 М розчину карбонату натрію.
16. Обчисліть pH розчину, який містить 25 мл 0,1 н. розчину CH_3COOH і 25 мл 0,1 н. розчину CH_3COONa.
17. Розрахувати молярну концентрацію розчину $Sr(OH)_2$, що має pH 10.

4. Розрахунок редокс потенціалу системи за величиною стандартного потенціалу. Поняття константи стійкості комплексних йонів та її використання у методі комплексонометрії

Що треба знати:

1. Що таке нормальний (стандартний) електродний потенціал?
2. Рівняння Нернста – основне рівняння потенціометрії. Взаємозвя′зок окиснювально-відновного потенціалу (при будь-якій концентрації окисненої та відновленої форми) з нормальним окиснювально-відновного потенціалом.
3. Що таке окиснювально-відновні системи? Від яких факторів залежить електродний потенціал металу в таких системах?
4. Які сполуки називають комплексами? Основні поняття та визначення в координаційній хімії.
5. Як залежить напрямок хімічної реакції від величини окисно-відновного потенціалу?
6. Дисоціація комплексного йону, константи стійкості та нестійкості комплексних йонів.
7. Зв’язок величин К та β. Поняття стійкості та нестійкості комплексних сполук.

Що треба вміти:

Прогнозувати напрямок хімічних реакцій, базуючись на значеннях величин окисно-відновних потенціалів окисно-відновних систем. Визначати і записувати константи стійкості та нестійкості комплексних qонів.

Про що треба мати уявлення:

1. Окисно-відновні системи та перебіг електрохімічних процесів в таких об′єктах.
2. Роль комплексних сполук та їх застосування в аналітичній хімії.

Потенціометричні методи базуються на вимірюванні електрорушійних сил (Е.Р.С.). Потенціал електрода (Е) пов′язаний з активністю і концентрацією речовин, які беруть участь в електро-хімічному процесі, **рівнянням Нернста:**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox]\cdot f_{ox}}{[red]f_{red}},$$

де $\mathbf{E^0}$ – стандартний потенціал редокс-системи (окисно-відновний потенціал; **R** – універсальна газова стала – 8,321 Дж/(моль·К); **T** – абсолютна температура, К; **F –** стала Фарадея, дорівнює 96500 Кл/моль; **n –** число електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції; $\mathbf{a_{ox}}$ та $\mathbf{a_{red}}$ – активності відповідно окисненої та відновленої форм редокс-системи; **[ox]** та **[red]** – їх молярні концентрації; f_{red}, $\mathbf{f_{ox}}$ – їх коефіцієнти активності.

Визначення поняття стандартного електродного потенціалу можна також сформулювати таким чином – **різниця потенціалів металу, зануреного в розчин його солі з молярною концентрацією 1 моль/л, і водневим електродом називається нормальним (стандартним електродним потенціалом).**

У випадку, коли в рівнянні Нернста $E = E^0$ при $a_{ox} = a_{red} = 1$, причому мається на увазі гіпотетично стандартний 1 М розчин, в якому коефіцієнт активності дорівнює 1, а температура Т=298 К, тоді рівняння набуде вигляду:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{[ox]\cdot f_{ox}}{[red]f_{red}}.$$

Окисно-відновну систему являють метали (Ag, Zn, Sn, Pb, Cd, Hg і т.д.) занурені в розчини їх солей.

Наприклад, металічний цинк в розчині:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn^0.$$

Електродний потенціал металу в такій системі також описується рівнянням Нернста: $E_{Zn^{2+}/Zn^0} = E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^0}}$.

Активність вільного металу постійна, вона приймається рівною 1, а тому рівняння набуває вигляду:

$$E_{Zn^{2+}/Zn^0} = E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}} = E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} + \frac{RT}{2F}\ln C_{Zn^{2+}}\cdot f_{Zn^{2+}}.$$

Наведемо значення нормальних (стандартних) окисно-відновних потенціалів деяких систем (рис. 2).

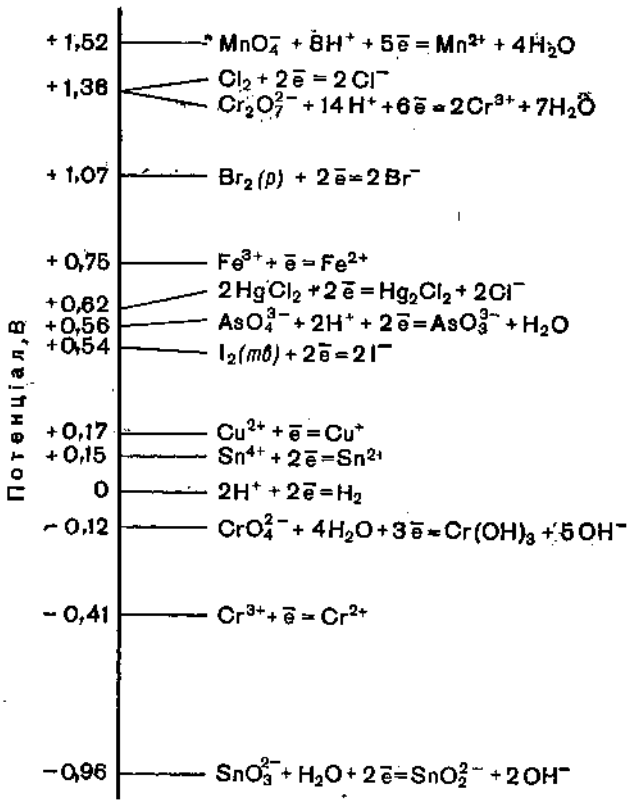

Рис. 2. Нормальні окисно-відновні потенціали деяких систем.

Дані на рисунку дають можливість встановити в кожному випадку напрям окисно-відновних реакції. Окисно-відновний потенціал системи Fe^{3+}/Fe^{2+} дорівнює + 0,10В і є вищий, ніж окисно-відновний потенціал системи Ti^{4+}/Ti^{3+}. Тому Fe(III) є окисником відносно Ti(III) і реакція відбувається зліва направо:

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

Нормальний окиснювально-відновний потенціал системи Cr^{3+}/Cr^{2+} дорівнює - 0,41В. Отже, хром (III) буде відновником відносно титану (IV), який, навпаки, виявлятиме в цьому випадку властивості окисника: $Ti^{4+} + Cr^{2+} = Ti^{3+} + Cr^{3+}$

Наведемо кілька прикладів типових задач щодо розрахунку окисно-відновних потенціалів:

Приклад 21. Визначте можливість перебігу окисно-відновної реакції:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4.$$

Розв´язання:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}; \quad E^0 = 0{,}75В$$

$$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}; \quad E^0 = 0{,}15В$$

$$0{,}75 - 0{,}15 = 0{,}6\ В$$

Оскільки різниця електродних потенціалів велика, то реакція відбувається.

Приклад 22. Обчислити потенціал срібного електрода в насиченому розчині AgCl (ДР. = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$).

Розв´язання: $E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg a.$

$a_{Ag^+} = [Ag^+] = \sqrt{ДР_{AgCl}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ г-йон/л.;$

$$E = 0{,}80 + 0{,}059 \lg(1{,}34 \cdot 10^{-5}) = 0{,}80 - 0{,}29 = 0{,}51В.$$

Приклад 23. Обчислити електродний потенціал системи $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ при pH = 0,1.

Розв´язання: Для цієї реакції редокс-потенціал розраховують за таким рівнянням: $E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$.

У стані рівноваги, коли співвідношення концентрацій $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1$, редокс-потенціал реакції розраховуємо за спрощеною формулою:

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5} \lg[H^+]^8 = 1{,}52 + (0{,}059 : 5) \cdot \lg(10^{-1})^8 = 1{,}43В.$$

Коплексними називають складні сполуки, які утворені з двох або більше йонів чи молекул (наприклад: $K_3[FeF_6]$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[PtCl_6]$, $Na_2[Co(SCN)_4]$). Атом металу, який приєднує до себе протилежно заряджені йони або нейтральні молекули, називається **центральним атомом** (Fe^{3+}, Zn^{2+}, Pt^{4+}, Co^{2+}). йони або молекули, пов´язані з центральним атомом називаються **лігандами** (F^-, NH_3, Cl^-, SCN^-); а число таких йонів або нейтральних молекул, які

приєднані до центрального атома називається **координаційне число центрального атома** (6, 4, 6, 4 у наведених вище сполуках).

Центральний атом комплексу і координовані групи (або ліганди) утворюють **внутрішню сферу** ($[FeF_6]^{3-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$), а протийони комплексу **зовнішню сферу** (K^+, Cl^-, Na^+). Щоб відрізняти **прості йони від комплексних** (внутрішньої сфери), їх записують в квадратних дужках. У водних розчинах комплексної сполуки дисоціюють на прості і комплексні йони.

$$K_3[FeF_6] \rightleftarrows 3K^+ + [FeF_6^{3-}] \qquad (1)$$

$$[FeF_6^{3-}] \rightleftarrows Fe^{3+} + 6F^-. \qquad (2)$$

Дисоціація комплексного йону відбувається поступово (ступінчасто) :

$$FeF_6^{3-} \rightleftarrows FeF_5^{2-} + F^-; \qquad (3)$$

$$FeF_5^{2-} \rightleftarrows FeF_4^- + F^-; \qquad (4)$$

$$FeF_4^- \rightleftarrows FeF_3 + F^-; \qquad (5)$$

$$FeF_3 \rightleftarrows FeF_2^+ + F^-; \qquad (6)$$

$$FeF_2^+ \rightleftarrows FeF^{2+} + F^-; \qquad (7)$$

$$FeF^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + F^-. \qquad (8)$$

Кожному рівнянню (3-8) відповідає певна **константа дисоціації (нестійкості) комплексу**. **Ступінчасті константи нестійкості** позначають через $К_1$, $К_2$ ...$К_n$, а **ступінчасті константи стійкості** (утворення) комплексу через k_1, k_2… k_n. Тоді рівнянню (3) відповідають наступні константи нестійкості та стійкості комплексного йону $[FeF_6]^{3-}$:

$$K_1 = \frac{[FeF_5^{2-}]\cdot[F^-]}{[FeF_6^{3-}]}; \quad \text{і} \quad k_1 = \frac{[FeF_6^{3-}]}{[FeF_5^{2-}]\cdot[F^-]}. \qquad (9)$$

Приклад 24. Розрахувати концентрацію Cd^{2+} та NH_3 у 0,01 М розчині $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$, якщо $K_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} = 7{,}56 \cdot 10^{-8}$.

Рішення: За рівнянням дисоціації комплексного йону $[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$, вважаючи дисоціацію комплексного йону повною, позначимо $[Cd^{2+}] = x$, тоді $[NH_3] = 4x$, а $[Cd(NH_3)_4{}^{2+}] = 0{,}01\text{-}x$.

У вираз загальної константи нестійкості для цього йону $K = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4{}^{2+}]}$ підставимо відповідні значення концентрацій:

$$\frac{x \cdot (4x)^4}{0{,}01 - x} = 7{,}56 \cdot 10^{-8}.$$

Оскільки дисоціація комплексного йону незначна, тобто $0{,}01\text{-}x \approx 0{,}01$, то маємо:

$$\frac{x \cdot (4x)^4}{0{,}01} = 7{,}56 \cdot 10^{-8} \; або \; \frac{256x^5}{0{,}01} = 7{,}56 \cdot 10^{-8}.$$

Звідси $x = \sqrt[5]{\frac{7{,}56 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}01}{256}} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$.

Отже $[Cd^{2+}] = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ г-йон/л, а $[NH_3] = 4 \cdot 4{,}9 \cdot 10^{-3} = 1{,}96 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Завдання для самоконтролю

1. Зв’язок потенціалу електрода з активністю і концентрацією речовин в рівнянні Нернста.
2. Чому дорівнює електродний потенціал в окисно-відновних системах метал (Ag^+, Sn^{4+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) - розчин його солі.
3. В якому напрямку буде проходити реакція між сполуками заліза (III) та міді (II), коли окисно-відновний потенціал Fe^{3+}/Fe^{2+} дорівнює +0,75В, а Cu^{2+}/Cu^{+} дорівнює +0,17В.
4. Визначити окисник та відновник в електрохімічному рівнянні з попереднього завдання (3).
5. Вкажіть комплексні йони в ряді сполук: $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[Fe(SCN)_6]$.
6. Наведіть приклади комплексних сполук з різними лігандами, в яких центральні атоми мають різні координаційні числа.
7. Запишіть як ступінчасто дисоціюють сполуки: $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[Fe(SCN)_6]$.
8. Запишіть ступінчасті константи стійкості та нестійкості вище наведених сполук (завдання 8).
9. Наведіть приклади стійких та малостійких комплексів, базуючись на значеннях величини константи нестійкості сполук.
10. Розрахувати величину редокс-потенціалу системи, якщо у розчині (pH=3) концентрація $KMnO_4$ та $MnSO_4$ складає відповідно 1,0 та 0,1 г-моль/л, Е=+1,52В.
11. Що є обов’язковою умовою протікання в заданому напрямку будь-якої окисно-відновної реакції?
12. За якою формулою можна розрахувати грам-еквівалент $KMnO_4$ для реакції, що відбувається у кислому середовищі ?
13. Розрахувати нормальну концентрацію розчину перманганату калію для титрування в кислому середовищі, який приготували розчиненням 18 г $KMnO_4$ в 500 мл води.
14. Розрахувати наважку в граммах комплексону III (трилону Б) для приготування 500 мл 0,02 н. розчину ($M_{тр.\ Б}$ =372,2 г/моль).
15. За величиною pK комплексу металу з трилоном Б визначити в якому випадку комплексний йон буде найбільш стійкий:
    Co – pK = 16,3; Fe – pK = 25,1; Zn – pK = 16,5; Hg – pK = 21,8; Mn – pK = 13,8.

Рекомендована література

1. Слободянюк Р. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції / Р. Слободянюк, А. Горальчук. – К.: Кондор, 2018. – 336 с.
2. Малишев В. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз . навч. посіб./ В.В. Малишев, А.І. Габ, Д.Б. Шахнін. – К.:Університет «Україна», 2018. – 212 с.
3. Габ А.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А. Габ, Д. Б.Шахнін, В. В. Малишев. – К.:Університет «Україна», 2018. – 396 с.
4. Габ А.І. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А.І. Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев. – К.:Університет «Україна», 2017. – 87 с.
5. Габ А.І. Аналітична хімія. Якісний аналіз. Навч. посіб. для студ. природничих та інженерних спеціальностей / А.І. Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев. – К.:Університет «Україна», 2017. – 112 с.
6. Бойчук І.Д. Аналітична хімія: навчально-методичний посібник / І.Д. Бойчук, А.В. Шляніна, Н.П. Гирина, І.В. Ткманова. –К.: ВСВ «Медицина», 2017. – 88 с.
7. Рева Т.Д. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник / Т.Д. Рева, О.М. Чихало, Г.М. Зайцева [та ін]. – К.: ВСВ «Медицина», 2017. – 280 с.
8. Більченко М. Аналітична хімія. Задачі та вправи / М. Більченко, М. Пшеничний. – Суми: Університетська книга, 2015. – 205 с.
9. Федущак Н.К. Аналітична хімія: підручник / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 640 с.
10. Шевряков М.В. Аналітична хімія: навчально-методичний посібник / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Б.В. Яковенко, Т.А. Попович. – Херсон: Айлант, 2011. – 404 с.
11. Аналітична хімія / В.А. Копілевич [та ін.]. – Тернопіль, – 2008. – 298 с.
12. Базель Я. Практичний курс аналітичної хімії / Я. Базель, О. Воронич, Ж. Кормош. – Луцьк: Волинська обласна друкарня, 2004. – 260 с.
13. Барковський Є.В. Аналітична хімія / Є.В. Барковський. – К.: Вища школа, 2004. – 468 с.
14. Жаровський Ф.Г. Аналітична хімія / Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. Пятницький.– К.: Вища школа, 2002. – 543 с.
15. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз / А.С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2003. – 311 с.