

Житомирський державний університет імені Івана Франка

Кафедра хімії

О.Ю. Кичкирук

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Курс лекцій для студентів природничих факультетів

Житомир 2018

УДК 543 (075.8)

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного університету
імені Івана Франка
(протокол № 4 від 31.10.2017 р.)*

Рецензенти:

- О.С. Заблоцька – доктор педагогічних наук, професор Житомирського національного агроекологічного університету
- О. М. Старостенко – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу хімії гетероланцюгових полімерів і взаємопроникних полімерних сіток ІХВС НАН України
- А. В. Шляніна - викладач хімічних дисциплін вищої кваліфікаційної категорії, викладач-методист КВНЗ «Житомирський базовий фармацевтичний коледж».

Кичкирук О.Ю.

К-46 Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 160 с.

Посібник призначений для використання студентами для самостійної роботи. Збірник містить теоретичні відомості з основних розділів аналітичної хімії, приклади розв'язування задач, а також задачі для самостійного розв'язування. Викладений матеріал відповідає діючим стандартам з аналітичної хімії для студентів природничих факультетів.

Для студентів природничих факультетів, учителів хімії загальноосвітніх шкіл, а також викладачів вищих навчальних закладів.

УДК 543 (075.8)

©Кичкирук О.Ю., 2018

© Житомир: ЖДУ імені Івана Франка, 2018.

ЗМІСТ

Передмова.....	4
Якісний аналіз	
Тема 1. Предмет, значення і методи якісного аналізу. Класифікація катіонів	
Лекція 1. Класифікація методів якісного аналізу.....	5
Тема 2. Хімічні рівноваги в гомогенних системах	
Лекція 2. Теорія електролітичної дисоціації та закон діючих мас.....	15
Лекція 3. Рівноваги у розчинах слабких електролітів.....	21
Лекція 4. Рівноваги у розчинах сильних електролітів.....	29
Тема 3. Рівноваги в гетерогенних системах	
Лекція 5. Закон діючих мас для гетерогенних систем.....	33
Лекція № 6. Колоїдні розчини.....	45
Тема 4. Закон діючих мас і процеси гідролізу і амфотерності	
Лекція 7. Процеси гідролізу і амфотерність гідроксидів.....	49
Тема 5. Рівноваги у розчинах комплексних сполук	
Лекція 8. Особливості застосування комплексних сполук в якісному аналізі.....	59
Тема 6. Рівноваги при протіканні окисно-відновних реакцій	
Лекція 9. Окисно-відновні реакції в хімічному аналізі.....	67
Лекція 10. Аніони і аналіз сухої речовини.....	73
Кількісний аналіз	
Тема 7. Предмет, методи кількісного аналізу	
Лекція 11. Сучасна класифікація методів кількісного аналізу.....	78
Тема 8. Гравіметричний аналіз	
Лекція 12. Загальна характеристика гравіметричних методів аналізу.....	82
Тема 9. Титриметричні методи аналізу	
Лекція 13. Загальна характеристика титриметричного аналізу.....	91
Лекція 14. Методи кислотно-основного титрування (нейтралізації).....	100
Лекція 15. Методи окисно-відновного титрування (оксидиметрії).....	116
Лекція 16. Перманганатометрія.....	122
Лекція 17. Йодометрія.....	126
Лекція 18. Методи осадового титрування Методи комплексоутворення.....	132
Лекція 19. Методи комплексометричного титрування	139
Тема 10. Фізико-хімічні методи аналізу	
Лекція 20. Оптичні методи аналізу.....	142
Додатки	148

Передмова

Аналітична хімія - це наука про методи дослідження хімічного складу речовин. Вона складається з двох основних розділів: *якісного і кількісного аналізу*. Спочатку встановлюють якісний склад речовин або їх сумішей, тобто вирішують питання з яких елементів, груп елементів або іонів складається ця речовина. Потім визначають кількісний склад, а саме в яких кількісних співвідношеннях визначені складові частини знаходяться в даній речовині.

Виявлення (ідентифікація) або «відкриття» окремих елементів або іонів, що входять до складу речовин є завданням якісного аналізу. Це можна зробити за допомогою хімічних реакцій (якісних реакцій). Метою кількісного аналізу є визначення вмісту (у г, моль, %) атомів елементів, іонів, функціональних груп, окремих компонентів сумішей та їх кількісного співвідношення.

При вивченні аналітичної хімії основні її теоретичні положення викладаються в курсі якісного аналізу, що являють собою окремі частини курсів загальної, неорганічної, фізичної та колоїдної хімії. В їх задачу входить описання стану речовин у водних розчинах (дисоціація, гідроліз, колоїди) і закономірності процесів, що використовуються (добуток розчинності, окисно-відновні реакції). Суть титриметричних, гравіметричних і деяких інструментальних методів розкрито у розділі кількісного аналізу.

Основне завдання даного посібника – допомога при самостійній підготовці студентів до складання колоквиумів та підсумкових модульних робіт, передбачених робочою програмою з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів природничих факультетів. У посібнику коротко висвітлюються теоретичні основи якісного аналізу, що відповідають програмі з аналітичної хімії для студентів спеціальності «Хімія». Методичні рекомендації містять перелік літератури, яку використано при підготовці посібника, а також додатково можна використовувати при підготовці студентів.

Якісний аналіз

Тема 1. Предмет, значення і методи якісного аналізу. Класифікація катіонів

Лекція 1. Класифікація методів якісного аналізу

Мета. Розкрити суть аналітичної хімії та її завдання. Показати структуру аналітичної хімії та ознайомити з основними прийомами проведення якісного аналізу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності студентів хімічних спеціальностей

План:

1. Аналітична хімія та її завдання.
2. Предмет аналітичної хімії. Структура аналітичної хімії.
3. Класифікація методів якісного хімічного аналізу.
4. Якісні аналітичні реакції. Вибірковість (селективність) реакцій.
5. Класифікація хімічних реактивів. Характерні та групові реактиви.
6. Дробний і систематичний хід аналізу.
7. Аналітичні класифікації катіонів: сульфідна, кислотно-лужна, аміачно-фосфатна та їх оцінка.
8. Хімічний посуд та обладнання у якісному аналізі

Аналітична хімія та її завдання

Аналітична хімія-це наука, яка розвиває теоретичні основи аналізу і розробляє методи відкриття, ідентифікації, визначення і розділення хімічних елементів та їх сполук.

Розділяють аналітичну хімію неорганічних та органічних сполук. Аналітична хімія об'єднує теорію хімічного аналізу, якісний і кількісний аналіз.

Значна роль аналітичної хімії у розвитку самої хімічної науки, оскільки тільки точні дані хімічного аналізу дозволили відкрити нові хімічні сполуки, встановити та експериментально обґрунтувати основні закони хімії. Вона відіграє суттєву роль к розвитку таких природничих наук як геохімія, мінералогія, фізика, металургія тощо.

Предмет аналітичної хімії. Структура аналітичної хімії

Об'єктом вивчення аналітичної хімії є реакційна хімічна система, яка відображає суть існування хімічних процесів.

Предметом аналітичної хімії є дослідження закономірностей перетворення речовин, відкриття та встановлення нових закономірностей і співвідношень між хімічними елементами; вдосконалення існуючих та розробка нових, більш швидких і точних методів аналізу; розвиток теоретичних основ методів аналізу. Аналітична хімія складається з двох частин: якісного і кількісного аналізу. Основним завданням якісного аналізу є ідентифікація (виявлення) атомів, іонів або молекул, що містяться в досліджуваному зразку.

Задача кількісного аналізу – встановити кількісне співвідношення складових частин даної сполуки чи суміші речовин. Дослідження хімічного складу речовин завжди

починається з якісного аналізу, тому що правильний вибір методів кількісних визначень знаходиться в залежності від складу аналізованої речовини. Отже, кількісному аналізу речовини передують якісний аналіз.

Класифікація методів якісного хімічного аналізу

Вивчення аналітичної хімії починається з якісного аналізу неорганічних речовин. Це можна зробити як за допомогою хімічних реакцій (якісних реакцій), так і за фізичними властивостями. Тому методи якісного аналізу поділяють на *хімічні, фізичні та фізико-хімічні*.

Фізичні методи ґрунтуються на спостереженні різних фізичних властивостей досліджуваної речовини. Так, *спектральні* методи основані на дослідженні спектрів поглинання або випромінювання речовиною, яку аналізують. У *люмінесцентних* методах речовини виявляють за здатністю світитись в ультрафіолетовому випромінюванні. До фізичних методів відносять також *рентгеноспектральний, радіометричний* та ін. Ці методи в основному не потребують проведення хімічної реакції.

Хімічні методи основані на проведенні різних хімічних реакцій — осадження, комплексоутворення, окиснення - відновлення тощо..

Фізико-хімічні методи основані на вимірюванні певних фізичних властивостей речовин у процесі хімічної реакції. До таких методів відносять *спектрофотометрію, полярографію, хроматографію та ін.*

Методи аналітичної хімії можна класифікувати на основі різних принципів

1. *Хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи* аналітичної хімії. До хімічних методів (класичних) належать гравіметричний і титриметричний. У фізико-хімічних і фізичних методах аналізу спостерігають і вимірюють такі властивості речовин, як інтенсивність спектральної лінії в емісійній спектроскопії, величину дифузного струму в полярографії і т.д.

2. Спеціальні розділи аналітичної хімії: *фазовий аналіз* (метою є аналіз окремих фаз гетерогенної системи), *раціональний аналіз* (метою є визначення окремих хімічних сполук в пробі), *елементний аналіз* (визначає хімічні елементи в досліджуваному об'єкті).

3. В аналітичній хімії існують *методи розділення і методи визначення*. Основною метою *методів розділення* є головним чином відділення заважаючих компонентів або виділення досліджуваного компонента у вигляді, здатному до кількісного визначення. Досить часто визначення досліджуваного компонента проводять без попереднього відділення.

4. В залежності від маси речовини, яку використовують, *якісному аналізу* розрізняють такі методи: макро-, мікро, напівмікроаналіз. В *макрометодах* для аналізу потрібно 0,1 г речовини і більше, *напівмікрометодах* 0,1-0,01 г, *мікрометодах* 0,01-10⁻³ г, *ультрамикрометодах* 10⁻⁶ і *субмікрометодах* 10⁻⁹ г..

В *макроаналізі* досліджують достатньо великі кількості речовин (0,5-1 г) або 20-50 мл розчинів. Реакції проводять в пробірках, хімічних стаканах або колбах. Осади відокремлюють від розчинів за допомогою паперових фільтрів.

В *мікроаналізі* мають справу з кількостями в 100 разів меншими ніж в макроаналізі, тобто з 0,1-0,01 г або з десятими долями мілілітра. Реакції виконують *мікрокристалоскопічним* або *крапельним* методом.

Під час аналізу *мікрокристалоскопічним* методом реакції проводять на предметному склі і про присутність досліджуваного іона (елемента) свідчить утворення кристалів певної форми, які розглядаються під мікроскопом.

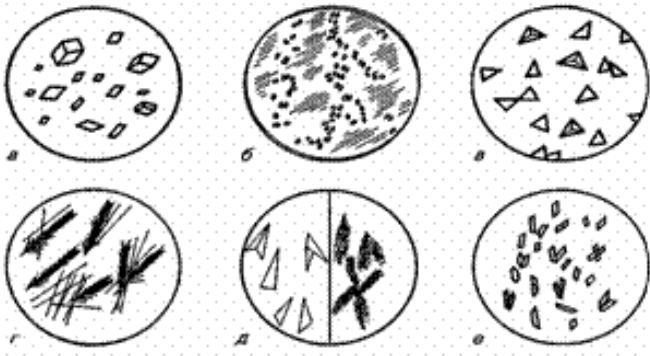
В *крапельному* методі використовують реакції, що супроводжуються зміною забарвлення розчину або утворенням забарвлених осадів. Реакції проводять на смужці фільтрувального паперу, наносячи на неї в певній послідовності досліджувані розчин і реагент.

Крапельні реакції дуже чутливі (до $1 \cdot 10^{-7}$ г). Для проведення аналізу беруть краплю досліджуваного розчину, наносять її на клаптик фільтрувального паперу і додають краплю реактиву. На папері з'явиться забарвлена пляма, навколо якої розміщена волога зона безбарвного розчину. В основу цього методу покладено капілярно-адсорбційні властивості фільтрувального паперу. Забарвлені зони утворюються завдяки різній здатності іонів адсорбуватись одним і тим самим реактивом. Ближче до центра забарвленої плями розміщуватимуться найменш розчинні сполуки. Наприклад, цим методом можна виявити катіони Алюмінію за наявності інших іонів. На смужку фільтрувального паперу наносять по краплі досліджуваного розчину і реактиву $K_4[Fe(CN)_6]$, який не взаємодіє з іонами Al^{3+} , зате утворює важкорозчинні сполуки з іншими іонами d-елементів. Обробивши папір випарами амоніаку, а периферію плями — алізарином, дістанемо характерне рожеве забарвлення, що свідчить про наявність катіонів Алюмінію.

Мікрокристалоскопічний аналіз має переваги перед попередніми методами за специфічністю й чутливістю, яка для окремих речовин досягає 0,1 мкг. Однак проведення мікрокристалоскопічних реакцій потребує особливої акуратності й ретельності. Виконують їх на предметному склі, яке заздалегідь добре миють і висушують, оскільки домішки можуть змінити форму кристалів.

Для проведення мікрокристалоскопічної реакції краплю досліджуваного розчину наносять на предметне скло, а поруч вміщують краплю реактиву. Після цього чистою скляною паличкою з'єднують обидві краплі. Швидкість утворення кристалів залежить від концентрації розчину, об'єму досліджуваної краплі, наявності домішок. Іноді рекомендують випарювати краплі, але лише до утворення облямівки. Далі предметне скло охолоджують і розглядають форму кристалів під мікроскопом. *Напівмікроаналіз* займає проміжне місце між макро- і мікроаналізом. Кількість досліджуваної речовини складає 50 мг твердої речовини або 1 мл розчину.

Для проведення аналізу напівмікрометодом беруть звичайні пробірки заввишки 5-6 см або пробірки для центрифуги. Для виявлення окремих іонів у пробірку вносять 2-3 краплі досліджуваного розчину і таку саму кількість реактиву.



Форми кристалів деяких осадів:
 а - $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$;
 б - NaH_2SbO_4 ;
 в - $NaUO_2(CH_3COO)_3$;
 г- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$;
 д- $Zn[Hg(SCN)]$;
 е - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

Якісні аналітичні реакції

Досліджувана речовина може бути твердою, рідкою або газоподібною. Із сухими речовинами виконують пірохімічні реакції. Для цього платинову дротинку з досліджуваною речовиною вносять в газове полум'я пальника і спостерігають забарвлення полум'я. Наприклад, іони Na^+ забарвлюють полум'я у жовтий колір, іони K^+ у фіолетовий. Такий метод аналізу називають "сухим".

Невідома речовина може бути твердою, рідкою або газоподібною. Із сухими речовинами виконують пірохімічні реакції. Для цього платинову дротинку з досліджуваною речовиною вносять в газове полум'я пальника і спостерігають забарвлення полум'я. Наприклад, іони Na^+ забарвлюють полум'я у жовтий колір, іони K^+ у фіолетовий. Такий метод аналізу називають "сухим".

Реакції, які проводять мокрим способом – це якісні реакції, що проходять між іонами у розчинах. Аналітичною реакцією може бути будь-яка реакція, яка супроводжується аналітичним сигналом – зовнішнім ефектом: *утворенням або розчиненням осаду, утворенням кристалів певної форми, зміною забарвлення розчину, виділенням газів тощо*

Всі аналітичні реакції поділяють на три групи:

- 1) реакції відкриття або виявлення іонів;
- 2) реакції розчинення, ідентифікації;
- 3) реакції розділення

Вимоги до якісних хімічних реакцій

- відносно велика швидкість проходження реакції;
- реакція повинна бути стехіометричною і стійкою до дій зовнішніх факторів;
- специфічність реакції;
- вибірковість або селективність реакції;
- чутливість реакції.

Реакція тим чутливіша, чим менша кількість досліджуваної речовини може бути відкрита за даних умов.

Реакція тим специфічніша, чим менша кількість іонів вступає в хімічну реакцію з даним реактивом.

Ідентифікація – доказ того, що ідентифіковано саме аналізовану речовину.

Умови виконання якісних реакцій

Виконуючи ту чи іншу аналітичну реакцію, необхідно створювати певні умови, які залежать від властивостей продуктів хімічної реакції. Найважливішими умовами є:

1. рН середовища ($pH \approx 7$, $pH > 7$, $pH < 7$). Осади, розчинні в кислотах, не можуть, відповідно, утворюватись при наявності в розчині надлишку кислоти. Якщо осад розчинний в кислотах і в лугах, його можна отримати лише в нейтральному середовищі.

2. Температура розчину (охолодження, нагрівання, кімнатна температура).

3. Кількісне співвідношення досліджуваного розчину і хімічного реактиву (1:1, 1:2, 2:1) Переважно реактив додають у надлишку, але не надто великому, щоб утворений осад не розчинився. Наприклад, у процесі виявлення іонів Hg^{2+} калій іодидом спочатку утворюється червоний осад, який у надлишку реактиву розчиняється, утворюючи комплексну сполуку.

4. Чутливість хімічних реакцій оцінюється відкритим мінімумом (m), граничним розведенням (W) та граничною концентрацією ($C_{мін}$). Між відкритим мінімумом, граничним розведенням і об'ємом розчину, який було взято для реакції, існують співвідношення:

$$m = C_{мін} \cdot V_{мін} \cdot 10^6 \quad [1], \text{ де } m \text{ - відкритий мінімум, мкг;}$$

$$W = \frac{1}{C_{мін}} \quad [2], \text{ де } C_{мін} \text{ - гранична концентрація, моль/л;}$$

$$m = \frac{1}{W} \cdot V_{мін} \cdot 10^6 \quad [3], \text{ де } W \text{ - граничне розведення; } V_{мін} \text{ - мінімальний об'єм}$$

розчину, необхідний для визначення досліджуваних іонів, мл.

Приклад. Граничне розведення мікрокристалоскопічної реакції іону калію з натрій гексанітритокобальтатом(II) складає 1:66000. Для виконання цієї реакції було взято об'єм розчину 0,03 мл. Розрахувати відкритий мінімум даної реакції.

Розв'язок. Використовуючи формулу [3], розраховуємо відкритий мінімум:

$$m = \frac{1}{66000} \cdot 0,03 \cdot 10^6 = 4,54 \text{ мкг}$$

Класифікація хімічних реактивів

Речовини, які використовують для проведення якісних аналітичних реакцій, називають хімічними реактивами.

У практиці якісного аналізу з навчальною метою найчастіше використовують реактиви марки «чистий для аналізу» (ч.д.а.), рідше – «хімічно чистий» (х.ч.)

Хімічні реактиви надходять у лабораторії у скляних банках, склянках або бутелях, на яких вказані: 1) назва реактиву (іноді хімічна формула, перелік допустимих домішок та їх вміст); 2) марка реактиву; 3) маса реактиву; 4) номер державного стандарту; 5) номер партії або серії; 6) дата випуску; 7) номер по порядку в каталозі хімічних реактивів і препаратів (номенклатурний номер); 8) завлд-виготовлювач

1. *Специфічні реактиви* – вступають в реакцію з характерним аналітичним ефектом тільки з одним іоном. Наприклад, реакція виявлення катіонів амонію NH_4^+ за допомогою луку є специфічною, оскільки її проведенню не заважають ніякі інші іони. Однак таких реакцій у якісному аналізі відомо небагато. Тому в ході аналізу передбачають попереднє відокремлення або зв'язування сторонніх іонів. Отже, коли говорять про специфічність реакції, то мають на увазі проведення її в чітко визначених умовах

2. *Селективні (вибіркові) реактиви* – вступають в реакцію з декількома іонами однієї чи різних груп.

Наприклад, калій йодид реагує з іонами Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , що належать до різних аналітичних груп катіонів

3. *Групові реактиви* - вступають в хімічну реакцію з усіма іонами певної аналітичної групи. Наприклад, хлоридна кислота є груповим реактивом на катіони Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , тому що утворює з ними білі важко розчинні осадки хлоридів.

Хімічні реактиви класифікують за ступенем чистоти, класифікація яких подана у таблиці

№	Назва	Домішки, %
1	Технічний, т	Залежить від природи речовини
2	Очищений, о	5-15
3	Чистий, ч	1
4	Чистий для аналізу, ч.д.а.	0,4
5	Хімічно чистий, х.ч.	0,05
6	Особливо чистий, ос.ч.	10^{-4} - 10^{-9}
7	Високо чистий, в.ч.	10^{-4} - 10^{-12}
8	Спектрально-чистий, с.ч	1 атом домішок на 10 млрд. атомів основного компонента

Способи проведення якісного аналізу

1. *Дробний* – відкриття іонів за допомогою специфічних реакцій, коли усунути всі інші іони, що заважають виявленню.

2. *Систематичний* – відкриття іонів за допомогою послідовно виконаних хімічних реакцій з використанням групового, селективних та специфічних реактивів після видалення заважаючих іонів.

Поділ катіонів на аналітичні групи у якісному аналізі

При систематичному аналізі всі катіони можуть бути виділені з розчину у вигляді окремих груп, якщо на досліджуваній розчин послідовно діяти груповими реактивами. Отже, *аналітичною групою* називається така група, яка за певних умов осаджується із загальної їхньої суміші груповим реактивом. Звідси випливає, що аналітична класифікація катіонів залежить від тих речовин, що застосовують як групові реактиви.

Найчастіше використовують системи поділу катіонів за такими класифікаціями:

- сульфідна (в основі поділу катіонів на групи лежить відношення до карбонат-, сульфід- та хлорид-іонів);
- кислотно-лужна (базується на відношенні катіонів до розведених хлоридної і сульфатною кислот та сильних осно-лугів, на амфотерності і комплексоутворенні);
- аміачно-фосфатна (основана на відношенні катіонів до амоній гідрогенфосфату і розчинності фосфатів у ацетатній кислоті і розчині аміаку; на відношенні катіонів до нітратної і хлоридної кислот).

Усі катіони I групи у розчині є безбарвними і дають кольорові сполуки лише із забарвленими аніонами (MnO_4^- , CrO_4^{2-} та ін.). Усі сульфідні, карбонати катіонів добре розчиняються у воді.

Катіони I групи утворюють розчинні і групового реагенту не мають. Усі катіони групи є стійкими до дії відновників. Лише амоній-катіон серед них здатний окиснюватись сильними окисниками. На катіони не діють кислоти, лише Mg^{2+} осаджується лугами і, частково, розчином аміаку. На відміну від інших катіонів групи магній-катіон осаджується розчинними карбонатами з утворенням малорозчинної основної солі $Mg_2(OH)_2CO_3$, однак в присутності солей амонію осад розчиняється.

Оскільки осадження катіонів II групи здійснюється в середовищі амонійного буферного розчину, Mg^{2+} при цьому не осаджується і тому віднесений до I групи.

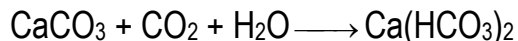
Розподіл катіонів на аналітичні групи за сульфідною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реактив	Групова характеристика
I	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфідні, карбонати, хлориди та гідроксиди розчинні у воді
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, NH_3+NH_4Cl pH=9,25	Карбонати, не розчинні у воді
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$, NH_3+NH_4Cl pH =9,25	Сульфідні, не розчинні у воді, але розчинні в розведених кислотах
IV	<i>Підгрупа Купруму:</i> Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} Bi^{3+} <i>Підгрупа Арсену:</i> As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}	H_2S , HCl , pH= 0,5	Сульфідні, не розчинні у воді і розведених кислотах
V	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl	Хлориди, не розчинні у воді і розведених кислотах

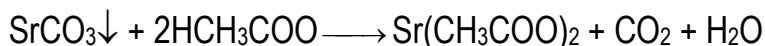
До другої аналітичної групи належать Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} . Ці катіони є безбарвними, стійкими до дії окисників і відновників, малосхильними до комплексоутворення. Розчинними сполуками катіонів II групи є галогеніди (крім флуоридів), нітрати, нітрити, ацетати, обмежено розчинними – гідроксиди.

Груповим реактивом на катіони II групи є амоній карбонат, який при pH 9-9,2 осаджує їх у вигляді карбонатів.

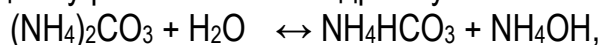
Ці осади розчиняються при насиченні води карбон діоксидом, бо при цьому переходять в гідрогенкарбонати:



Також карбонати катіонів II групи легко розчиняються в мінеральних та ацетатній кислотах:

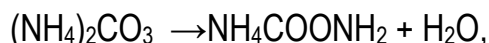


Амоній карбонат у водному розчині помітно гідролізується:



внаслідок чого його розчин є сумішшю NH_4HCO_3 і NH_4OH , з якої осадження катіонів II групи стане не повним. Значить, щоб забезпечити повноту осадження карбонатів катіонів II групи, поряд з груповим реактивом слід вводити аміачний буферний розчин (розчин аміаку й розчин амонійної солі, наприклад, NH_4NO_3).

Повнота осадження катіонів II групи значно залежить і від температури. При тривалому зберіганні на холоді розчину амоній карбонату останній частково розкладається:



внаслідок чого знижується концентрація карбонат-аніонів. Нагрівання сприяє зсуву рівноваги вліво.

Отже, осадження катіонів II групи слід проводити амоній карбонатом в присутності аміачного буферного розчину при нагріванні до 80°C .

До третьої аналітичної групи відносяться катіони Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і деяких менш розповсюджених металів. Груповим реактивом на ці катіони є амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, який осаджує Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} і Zn^{2+} у вигляді сульфідів, а іони Cr^{3+} та Al^{3+} - у формі гідроксидів. На відміну від катіонів IV і V аналітичних груп катіони III групи з хлориднокислих розчинів гідроген сульфідом не осаджуються.

Добутки розчинності сульфідів катіонів III групи є відносно великими, тому для осадження цих катіонів H_2S є непридатним, бо слабка сульфідна кислота при іонізації, особливо в кислому середовищі, дає так мало S^{2-} -аніонів, що добуток розчинності сульфідів елементів не досягається.

При осадженні катіонів III групи до досліджуваного розчину, крім групового реактиву, додають ще й аміачну буферну суміш, що забезпечує в розчині $\text{pH}=9,25$. При меншому pH осадження катіонів буде неповним. Хоч катіони I-II груп амоній сульфідом не осаджуються, значне підвищення pH може призвести до осадження Mg^{2+} у вигляді гідроксиду. Поряд з цим наявність солі амонію (сильного електроліту) сприяє коагуляції колоїдних розчинів, які при осадженні катіонів III групи утворюються надзвичайно легко.

Катіони четвертої аналітичної групи об'єднує те, для сульфідів цих іонів характерною є дуже мала розчинність (ДР найбільш розчинного з них SnS становить $1 \cdot 10^{-25}$, а найменш розчинного Bi_2S_3 - $1 \cdot 10^{-96}$). Завдяки дуже малій розчинності сульфідів не розчиняються в розбавлених (0,5 н) сильних кислотах, крім нітратної. Завдяки дуже малим значенням добутків розчинності концентрація сульфід-аніонів, достатня для

випадання осадів, досягається навіть у розчинах сильних кислот, тому катіони IV групи осаджуються гідроген сульфідом навіть з кислого середовища.

Груповим реактивом катіонів IV групи є гідроген сульфід в кислому (0,5 н розчині сильної кислоти) середовищі. За цих умов осаджуватись у вигляді сульфідів можуть і катіони V групи, але, оскільки для створення середовища використовується хлоридна кислота, вони осаджуються у вигляді хлоридів.

Катіони IV групи поділяються на дві підгрупи: підгрупу купруму та підгрупу арсену. Катіони підгрупи купруму Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} утворюють сульфідів, які не розчиняються в лугах, амоній сульфіді і полісульфіді. Сульфідів As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) і Sn(IV) розчинні в цих реактивах. Проміжне місце займає Sn(II) . Його сульфід не розчиняється в лугах і в амоній сульфіді, проте розчиняється в амоній полісульфіді. Тому саме амоній полісульфід є груповим реактивом на катіони підгрупи арсену.

До V аналітичної групи відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} і Pb^{2+} . Як і катіони IV групи, вони здатні утворювати малорозчинні сульфідів і осаджуватись гідроген сульфідом у вигляді осадів чорного кольору в кислому середовищі. Однак, вони осаджуються і хлоридною кислотою, а тому віднесені в окрему групу.

Катіони Pb^{2+} , на відміну від Ag^+ та Hg_2^{2+} , осаджуються у вигляді хлориду не повністю ($\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$) і через це попадають і в IV групу, що слід мати на увазі при систематичному аналізі катіонів підгрупи купруму.

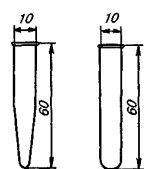
При дії групового реактиву (розбавленої HCl) випадають білі осадів AgCl , PbCl_2 та Hg_2Cl_2 . Як солі сильної кислоти осадів не розчиняються в сильних кислотах (HNO_3 , H_2SO_4). При великому надлишку хлоридної кислоти осадження катіонів V групи не буде повним, бо PbCl_2 розчиняється в концентрованій HCl , а AgCl при цьому розчиняється частково.

Кислотно-основна система якісного аналізу катіонів свідчить, що аналітичні групи катіонів за своєю більшістю відповідають групам періодичної таблиці елементів Д.І.Менделєєва і лише частково є групами катіонів, елементи яких відносяться до різних груп періодичної системи.

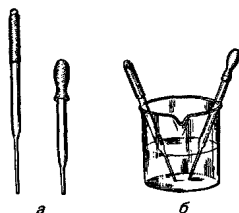
Хімічний посуд та обладнання у якісному аналізі

У лабораторії для проведення хімічних реакцій використовують спеціальний хімічний посуд і прилади. Це — звичайні пробірки й пробірки для центрифуг, скляні палички, склянки і колби, фарфорові чашки й тиглі, годинникові скельця, промивальниці.

Розчини в пробірках нагрівають на водяних банях. Водяну баню можна також використовувати для випарювання (до невеликих об'ємів) розчинів. Випарювання до сухого вигляду виконують у фарфоровій чашці нагріваючи її в полум'ї газового пальника. Якщо залишок від випарювання потрібно прожарити, то чашку ставлять у фарфоровий трикутник



Пробірки



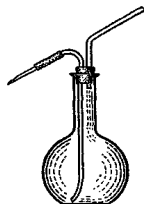
Капілярні піпетки



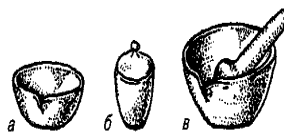
Годинникове скло



Конічна колба (а) та
хімічний стакан (б)



Промивальниця



Фарфоровий посуд:
а - чашка;
б - тигель з кришкою;
в - ступка з товкачиком

Під час проведення аналітичних реакцій слід особливу увагу звертати на чистоту лабораторного посуду. Забруднення пробірки або колби певними хімічними речовинами може призвести до помилки при встановленні якісного складу досліджуваної проби. Зазвичай посуд миють водопровідною водою, користуючись йоржиком. Значно забруднений посуд миють розчинами кислот, лугів, а також хромовою сумішшю (хромову суміш готують так: 15 г подрібненого калій дихромату $K_2Cr_2O_7$ розчиняють у 100 см^3 гарячої води, розчин охолоджують і при безперервному перемішуванні обережно добавляють 100 см^3 концентрованої сульфатної кислоти). Вимитий посуд кілька разів споліскують водопровідною водою, потім дистильованою водою з промивальниці. Тверді осаді відділяють від розчину *центрифугуванням*, використовуючи електричну центрифугу. Пробірку після проведення в ній реакції осадження вміщують у гніздо центрифуги. Рівень розчину в ній повинен бути на 6—8 мм нижче від краю пробірки. У протилежне гніздо центрифуги ставлять другу пробірку з водою для рівноваги, яка за масою має бути такою самою, що й пробірка з осадом. Час центрифугування кристалічних осадів становить 1—2 хв (при швидкості обертання 1000 об/хв), аморфних — 2—3 хв (при швидкості обертання до 2000 об/хв).

Після центрифугування прозорий розчин (центрифугат) зливають в іншу пробірку або відбирають капілярною піпеткою.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Об'єкт, предмет, завдання та методи аналітичної хімії.
2. Хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи аналізу.
3. Макро-, мікро-, напівмікро-, ультрамікроаналіз. Аналіз мокрим і сухим способом. Краплинний та мікрокристалоскопічний аналіз.
4. Чутливість аналітичних реакцій, способи її вираження.
5. Умови виявлення іонів у розчинах.
6. Вказати, що лежить в основі поділу катіонів на аналітичні групи.
7. Розкоити суть дробного і систематичного ходу якісного аналізу.

8. Ультрамикроаналіз та його застосування в аналітичній хімії
9. Якісні реакції виявлення катіонів сухим способом.
10. Умови дії групових реактивів на катіони. Назвати марки реактивів.

Рекомендована література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 10-43
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 4-40
3. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 9-60
4. Ю.А. Клячко, С.А.Шапиро. Курс химического качественного анализа. - М.: Госхимиздат. -1960. С. 11-20

Тема 2. Хімічні рівноваги в гомогенних системах

Лекція 2. Теорія електролітичної дисоціації та закон діючих мас

Мета. Розкрити суть закону діючих мас і його використання в аналітичній хімії для гомогенних систем.

Професіона спрямованість. Обов'язкове вивчення студентами понять, які дають уявлення про майбутню професійну діяльність в хімічній галузі.

План:

1. Розчини як однорідні суміші. Способи вираження концентрації розчинів.
2. Закон діючих мас для оборотних реакцій.
3. Поняття про слабкі та сильні електроліти. Ступінь електролітичної дисоціації.

Концентрація розчинів

В хімічному аналізі дослідження складу речовини проводять в гомогенних системах, тобто розчинах, за допомогою хімічних реакцій.

Розчин – це гомогенна суміш двох або більше хімічних сполук. Розчин складається із розчиненої речовини і розчинника. Лабораторний практикум оснований на використанні водних розчинів, в яких розчинником є вода.

Концентрація розчину виражається вмістом розчиненої речовини в одиниці об'єму (або маси) розчину або розчинника.

Молярна концентрація (молярність) – це кількість розчиненої речовини (в молях) в одному літрі розчину. Одиниці розмірності моль/л. Замість моль/л можна також писати велику літеру М.

$$C = \frac{n_{p.p.}}{V_{p-ny}}; \frac{(моль)}{(л)}$$

Обрахунок:

З формули обрахунку можна дати визначення також, що молярність - це відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину.

Молярна концентрація еквівалента (нормальність, нормальна концентрація) – це кількість еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі розчину. Одиниці розмірності – моль еkv/л. Замість моль еkv/л можна також писати літеру н.

$$C_n = \frac{n(\text{екв})_{p.p.} \cdot (\text{моль} \cdot \text{екв})}{V_{p-ny} \quad (\text{л})}$$

Обрахунок:

З формули обрахунку, по аналогії, можна дати визначення також, що нормальність – це відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину.

Масова частка – це універсальне поняття для відображення частини у цілому, в тому числі використовується і для вираження концентрації розчинів. Масова частка – це маса розчиненої речовини в 100 г (якщо виражається в %) або в 1 г (якщо в долях одиниці) розчину.

Якщо концентрація виражається в долях одиниці, обраховують за формулою:

$$w = \frac{m_{pеч}}{m_{p-ny}}$$

Якщо концентрація виражається у відсотках, обраховують за формулою:

$$w = \frac{m_{pеч}}{m_{p-ny}} \cdot 100\%$$

З формули обрахунку визначення, яке теж зустрічається в підручниках, масова частка – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

Титр (простий титр) – це маса розчиненої речовини в одному мілілітрі розчину.

$$T = \frac{m_{pеч}}{V_{p-ny}} ; \frac{(\text{г})}{(\text{мл})}$$

Титр за речовиною, що визначається (складний титр) – це маса досліджуваної речовини, що прореагує з одним мілілітром робочого розчину. Наприклад, титр AgNO_3 за Cl^- можна розрахувати, знаючи молярну концентрацію еквівалента робочого розчину:

$$T_{(\text{AgNO}_3 / \text{Cl}^-)} = \frac{C_{\text{екв}(\text{AgNO}_3)} \cdot M_{\text{екв}(\text{Cl}^-)}}{1000}$$

Еквівалент речовини

Питання еквівалента – доволі складне загальнохімічне питання. Слід зразу ж відмітити, що існує багато визначень цього поняття в навчальних підручниках, серед них часто зустрічаються помилкові, застарілі, але немає загальноприйнятих.

Основна помилка в визначеннях – путають поняття еквівалент і моль еквівалентів.

Еквівалент – це умовна або реальна частинка, яка в реакціях обміну приєднує або відщеплює один протон або інший однозарядний іон (еквівалентна одному протону, або однозарядному іону). Саме поняття *еквівалентний* означає *рівноцінний*.

У визначенні слід особливу увагу звернути на слова “умовна чи реальна частинка”. Отже еквівалент – це або молекула чи атом, тоді це буде реально існуюча частинка, або частина молекули чи атома, тоді мова йде про умовну частинку, якої в природі не існує.

Моль еквівалентів – це число Авогадро еквівалентів, 6×10^{23} . Маса одного моля еквівалентів - молярна маса еквівалента. Одиниця її вимірювання - г/моль еквівалента.

Молярні маси еквівалентів складних речовин знаходять за формулами:

$$M_{екв}(\text{оксиду}) = \frac{\text{молярна маса оксиду}}{\text{число атомів елемента} \cdot \text{ступінь окисн. елемента}}$$

$$M_{екв}(\text{кислоти}) = \frac{\text{молярна маса кислоти}}{\text{основність кислоти}}$$

$$M_{екв}(\text{основи}) = \frac{\text{молярна маса основи}}{\text{кислотність основи}}$$

$$M_{екв}(\text{солі}) = \frac{\text{молярна маса солі}}{\text{число атомів металу} \cdot \text{ст. окисн. металу}}$$

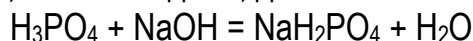
Слід пам'ятати, що за вище перерахованими формулами рахують *можливу* молярну масу еквівалента, тобто таку, яка була б за умови, що речовина віддала або приєднала всі протони (однорядні іони). Розглянемо все це на прикладі H_3PO_4 .

Отже молярна маса еквівалента кислоти дорівнює:

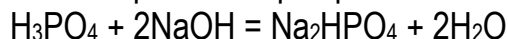
$$M_{екв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г / моль} \cdot \text{екв}$$

Еквівалент відповідно – це умовна частинка, третина молекули фосфатної кислоти.

В реакціях ця кислота може проявляти себе по різному, зовсім не обов'язково відщеплювати всі 3 протони, тобто як одно-, двоосновна:



Еквівалент тут – реальна частинка, молекула фосфатної кислоти. Молярна маса еквівалента кислоти дорівнює молярній масі фосфатної кислоти - 98 г /моль-екв.



В даній реакції еквівалент - умовна частинка, половина молекули фосфатної кислоти, молярна маса еквівалента відповідно-49 г/мольекв.

Проаналізувавши вище написане рівняння, можна також сказати, що еквівалент - це найменша (умовна чи реальна) реагуюча частинка в хімічній реакції. Адже помітно з реакції, яку між іншим можна написати як $1/2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = 1/2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, що реагенти взаємодіють (у найпростішому вигляді) – з кожною молекулою лугу реагує половина молекули кислоти; реагує еквівалент лугу з еквівалентом кислоти. Тому слід відмітити, що використання цього поняття значно спрощує хімічні обрахунки, адже з цього прикладу видно, що *кількості еквівалентів реагуючих речовин рівні* (це є також наслідком з закону еквівалентів).

У окисно-відновних реакціях співвідношення між реагуючими речовинами, а відповідно і коефіцієнти залежать не від кількості протонів (чи інших однорядних іонів), а від кількості електронів, яку приєднує чи віддає сполука. Тому в окисно-відновних реакціях *еквівалент* - це умовна або реальна частинка, яка приєднує або віддає один електрон (частинка, еквівалентна одному електрону).

Отже молярна маса окисника дорівнює:

$$M_{екв}(\text{окисника}) = \frac{\text{молярна маса окисника}}{\text{кільк. електр., що приєдн.}}$$

Молярна маса відновника:

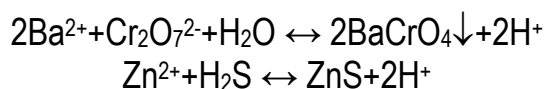
$$M_{\text{екв}}(\text{відновника}) = \frac{\text{молярна маса відновника}}{\text{кільк. електр., що віддає}}$$

Враховуючи, що як і в реакціях обміну з протонами, так і в окисно-відновних реакціях з електронами, залежно від умов проведення реакцій кількість електронів, що віддає чи приєднує речовина, може змінюватись. Відповідно змінюється і молярна маса еквівалента. (Більш детально при розгляді теми редоксиметрія)

Для будь-якої реакції співвідношення реагуючих речовин, коефіцієнти реакції залежать від змін з хімічними зв'язками в процесі її проходження, тому, аби дати універсальне визначення для всіх типів реакцій, іноді поняття еквівалент пов'язують з хімічними зв'язками, які руйнуються або утворюються в результаті проходження хімічної реакції. Еквівалент розглядають як умовну чи реальну частинку, яка руйнує-утворює один хімічний зв'язок. Але слід розуміти, що це одне з небагатьох понять хімії, де головне не правильно давати визначення, а розуміти.

Закон діючих мас як теоретична основа хімічного аналізу

Хімічні реакції в більшості зворотні, тобто відбуваються одночасно в двох взаємно протилежних напрямках. Такими, наприклад, є реакції, що використовують для виявлення і видалення Ba^{2+} і Zn^{2+}



Знак рівності в таких реакціях замінюється на знак оборотності (\leftrightarrow).

З курсу загальної хімії відомо, що оборотні реакції приводять до встановлення хімічної рівноваги, під час якої в розчині присутні всі речовини, як вихідні, так і ті, що утворилися під час реакції.

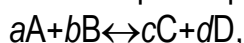
Хімічна рівновага настає внаслідок вирівнювання швидкостей прямої і зворотної реакцій. А швидкості хімічних реакцій, в свою чергу, визначаються зміною концентрацій реагуючих сполук за одиницю часу: $v = k \cdot C$.

В 1867р. К.Гульдберг і П.Вааге відкрили закон діючих мас, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин для оборотних процесів в стані хімічної рівноваги.

Концентрації реагуючих речовин і тих, що утворюються, виражаються в *моль/л* і позначають їх, беручи формули відповідних речовин в квадратні дужки.

Хімічна взаємодія між молекулами або іонами відбувається під час їхньої зустрічі і зіткнення. І чим більше зіткнень, тим більшою має бути швидкість реакції. А зіткнень буде більше, чим більшою буде концентрація кожного іону в розчині.

Припустимо, що в розчині відбувається оборотна реакція



де a, b, c, d -відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Швидкість прямої реакції пропорційна концентраціям речовин А і В. Її можна записати

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

де v_1 -швидкість прямої реакції, k_1 -коефіцієнт пропорційності, константа швидкості реакції.

Для зворотної реакції можна записати аналогічно

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Якщо прийняти значення $[A]$ і $[B]$ або $[C]$ і $[D]$ рівними 1 моль/л, тоді $v_1 = k_1$ або $v_2 = k_2$.

Отже, *константа швидкості* – це швидкість, з якою проходить хімічна реакція за даних умов, якщо концентрації кожної з реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.

Стан системи реагуючих речовин, в якому швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють одна одній є *хімічною рівновагою*.

Запишемо, $v_1 = v_2$ або $k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$. Переносячи сталі величини в одну частину рівняння, а значення концентрацій в іншу, одержимо:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Відношення двох сталих величин являє собою сталу величину, яку позначимо K , і остаточно запишемо

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

Це рівняння – є математичним виразом *закону діючих мас*: добуток концентрацій продуктів реакції піднесених у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів поділений на добуток концентрацій вихідних речовин піднесених у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів є величиною сталою. Ця величина називається *константою рівноваги K*.

Фізичний зміст константи рівноваги впливає з того, що вона дорівнює k_1/k_2 , тобто константа хімічної рівноваги показує у скільки разів швидкість прямої реакції більша за швидкість зворотної реакції.

Якщо $K < 1$ це означає, що зворотна реакція йде з більшою швидкістю.

Якщо K набагато більше 1, це означає, що пряма реакція йде майже до кінця, а зворотна реакція майже не проходить.

Зміщення хімічної рівноваги відбувається під час додавання одного з реагуючих речовин або видалення його із системи. Рівновага зсувається в бік тієї реакції, під час якої ця речовина витрачається.

Стан рівноваги у системі залежить не лише від величини K , але й від початкових концентрацій реагуючих речовин. Навпаки, константа рівноваги від них не залежить. Якими б не були концентрації речовин А і В, відношення

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

буде завжди одній те ж значення при сталій температурі. Підвищення температури сприятиме зміні величини K . Отже, кожній температурі відповідає певне значення константи рівноваги реакції, подібно до того як для кожної температури відповідає певна розчинність будь-якої речовини.

Поняття про слабкі та сильні електроліти. Ступінь електролітичної дисоціації

Згідно теорії електролітичної дисоціації всі речовини поділяють на електроліти і неелектроліти. Всі електроліти при розчиненні у воді переходять у іонний стан – під впливом молекул води молекули електроліту розпадаються на іони.

Розрізняють два процеси, що відбуваються при розчиненні електролітів у воді. Перший – розчинення електролітів з іонним типом зв'язку (наприклад, KCl, BaCl₂, NaNO₃), коли у розчин переходять іони кристалічної ґратки. Такий процес називають *дисоціацією*. Другий – розчинення полярних речовин з ковалентним типом зв'язку (наприклад, HCl, H₂S) називається *іонізацією*. Процес дисоціації практично необоротний, процес іонізації – оборотний. Але значної межі між цими процесами немає, тому у подальшому ми будемо говорити про процес дисоціації.

Отже, хімічний процес, під час якого молекули речовин розпадаються на іони називається *електролітична дисоціація*. Електролітична дисоціація є оборотним процесом.

Реакції у водних розчинах являють собою реакції між іонами. Тому для аналізу важливо знати, яка частина електроліту розпалася на іони.

Число, що показує, яка частина від загальної кількості розчиненого електроліту розпадається на іони, називається *ступенем електролітичної дисоціації або іонізації* α (альфа).

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг.}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, концентрації розчину та природи розчинника.

Ступінь дисоціації може бути експериментально визначений за допомогою таких методів: вимірюванням електропровідності розчину, за зниженням температури замерзання розчину та інших.

Ступінь дисоціації електролітів характеризує хімічну активність відповідних сполук.

Всі речовини, що розпадаються на іони, поділяються на сильні електроліти і слабкі електроліти. Сильними називають ті електроліти, які в 0,01-0,1 М розчинах дисоціюють на 30% і більше. У розчинах сильні електроліти складаються практично лише з іонів.

До сильних електролітів належать:

- кислоти HCl, HI, HBr, HNO₃, H₂SO₄;
- NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂ (луги);
- всі розчинні солі.

Слабкі електроліти дисоціюють у розчинах не більше ніж на 3%. Серед них :

– більшість органічних кислот і основ, мінеральні кислоти H₂CO₃, H₂S, HCN, HNO₂ та інші; NH₄OH; -вода; - малорозчинні солі.

Під час дисоціації слабкі електроліти частково розпадаються на іони, у їхніх розчинах співіснують молекули і іони розчиненої речовини.

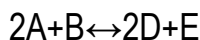
Ступінь дисоціації електролітів середньої сили складає від 3 до 30%. Такими електролітами є H₃PO₄, H₂SO₃, H₂C₂O₄, Mg(OH)₂.

Згідно теорії електролітичної дисоціації носієм кислотних властивостей є катіон H⁺, що присутній у водних розчинах кислот та деяких солей. Відповідно, чим вищий ступінь дисоціації кислоти і чим більша її концентрація, тим більше у розчині іонів

гідрогену і тим сильніша вона з хімічної точки зору. Сила основ також визначається ступенем їх дисоціації і концентрації іонів OH^- , які утворюються у розчині.

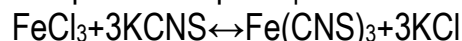
Завдання для самоаналізу та самоперевірки

1. Як зміниться швидкість реакції



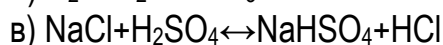
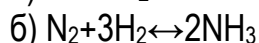
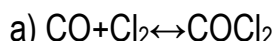
якщо $[\text{A}]$ збільшити, а $[\text{B}]$ зменшити вдвічі?

2. В якому напрямі зміститься рівновага реакції

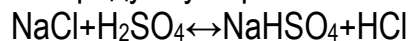


якщо концентрацію ферум(III) хлориду збільшити з 0,1 до 0,3 моль/л, а концентрацію калій хлориду – з 0,4 до 1,2 моль/л?

3. Написати математичний вираз швидкості наступних реакцій:



4. Вихідні концентрації натрій хлориду і сульфатної кислоти в реакції



становлять відповідно 1 і 2,5 моль/л. Після встановлення рівноваги концентрація гідроген хлориду стала 0,75 моль/л. Розрахувати константу рівноваги.

Рекомендована література

1. А.С. Сегеда. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 60-88.

2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 89-101.

Лекція 3. Рівноваги у розчинах слабких електролітів

Мета. Розкрити природу слабких електролітів та особливості хімічних реакцій за їх участю.

Професіна спрямованість. Вивчення понять, що можуть дати уявлення і бути корисними в майбутній професійній діяльності студентів хімічних спеціальностей

План:

1. Рівноваги у розчинах слабких електролітів.

а) Константа іонізації слабких кислот і основ. Її фізичний зміст..

б) Поняття про іонний добуток води. Водневий показник

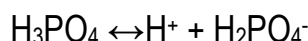
в) Розрахунки рН розчинів слабких кислот та основ.

г) Буферні розчини, їхні властивості та використання в якісному аналізі

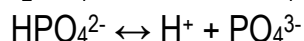
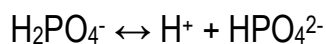
д) Приклади розв'язування задач

Рівноваги у розчинах слабких електролітів

Слабкі та середньої сили багатоосновні кислоти, багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Для кожного ступеня можна обрахувати ступінь дисоціації. Наприклад, молекула ортофосфатної кислоти у водному розчині відщеплює спочатку один катіон гідрогену:



Ступінь дисоціації її становить 26% в 0,1 М розчині. Другий і третій ступінь дисоціації кислоти відбуваються за тами рівняннями:

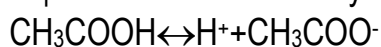


Ступінь дисоціації становить 0,11% і 0,001% для другої та для третьої стадії відповідно. Відповідно, переважає лише перша стадія дисоціації. Аніон H_2PO_4^- веде себе вже як слабка кислота, а іон HPO_4^{2-} - як дуже слабка кислота.

Константа іонізації слабких кислот і основ. Її фізичний зміст.

Процес іонізації (електролітичної дисоціації) є оборотним. Іони, що утворились під час розпаду молекул слабого електроліту, можуть знову взаємодіяти з утворенням молекул.

Наприклад, процес дисоціації ацетатної кислоти описується реакцією:



$$\text{Ступінь електролітичної дисоціації } \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{заг}}}$$

Використовуючи закон діючих мас, константа рівноваги матиме вираз:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [1]$$

K_c - концентраційна константа іонізації, залежить від температури, тиску і величини іонної сили розчину.

$$K_{\text{ум}} = \frac{C_A \cdot C_K}{C_P}$$

$K_{\text{ум}}$ – умовна константа іонізації, залежить від побічних процесів, концентрації речовин та ін.

Величина K - константа іонізації електроліту (або константа дисоціації). Вона характеризує здатність електроліту до розпаду на іони. Чим більше K , тим більше іонів у розчині, тобто тим сильніший електроліт.

Якщо розчин містить C моль/л ацетатної кислоти, а ступінь іонізації α то число іонізованих молекул кислоти буде $C \cdot \alpha$, а число неіонізованих - $(C_{\text{к-ти}} - C \cdot \alpha) = C(1 - \alpha)$. Підставимо у рівняння [1]:

$$K = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha} \quad [2]$$

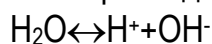
Рівняння [2] виражає закон розведення Оствальда. Він встановлює залежність між ступенем дисоціації, константою дисоціації та концентрацією слабого електроліту.

Якщо електроліт дуже слабкий, тоді α дуже мале значення і величина $(1 - \alpha)$ мало відрізняється від 1, тоді рівняння [2] набуває вигляду: $C \cdot \alpha^2 \approx K$, звідки $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$.

З рівняння видно, що ступінь іонізації α повинен зростати із розведенням розчину (тобто, із зменшенням концентрації).

Іонний добуток води. Водневий показник (рН) розчинів

Вода - слабкий електроліт, тому частково розпадається на іони:



Згідно закону діючих мас:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{або} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Внаслідок незначної дисоціації води, концентрація іонів H^+ і OH^- у воді мають значення 10^{-7} моль/л. Якщо вважати концентрацію $[\text{H}_2\text{O}]$ сталою величиною, тоді добуток $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ - також є сталою величиною і позначається $K_{\text{H}_2\text{O}}$: $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad - \quad \text{іонний добуток води}$$

Реакція середовища в розчині характеризується концентрацією водневих іонів H^+ (протонів). Але на практиці - це достатньо малі величини - 10^{-14} 10^{-2} , 10^{-1} моль/л. Зручніше користуватися величиною, яка називається *водневий показник (рН)* - це десятковий лог концентрації водневих іонів, взятий з оберненим знаком.

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

Наприклад: $[\text{H}^+] = 10^{-5}$, $\text{pH} = 5$.

В нейтральних розчинах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$

В кислих розчинах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$, $\text{pH} < 7$

В лужних розчинах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$, $\text{pH} > 7$

Якщо прологарифмувати рівняння, що описує величину іонного добутку води, змінюючи знаки, маємо

$$\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14$$

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

Величина pOH називається гідроксидний показник. Сума водневого і гідроксидного показників - величина стала і дорівнює 14. Використовуючи це правило можна розрахувати:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

Розрахунки рН розчинів слабких кислот

До слабких кислот, що незначно дисоціюють на іони, належать оцтова, борна, ціанідна, та інші.

З рівняння іонізації слабкої кислоти $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ видно, що іони H^+ і An^- утворюються в рівних кількостях. Отже, концентрації їх у водних розчинах однакові: $[\text{H}^+] = [\text{An}^-]$. Концентрація неіонізованої частини кислоти (HAn) дорівнює загальній концентрації кислоти мінус концентрація іонізованої частини, тобто

$$[\text{HAn}] = C_{\text{к}} - [\text{H}^+]$$

Підставимо виражені вище концентрації у формулу для константи дисоціації:

$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к}} - [\text{H}^+]}$$

Якщо ступінь іонізації кислоти дуже малий і величина $[H^+]$ складає менше 5% від величини C_K , то можна прийняти $[HA_n] = C_K$

Тоді рівняння константи іонізації буде мати вигляд

$$K_K = \frac{[H^+]^2}{C_K}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_K C_K}$$

Щоб від $[H^+]$ перейти до рН, прологарифмуємо це рівняння і змінимо знаки на зворотні:

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_K - \frac{1}{2} \lg C_K, \text{ або}$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_K - \frac{1}{2} \lg C_K}$$

Для багатоосновних кислот слід враховувати лише першу константу іонізації K_1 .
Формула показує, що рН залежить від константи іонізації слабкої кислоти, а також від концентрації розчину:

- збільшення концентрації в 10 разів зменшує рН на 0,5;
- зменшення концентрації в 10 разів збільшує рН на 0,5.

Розрахунки рН розчинів слабких основ

Аналогічно до рН слабкої кислоти і використовуючи константу іонізації слабкої основи маємо формулу

$$pOH = \frac{1}{2} pK_o - \frac{1}{2} \lg C_o$$

$$\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2} pK_o + \frac{1}{2} \lg C_o}$$

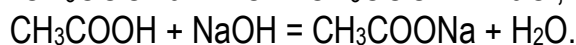
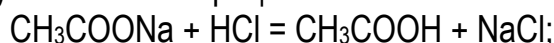
Буферні суміші

Буферні розчини - це розчини, що містять суміші слабкої кислоти (або основи) та її солі. Суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти утворюють *кислотний* буфер. Наприклад, суміш ацетатної кислоти CH_3COOH і солі натрій ацетату $NaCH_3COO$ утворюють кислотний ацетатний буферний розчин. ($pH \approx 5$) Суміш слабкої основи і солі цієї основи утворюють *основний* буфер. Так, суміш амоній гідроксиду NH_4OH і солі амоній хлориду NH_4Cl утворюють основний амонійний буферний розчин ($pH \approx 10$).

При додаванні до таких сумішей сильної кислоти або сильної основи, концентрація водневих іонів не змінюється. Така властивість розчинів називається буферною дією.

Сталість рН буферного розчину пояснюється тим, що іони H^+ і OH^- сильних кислот і основ зв'язуються певними компонентами суміші.

Наприклад, під час додавання до ацетатного буферного розчину додати сильної кислоти або основи відбуваються такі процеси:



Звідси видно, що при дії на буферний розчин сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти. У першому випадку концентрація її збільшується, а в другому - зменшується. Проте рН розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота взагалі мало дисоціює, а в присутності

одноіменних іонів її солі дисоціація відбувається значно меншою мірою. Аналогічно при розведенні буферної суміші рН розчину також залишається сталим.

Здатність буферного розчину підтримувати практично сталим рН не безмежна, межа її залежить від концентрації компонентів суміші. Якщо до 1 л 0,1 н амонійної суміші додати більше ніж 0,1 моль КОН або НСІ, то рН розко зміниться через те, що в буферній суміші не вистачить іонів H^+ або OH^- для зв'язування.

Отже, всяка буферна суміш зберігає сталість рН до моменту, коли додана певна кількість кислоти або лугу, тобто володіє певною *буферною ємністю*.

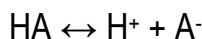
Буферною ємністю називають певну кількість (моль) сильної кислоти або лугу певної концентрації, яку можна додати до буферного розчину, щоб величина рН його змінилась не більше ніж на одиницю.

Максимальна буферна ємність спостерігається в розчинах, які містять рівні концентрації слабкої кислоти (або основи) і її солі.

Буферна ємність розчину тим більша, чим більша концентрація компонентів буферної суміші.

По мірі додавання до буферного розчину сильної кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується, буферна ємність зменшується.

Слабкі кислоти (слабкі основи), які є складовими частинами буферних сумішей, у водних розчинах частково дисоціюють на іони:



Згідно з цим рівнянням константа дисоціації кислоти матиме вигляд

$$K_k = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad [3]$$

У розчині буферної суміші, крім вільної слабкої кислоти, є ще її сіль, яка практично повністю дисоціює на іони. Аніони, які утворюються в результаті дисоціації солі, значно зменшують дисоціацію слабкої кислоти. Тому можна допустити, що в розчинах суміші слабкої кислоти і її солі концентрація аніонів практично дорівнюватиме концентрації солі: $[A^-] = C_c$. З другого боку, очевидно, справедливим буде також припущення, що концентрація недисоційованих молекул практично дорівнюватиме загальній концентрації кислоти: $[HA] = C_k$. Підставивши ці значення в рівняння [3], дістанемо:

$$K_k = \frac{[H^+] \cdot C_c}{C_k}, \text{ звідки } [H^+] = \frac{K_k \cdot C_k}{C_c}$$

Логарифмуючи цей вираз, дістанемо

$$\lg [H^+] = \lg K_k + \lg \frac{C_k}{C_c}, \text{ або}$$

$$pH = pK_k + \lg \frac{C_k}{C_c}$$

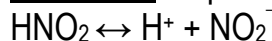
Цю формулу використовують для розрахунків рН *кислотних буферних розчинів*. Для *основних буферних розчинів* розрахунки рН проводять за формулою:

$$pH = 14 - pK_o + \lg \frac{C_o}{C_c}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахувати рН 0,03 М розчину нітритної кислоти ($y=1$), $pK=3,29$

Розв'язок. Нітритна кислота, як слабкий електроліт дисоціює за рівнянням:



Використаємо формулу $pH = \frac{1}{2} pK_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}}$

$$\begin{aligned} pH &= \frac{1}{2} \cdot 3,29 - \frac{1}{2} \lg 0,03 = 1,645 - \frac{1}{2} \lg 3 \cdot 10^{-2} = \\ &= 1,645 - (0,48 - 2) = 1,645 + 1,52 = 3,165 \end{aligned}$$

Приклад 2. Знайти рН 0,5 М розчину амоній гідроксиду ($y=1$), $pK=4,76$

Розв'язок. $\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Скористаємось формулою:

$$\begin{aligned} pH &= 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}} \\ pH &= 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,5 = \\ &= 14 - 2,38 + \frac{1}{2} (-0,3) = 11,47 \end{aligned}$$

Приклад 3. Обрахуйте рН розчину, що складається з 0,2 моль флуоридної кислоти та 0,4 моль калій флуориду. Об'єм розчину 1 л.

Розв'язок. Утворений при змішуванні розчин буде кислотним буфером, що складається з слабкої кислоти (HF) та її солі (KF). Обраховуємо рН кислотного буфера

за формулою: $pH = pK_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}$.

З таблиці беремо дані про константу іонізації кислоти:

$$\begin{aligned} pH &= 3,17 - \lg \frac{0,2}{0,4} = 3,17 - \lg 0,5 = \\ &= 3,17 - (0,7 - 1) = 3,47 \end{aligned}$$

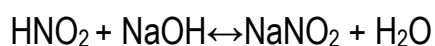
Приклад 4. Обрахуйте рН розчину, що складається з 0,4 М розчину амоній гідроксиду та 0,3 М розчину амоній хлориду.

Розв'язок. Розчин, що утворився при змішуванні буде основним буфером, тому обрахунки проводимо за формулою:

$$\begin{aligned} pH &= 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}} & pH &= 14 - 4,76 + \lg \frac{0,4}{0,3} = 14 - 4,76 + \lg 1,333 = \\ & & &= 9,24 + 0,124 = 9,364 \end{aligned}$$

Приклад 5. Обрахуйте рН розчину, що утворюється при змішуванні 200 мл 0,5 М розчину нітритної кислоти та 300 мл 0,01 М розчину натрій гідроксиду.

Розв'язок. Між речовинами відбувається взаємодія за рівнянням:



В результаті реакції утворюється сіль слабкої кислоти.

а) Якщо в реакції буде переважати кількість натрій гідроксиду, обрахунок рН необхідно проводити за формулою: $pH=14-pOH=14+lg a_{OH^-}$ [1].

б) Коли ж переважатиме кількість нітритної кислоти - буде утворюватись буферна суміш (оскільки в результаті реакції утворюється сіль цієї слабкої кислоти) і обрахунки

проводитимуться за формулою: $pH=pK_{к-ти}-lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$ [2]

1) Для встановлення того, яка речовина надана в надлишку обрахуємо їх кількості за формулою: $n = C \cdot V$.

$$n_{(NaOH)} = 0,01 \text{ моль/л} \cdot 0,3 \text{ л} = 0,003 \text{ моль}; n_{(HNO_2)} = 0,5 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,1 \text{ моль}$$

Оскільки в рівнянні реакції на 1 моль нітритної кислоти потрібен 1 моль натрій гідроксиду (за умовою у задачі співвідношення $NaOH:HNO_2=0,003:0,1$ або 3:100) можемо зробити висновок, що кількість HNO_2 дано в надлишку. Отже, в результаті взаємодії утворюється кислотний буферний розчин, рН якого розраховують за формулою [2]

$$pH = pK_{кислоти} - lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$$

2) Для обрахування концентрацій кислоти і солі необхідно врахувати, що частина кислоти (0,003 моль) витратиться на утворення солі. Відповідно, непрореагованої кислоти у розчині залишається $0,1 \text{ моль} - 0,003 \text{ моль} = 0,097 \text{ моль}$. В результаті реакції утвориться 0,003 моль солі (стільки прореагувало кислоти).

Об'єм утвореного розчину становить $0,2 \text{ л (кислоти)} + 0,3 \text{ л (лугу)} = 0,5 \text{ л}$.

$$C_{HNO_2} = \frac{n_{к-ти}}{V_{розчину}} = \frac{0,097 \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 0,194 \text{ моль/л}$$

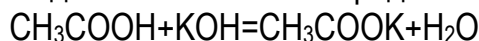
$$C_{KNO_2} = \frac{n_{соли}}{V_{розчину}} = \frac{0,003 \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 0,006 \text{ моль/л}$$

3) Розраховуємо рН кислотного буферного розчину

$$pH = 3,29 - lg \frac{0,194}{0,006} = 3,29 - lg 32,3 = 3,29 - lg 3,23 \cdot 10^1 = 3,29 - (0,509 + 1) = 3,29 - 1,509 = 1,781$$

Приклад 6. Обрахуйте рН розчину при змішуванні 30 мл 0,15 М розчину оцтової кислоти з 20 мл 0,28 М розчину калій гідроксиду.

Розв'язок. Розв'язання проведемо за планом попереднього прикладу.



$$1) n(CH_3COOH) = C \cdot V = 0,03 \text{ л} \cdot 0,15 \text{ моль/л} = 0,0045 \text{ моль}$$

$$n(KOH) = C \cdot V = 0,02 \text{ л} \cdot 0,28 \text{ моль/л} = 0,0056 \text{ моль}$$

В надлишку знаходиться калій гідроксид. Після реакції в розчині залишається $0,0056 - 0,0045 = 0,0011$ моль KOH , а солі CH_3COOK утворилось 0,0045 моль. Об'єм новоутвореного розчину $0,03 \text{ л} + 0,02 \text{ л} = 0,05 \text{ л}$.

Отже обрахування проводимо за формулою: $pH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lg a_{OH^-}$

2) Розраховуємо концентрації KOH і CH_3COOK в утвореному розчині

$$C_{K^+} = C_{OH^-} = C(KOH) = \frac{0,0011 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,022 \text{ моль / л}$$

$$C_{CH_3COO^-} = C_{H^+} = C(KCH_3COOH) = \frac{0,0045 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,09 \text{ моль / л}$$

3) Розраховуємо іонну силу розчину, в якому є KOH і сіль CH₃COOK

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{K^+} \cdot z^2_{K^+} + C_{OH^-} \cdot z^2_{OH^-} + C_{CH_3COO^-} \cdot z^2_{CH_3COO^-} + C_{K^+} \cdot z^2_{H^+} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(0,022 \cdot 1^2 + 0,022 \cdot 1^2 + 0,09 \cdot 1^2 + 0,09 \cdot 1^2 \right) = 0,112$$

4) Коефіцієнт активності знаходимо з таблиці $\gamma_{OH^-} = 0,76$

5) Розраховуємо активність гідроксид-іону $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} \cdot C_{OH^-} = 0,76 \cdot 0,022 = 0,017 M$

6) Розраховуємо pH розчину $pH = 14 + \lg a_{OH^-} = 14 + \lg 1,7 \cdot 10^{-2} = 14 + (0,230 - 2) = 12,23$

Приклад 7. Обрахуйте pH розчину, що утворюється при змішуванні 1 л 0,05 М амоній гідроксиду та 1 л 0,03 М розчину хлоридної кислоти.

Розв'язок. $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$ Отже, якщо в реакції надлишок амоній гідроксиду – утворюється розчин – основний буфер; надлишок хлоридної кислоти – pH обраховуємо за формулою $pH = -\lg a_{H^+}$

1) Розраховуємо кількості взятих гідроксиду і кислоти

$$n(NH_4OH) = C \cdot V = 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль} \quad n(HCl) = C \cdot V = 0,03 \cdot 1 = 0,03 \text{ моль}$$

В надлишку NH₄OH. Обрахуємо pH за формулою основного буферного розчину:

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{солі}}$$

2) В результаті реакції витрачається 0,03 моль HCl, 0,03 моль NH₄OH і відповідно утворюється 0,03 моль NH₄Cl. Після реакції залишається 0,05 - 0,03 = 0,02 моль NH₄OH.

3). Розраховуємо концентрації амоній гідроксиду і амоній хлориду у новому розчині.

Об'єм новоутвореного розчину 1 л + 1 л = 2 л

$$C_{NH_4OH} = \frac{n(NH_4OH)}{V_{розчину}} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль / л} \quad C_{NH_4Cl} = \frac{n(NH_4Cl)}{V_{розчину}} = \frac{0,03}{2} = 0,015 \text{ моль / л}$$

$$4) pH = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,01}{0,015} = 9,24 + \lg 0,67 = 9,24 + (0,826 - 1) = 9,066$$

Приклад 8. Обрахуйте pH розчину, що утворився при змішуванні 450 мл 0,01 М розчину амоній гідроксиду та 300 мл 0,05 М розчину бромідної кислоти.

Розв'язок. $NH_4OH + HBr \rightarrow NH_4Br + H_2O$

1) Розраховуємо кількості взятих речовин

$$n(NH_4OH) = C \cdot V = 0,01 \cdot 0,45 = 0,0045 \text{ моль}$$

$$n(HBr) = C \cdot V = 0,05 \cdot 0,3 = 0,015 \text{ моль}$$

В надлишку знаходиться бромідна кислота - сильний електроліт, тому pH обраховуємо за формулою: $pH = -\lg a_{H^+}$

$$2) C(HBr) = \frac{0,015 - 0,0045}{0,75} = 0,014 \text{ моль / л}$$

$$3) I = \frac{1}{2} (0,014 \cdot 1^2 + 0,014 \cdot 1^2 + 0,006 \cdot 1^2 + 0,006 \cdot 1^2) = 0,02$$

$$4) u_{H^+} = 0,87 \text{ (з таблиці)} ; a_{H^+} = 0,87 \cdot 0,014 = 0,012$$

$$5) pH = -\lg 0,012 = -\lg 1,2 \cdot 10^{-2} = -(0,079 - 1) = 1,921$$

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Закон діючих мас та його математичний запис
2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
3. Характеристика сили слабких електролітів. Константа іонізації кислот і основ.
4. Іонний добуток води, водневий показник.
5. Методика розрахунків рН і рОН розчинів слабких кислот і основ.
6. Класифікація буферних розчинів, рН буферних розчинів.
7. Залежність буферної ємності від різних факторів.
8. Обчислити ступінь дисоціації ацетатної кислоти у розчині з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л.
9. Розрахувати рН у водному розчині сульфатної кислоти з молярною концентрацією 0,025 моль/л.
10. Знайти рН і рОН буферної суміші, що одержали змішуванням 0,55 моль NH_4OH і 0,11 моль NH_4Cl у 1 л розчину.

Рекомендована література

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 46-72, 143-158
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 10-43
3. Ю.К. Онищенко, Т.О. Онищенко, О.Ю.Кичирук, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир:ЖДУ ім..І.Франка. – 2014. С. 35-38.

Лекція 4. Рівноваги у розчинах сильних електролітів

Мета. Розкрити суть закону діючих мас і його використання в аналітичній хімії для розчинів сильних електролітів.

Професіональна спрямованість. Вивчення питань, які розширюють коло уявлень і знань, що можна застосовувати у майбутній професійній діяльності.

План:

- 1) Поняття про активність. Коефіцієнт активності
- 2) Іонна сила розчину. Рівняння Дебая-Хюккеля
- 3) Розрахунки рН розчинів сильних кислот та основ
- 4) Приклади розв'язування задач

Активність. Коефіцієнт активності

Закон діючих мас діє лише для ідеальних систем (в газах і розведених розчинах). Процеси дисоціації в розчинах сильних електролітів не підкоряються закону діючих мас. Отже, на відміну від слабких електролітів сильні електроліти констант дисоціації (іонізації) не мають!

Сильні електроліти повністю дисоційовані на іони, в їхніх розчинах немає недисоційованих молекул. Це більш концентровані розчини, в яких діють електростатичні сили між різнойменно зарядженими іонами. Рух іонів в таких розчинах уповільнений. Щоб оцінити здатність іонів до хімічної взаємодії в розчинах сильних електролітів користуються поняттям активності, a .

Активністю (a) іона називають ефективну або умовну його концентрацію, відповідно до якої він діє під час хімічних реакцій.

Здатність іонів до взаємодії в концентрованих розчинах зумовлена не концентрацією, а активною концентрацією (активність).

За величиною активність завжди менша за концентрацію. Зв'язок між дійсною концентрацією іона і активністю: $a = \gamma \cdot c$, де γ - коефіцієнт активності $\gamma = \frac{a}{c}$, який відображає відхилення реальної системи від ідеальної.

Фізичний зміст коефіцієнта активності – він характеризує вплив електростатичних сил іон, на здатність його до хімічної взаємодії. Якщо $\gamma=1$, це означає, що іон діє у розчині у відповідності із своєю дійсною концентрацією. В цьому випадку $a=c$, ця рівність справедлива для недисоційованих молекул, які існують у розведених розчинах, тобто в розчинах слабких електролітів.

В розчинах сильних електролітів $\gamma < 1$, це означає, що рух іона в розчині уповільнений, тоді $a < c$.

Іонна сила розчину. Рівняння Дебая-Хюккеля

На кожний іон у розчині діють електростатичні сили притягання і відштовхування з боку інших іонів. Внаслідок цього концентрація іонів однакового заряду поблизу окремого іона зменшується, тоді як концентрація іонів протилежного знаку збільшується. Отже, біля іона створюється іонна атмосфера, яка впливає на поведінку іона. Характеристикою електростатичного поля в розчині є *іонна сила* (I). Вона залежить від молярної концентрації іонів (C_i) та їх зарядів (Z_i)

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2$$

де C_1, C_2, C_n -концентрації різних іонів, Z_1, Z_2, Z_n -заряди цих іонів.

Таким чином, іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутку концентрацій іонів (в моль/л) на квадрати їхніх зарядів.

Іонна сила визначає величину коефіцієнта активності іона. Виміряти експериментально величину коефіцієнта активності (γ) індивідуального іона досить важко. Як правило, користуються середнім коефіцієнтом активності.

Зв'язок між I і γ досить складний і для розведених розчинів (0,01-0,05 М) виражається формулами Дебая та Хюккеля:

$$\begin{aligned} -\lg \gamma &= 0,5 \cdot Z^2 \sqrt{I} && \text{при } I \leq 0,01 \text{ М} \\ -\lg \gamma &= 0,5 \cdot Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) && \text{при } 0,01 \text{ М} \leq I < 0,1 \text{ М} \end{aligned}$$

На практиці при оцінці коефіцієнтів активності використовують постулати, які спрощують розрахунки:

1. Коефіцієнти активності іонів однакових зарядів не залежно від знака й розмірів наближено рівні.
2. Розчини, які містять нейтральні молекули, можна вважати ідеальними ($I=0$, $\gamma=1$).
3. Розведені розчини електролітів наближаються до ідеальних ($I \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$)
4. Коефіцієнти активності зв'язують концентрацію іона та його активність: $a = \gamma \cdot C$.

Розрахунки рН розчинів сильних кислот

Сильні кислоти дисоціюють у водних розчинах повністю $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$. Відповідно, для сильних кислот $[H^+] = C_k$, тому

$$\boxed{pH = -\lg[H^+] = -\lg C_k}$$

Так, для 0,01 М розчину хлоридної кислоти знаходимо

$$pH = -\lg 10^{-2} = 2$$

Для 0,03 М розчину цієї ж кислоти

$$pH = -\lg 3 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 3 = 1,5,$$

а для 1М розчину $pH = 0$.

Розрахунки рН розчинів сильних основ (лугів)

Аналогічно сильним кислотам, луги у водних розчинах дисоціюють повністю: $MeOH \leftrightarrow Me^+ + OH^-$. Отже, для сильних основ $[OH^-] = C_o$, і враховуючи те, що

$$pH + pOH = 14, \text{ маємо}$$

$$pH = 14 - pOH \text{ або } -\lg[H^+] = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg C_o$$

$$\boxed{pH = 14 + \lg C_o = 14 - pOH}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обрахувати іонну силу 0,05 М розчину натрій фосфату.

Розв'язок. Дана сіль - сильний електроліт, тому вона повністю дисоціює в розчині з утворенням таких іонів: $Na_3PO_4 \leftrightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$.

З рівняння реакції видно, що з однієї молекули солі утворюється три катіони натрію та один фосфат-аніон. Відповідно, концентрація натрій-катіону буде втричі більшою за концентрацію натрій фосфату, концентрація фосфат-аніону буде такою як концентрація солі.

$$C_{Na^+} = 3 \cdot C_{Na_3PO_4} = 3 \cdot 0,05 \text{ моль / л} = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$C_{PO_4^{3-}} = C_{Na_3PO_4} = 0,05 \text{ моль / л}$$

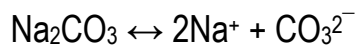
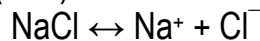
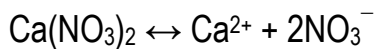
Іонна сила розчину обраховується за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_{Na^+} \cdot Z^2_{Na^+} + C_{PO_4^{3-}} \cdot Z^2_{PO_4^{3-}}) =$$

$$\frac{1}{2} \cdot (0,15 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 3^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,15 + 0,45) = 0,3$$

Приклад 2. Обрахувати іонну силу розчину, що утвориться при змішуванні 300 мл 0,2 М розчину кальцій нітрату, 200 мл 0,5 М розчину натрій хлориду та 400 мл 0,3 М розчину натрій карбонату.

Розв'язок. В результаті змішування даних речовин в розчині утворюються іони в кількості, відповідній до рівнянь:



Перебуваючи одночасно в розчині, кальцій-катіон та карбонат-аніон утворюють малорозчинну сполуку кальцій карбонат, що складається з 1 кальцій – катіону та 1 карбонат – аніону, отже, якщо концентрації даних іонів будуть однакові – вони повністю зв'яжуться в осад.

Обрахунок концентрацій іонів новоутвореного розчину проводимо за формулою:

$$C = \frac{n}{V}$$

Об'єм новоутвореного розчину розраховують як сума всіх змішаних об'ємів розчинів:
 $V_{\text{новоутвореного розч.}} = 0,3 \text{ л} + 0,2 \text{ л} + 0,4 \text{ л} = 0,9 \text{ л}.$

Розраховуємо кількість кожної з речовин, що змішують. $n = C \cdot V.$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 \text{ моль}$$

$$n(\text{NaCl}) = 0,2 \cdot 0,5 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,4 \cdot 0,3 = 0,12 \text{ моль}$$

Кількість розчиненої речовини буде однаковою, як у вихідному розчині, так і в новоутвореному розчині. Тому:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,06}{0,9} = 0,067 \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{NO}_3^-} = 2 \cdot C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 2 \cdot \frac{0,06}{0,9} = 0,133 \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{NaCl}} = \frac{0,1}{0,9} = 0,111 \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{Na}^+} = 2 \cdot C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot \frac{0,12}{0,9} = 0,267 \text{ моль / л}$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,12}{0,9} = 0,133 \text{ моль / л}$$

Отже, концентрація кальцій-катіону становить 0,067 моль/л, а концентрація карбонат-аніону становить 0,133 моль/л. Тому, після змішування в розчині відбудеться реакція між цими іонами з утворенням осаду: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$

Після цього у розчині залишиться 0,066 моль карбонат-аніону, а кальцій-катіонів у розчині не залишиться.

Обрахуємо іонну силу:

$$I = \frac{1}{2} (C_{NO_3^-} \cdot Z^2_{NO_3^-} + C_{Na^+} \cdot Z^2_{Na^+} + C_{Na^+} \cdot Z^2_{Na^+} + C_{Cl^-} \cdot Z^2_{Cl^-} + C_{CO_3^{2-}} \cdot Z^2_{CO_3^{2-}}) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot (0,133 \cdot 1^2 + 0,111 \cdot 1^2 + 0,267 \cdot 1^2 + 0,111 \cdot 1^2 + 0,066 \cdot 2^2) =$$

$$\frac{1}{2} \cdot (0,133 + 0,111 + 0,267 + 0,111 + 0,264) = 0,443$$

Приклад 3. Розрахувати рН розчину 0,01 М розчину хлоридної кислоти ($y \neq 1$)

Розв'язок. У розчині сильного електроліту знаходяться іони: $HCl = H^+ + Cl^-$

Концентрації яких однакові і дорівнюють концентрації кислоти у розчині. Для знаходження рН розчину сильної кислоти спочатку обраховуємо іонну силу розчину

$$I = \frac{1}{2} (C_{H^+} \cdot Z^2_{H^+} + C_{Cl^-} \cdot Z^2_{Cl^-}) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

Використавши таблицю, знаходимо значення коефіцієнта активності (y) для гідроген-катиону. Якщо іонна сила становить 0,01, то $y(H^+) = 0,91$

Відповідно, активність протону буде становити

$$a_{(H^+)} = y_{(H^+)} \cdot C_{(H^+)} = 0,91 \cdot 0,01 = 0,0091 \text{ моль / л}$$

Знаючи активність протону, можна обрахувати рН даного розчину.

$$pH = -\lg a_{(H^+)} = -\lg 0,0091 = -\lg 9,1 \cdot 10^{-3} = -(\lg 9,1 + \lg 10^{-3}) = -(0,96-3) = 2,04$$

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Фізичний зміст коефіцієнта активності та його значення
2. Залежність коефіцієнта активності від іонної сили і величини заряду іона. Суть закону Дебая-Хюккеля
3. Іонна сила розчину, її залежність від різних факторів
4. рН розчинів сильних кислот і основ.

Рекомендована література:

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 46-72, 143-158
2. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 148-205
3. Ю.К. Онищенко, Т.О. Онищенко, О.Ю.Кичкирук, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир:ЖДУ ім..І.Франка. – 2014. С. 35-38.

Тема 3. Рівноваги в гетерогенних системах

Лекція 5. Закон діючих мас для гетерогенних систем

Мета. Розкрити основні положення теорії утворення і розчинення осадів, ввести поняття добутку розчинності малорозчинних сполук (ДР), показати роль реакцій осадження в якісному аналізі.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані студентами хімічних спеціальностей у їхній майбутній професійній діяльності.

План:

1. Рівноваги у гетерогенних системах. Насичені розчини.
2. Поняття про добуток розчинності. Правило добутку розчинності. Добуток активності.
3. Поняття про розчинність осадів. Розрахунок розчинності речовини за добутком розчинності і навпаки.
4. Вплив електролітів на розчинність осадів. Поняття про солевий ефект
5. Умови утворення осадів. Фактори, що впливають на повноту осадження.
6. Дробне осадження
7. Теорія розчинення осадів важкорозчинних електролітів
8. Приклади розв'язування задач.

Рівноваги у гетерогенних системах

Гетерогенними називаються неоднорідні системи, які складаються з насиченого розчину що стикається з осадом. Розчин і осад - дві фази гетерогенної системи, які розділені поверхнею розподілу. В аналізі з гетерогенними системами мають справу під час осадження і відділення іонів, промивання і розчинення осадів, фільтрування.

Закон діючих мас застосовують для насичених розчинів малорозчинних сполук.

Розглянемо малорозчинну сполуку $BaSO_4$, кристалічна ґратка якої складається з іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} . У водному розчині така сполука являє собою гетерогенну систему, яка складається з осаду барій сульфату і розчину, що містить Ba^{2+} -іони і SO_4^{2-} -іони. В такій гетерогенній системі відбувається два процеси: розчинення солі барій сульфату, що супроводжується переходом Ba^{2+} і SO_4^{2-} -іонів у розчин, і осадження цих іонів на поверхні осаду.



Ці процеси йдуть у зворотних напрямках. Швидкість першої реакції залежить від кількості іонів, що йдуть з поверхні у розчин, являє собою сталу величину, позначимо V_1 . Швидкість осадження залежить від числа зіткнень Ba^{2+} і SO_4^{2-} -іонів і їх концентрації. Позначимо $V_2 = k_2[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$. З часом настає динамічна рівновага, коли $V_1 = V_2$. В такий момент утворюється насичений розчин, який знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою осаду. В насиченому розчині $V_1 = V_2 = k_1 = k_2[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$.

$$\frac{k_1}{k_2} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = DP_{BaSO_4}$$

Поняття про добуток розчинності і добуток активності.

Добуток розчинності характеризує властивість малорозчинної сполуки розчинятись.

На практиці добутком розчинності користуються в тому випадку коли розчинність сполуки у воді не перевищує 0,01 моль/л.

Правило добутку розчинності - як би не змінювались концентрації окремих іонів в насиченому розчині малорозчинного електроліту, добуток їх залишається сталою величиною (при сталій температурі). В загальному вигляді для сполуки типу K_nA_m

$$DP_{K_nA_m} = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

Для сполуки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

Правило добутку розчинності дозволяє краще пояснити поняття про ненасичені, насичені і перенасичені розчини і процеси в них.

В момент, коли добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту досягає значення його добутку розчинності при сталій температурі розчин *називається насиченим*.

Для сполуки барій сульфату: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = DP_{\text{BaSO}_4}$

У *ненасиченому розчині* концентрація речовини менша ніж у насиченому, тому іонний добуток менший за добуток розчинності: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < DP_{\text{BaSO}_4}$

У *пересиченому розчині* процес осадження переважає над процесом розчинення в результаті того, що добуток концентрацій іонів перебільшує добуток розчинності сполуки:

$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > DP_{\text{BaSO}_4}$

Якщо розчинність сполуки у воді перевищує 0,01 моль/л на практиці потрібно враховувати міжіонні взаємодії у розчині і використовувати добуток активностей іонів (ДА) у такому розчині.

Через те, що в розчинах більш розчинних електролітів, ДР яких становить більше величини 10^{-5} , існують міжіонні сили, для більш точних обрахунків використовують *активності* іонів (а). Тоді використовують добуток активностей, який для сполуки типу K_nA_m можна розрахувати за формулою

$$ДА = a_{K^{+m}}^n \cdot a_{A^{-n}}^m$$

Враховуючи те, що $a = \gamma \cdot C$, тоді

$$ДР_{K_nA_m} = a_{K^{+m}}^n \cdot a_{A^{-n}}^m = [K^{+m}]^n \cdot [A^{-n}]^m \cdot \gamma_{K^{+m}}^n \cdot \gamma_{A^{-n}}^m$$

В *насичених розчинах малорозчинних електролітів* ДА іонів при сталій температурі є величиною сталою.

Приклади розв'язування задач № 1-3.

Зв'язок ДР і ДА:

$$ДР = \frac{ДА_{K_nA_m}}{\gamma_{K^{+m}}^n \cdot \gamma_{A^{-n}}^m}$$

Для сполук типу KA (наприклад, BaSO_4 , AgCl) зв'язок ДР і ДА матиме вигляд

$$ДР = \frac{ДА_{KA}}{\gamma^2}$$

Поняття про розчинність осадів

Розчинність малорозчинних сполук є важливою умовою процесу осадження. Величина розчинності (S_m) виражається в моль/л. При однакових умовах осадження іонів осадження буде повнішим, чим менш розчинна сполука, у вигляді якої осаджується той чи інший іон. Наприклад, Ba^{2+} -іон можна осаджувати у вигляді декількох сполук з відповідними значеннями добутків розчинності: $DP_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $DP_{\text{BaCrO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}$, $DP_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}$, $DP_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}$

Отже, для осадження цього іону краще використовувати сульфат-іони, тому що барій сульфат є найменш розчинною сполукою.

Зв'язок розчинності і добутку розчинності

Для сполуки типу A_xB_y добуток розчинності має вираз

$DP_{AxBy} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$. Позначивши розчинність як S_m запишемо формулу, що пов'язує DP з S_m :

$$S_m = \sqrt[x+y]{\frac{DP_{AxBy}}{x^x \cdot y^y}}, \text{ де } x \text{ і } y - \text{числові індекси в формулі сполуки}$$

Приклади розв'язування задач № 4-6.

Вплив електролітів на розчинність осадів

Перехід від ненасичених розчинів до насичених і перенасичених відбувається під час додавання до розчину малорозчинної сполуки будь-якого електроліту з однойменним іоном. Якщо до ненасиченого розчину барій сульфату додати сульфатної кислоти або розчинного сульфату (з однойменним сульфат-іоном), то іонний добуток спочатку досягне значення добутку розчинності, а потім його перевищить. І тоді з перенасиченого розчину барій сульфату випаде осад.

Розчинність малорозчинних сполук зменшується під час додавання до їх розчинів сильних електролітів з однойменним іоном.

Якщо до розчину барій сульфату додати калій нітрату або натрій нітрату розчинність малорозчинної сполуки зростає. Це відбувається через збільшення загальної концентрації іонів у розчині, отже і збільшення сил міжіонної взаємодії. Іони малорозчинної сполуки (Ba^{2+} і SO_4^{2-} -іони), обмежені в русі силами міжіонної взаємодії протилежно заряджених іонів, рідше будуть стикатися з поверхнею осаду $BaSO_4$ і процес розчинення буде переважати над процесом осадження.

Розчинність малорозчинних сполук збільшується під час додавання до їх розчинів електролітів, що не містять однойменного іону. Таке явище називається *сольвним ефектом*.

Умови утворення осадів

1. В першу чергу осадження залежить від *концентрації іонів* у розчині. Припустимо, змішують розчин кальцій хлориду $CaCl_2$ і розчин натрій сульфату Na_2SO_4 .

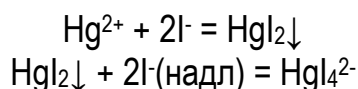
Осад малорозчинного електроліту утворюється лише тоді, коли добуток концентрацій його іонів перевищить величину його добутку розчинності (при сталій температурі). Осад кальцій сульфату $CaSO_4$ випадатиме лише в тому випадку, коли розчин стане перенасиченим відносно кальцій сульфату, тобто $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > DP_{CaSO_4}$. Розрахунки показують, що з 0,1 М розчинів солей кальцій хлориду і натрій сульфату осадження не відбувається, а з 1 М розчинів випадає білий кристалічний осад кальцій сульфату. Осадження прискорюється, якщо потерти по стінках пробірки скляною паличкою або струшувати. Осадження буде відбуватися до того часу, доки іонний добуток поступово зменшуватиметься, і з часом стане дорівнювати добутку розчинності. Тоді в розчині встановиться рівновага, розчин стане насиченим і осадження припиниться.

2. Важливо, щоб під час осадження в розчині не залишалось іонів, які осаджуються. Тому *повнота осадження* має важливе значення в аналізі. Осадження, очевидно,

буде повним, якщо осаджувача до розчину додано в достатній кількості, не менше ніж необхідно за рівнянням реакції. Такої кількості осаджувача буде достатньо, якщо іон осаджується у вигляді малорозчинної сполуки. Але якщо значення добутку розчинності величина немала, тобто, якщо іон осаджується у вигляді сполуки, що достатньо розчинна у воді, то така кількість осаджувача не дає повного осадження. Тому необхідно додавати надлишок осаджувача. Це твердження впливає з виразу для ДР. Наприклад, під час осадження кальцію у вигляді кальцій сульфату з $DP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$ збільшення концентрації іонів-осаджувача (SO_4^{2-} -іонів) приведе до зменшення концентрації Ca^{2+} -іонів у розчині.

Осадження вважається повним, коли концентрація іонів в розчині знижується до 10^{-5} - 10^{-6} моль/л. Для повного осадження достатньо додавати осаджувача у 1,5 рази більше, ніж розраховано за рівнянням реакції.

3. Комплексоутворення сприяє розчиненню осадів, якщо додавати великий надлишок осаджувача. Малорозчинна сполука меркурій іодид розчиняється при дії надлишку іодид-іонів (осаджувача KI) в результаті утворення розчинної комплексної сполуки:



4. Вплив рН розчинів. Наприклад, осаджуючи Pb^{2+} -іони дією H_2SO_4 , осад $PbSO_4$ може поступово розчинятися при дії надлишку осаджувача (зменшення рН розчину) в результаті утворення розчинної сполуки плюмбум гідрогенсульфату: $PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$

Осадження малорозчинних гідроксидів збільшується із збільшенням концентрації гідроксид-іонів. Отже чим більше значення рН розчину, тим більш повним буде осадження гідроксидів.

Щоб зменшити розчинність малорозчинних кислот або їх солей необхідно понизити концентрацію іонів кислотних залишків у розчині. Цього можна досягти збільшенням концентрації H^+ -іонів, які будуть взаємодіяти з іонами кислоти. Отже, зменшенням рН розчину досягають більш повного осадження малорозчинних кислот і їх солей.

Солі сильних кислот осаджуються незалежно від значення рН розчину.

Умови осадження аморфних і кристалічних осадів

Утворення осаду - складний процес і структура осаду залежить від ряду умов. Більшість осадів утворюється у кристалічному стані, при чому окремі частинки формуються по етапах: 1) утворення зародків, які є центрами кристалізації (первинні кристали), 2) виростання первинних кристалів у агрегати, 3) сполучення агрегатів в більші частинки і випадіння в осад.

Первинні кристали утворюються в результаті зустрічі великої кількості реагуючих іонів.

Під час швидкого додавання розчину осаджувача утворюються аморфні осадки. Одночасно утворюється багато центрів кристалізації і дрібних агрегатів кристалів. Це характерно для важкорозчинних сполук гідроксидів, сульфідів металів. "Аморфний" означає, що осад складається з великої кількості слабо зв'язаних між собою дрібних часточок з великою загальною поверхнею. На цій поверхні можуть осаджуватися (адсорбуватися) сторонні речовини. Під час промивання такі осадки можуть

утворювати колоїдні розчини, повільно фільтруються, забиваючи пори паперових фільтрів.

Кристалічні осад утворюються під час повільного додавання реагента до розчину осаджуваного іону. Спочатку утворюється пересичений розчин, і центри кристалізації утворюються не одразу, які потім виростають у великі кристали. Такі осад утворюють речовини, які краще розчинні у воді. Кристалічні осад мають меншу загальну поверхню, тому менше адсорбують сторонні іони. Вони гарно відфільтровуються і промиваються. Щоб збільшити розміри кристалічних осадів, тобто уповільнити процес пересиченості розчину, осадження треба проводити з розведених, гарячих та кислих розчинів, повільно додаючи розчин осаджувача.

Приклади розв'язування задач № 7-11.

Дробне осадження

Розглядають випадок, коли один реактив утворює малорозчинну сполуку не з одним, а з двома або кількома іонами. Якщо додавати одразу надлишок реактиву утворюється суміш осадів, якщо додавати краплинами - осад утворюється послідовно, в порядку що залежить від добутку розчинності.

Використовуючи правило добутку розчинності, легко зрозуміти як відбувається осадження.

Припустимо, в розчині одночасно існують катіони Ca^{2+} і Ba^{2+} з однаковою концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Додаючи поступово осаджувач амоній оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можливе протікання двох реакцій



Яка з цих солей буде випадати в осад першою? Очевидно, першою буде випадати в осад та сполука, для якої буде раніше досягнута (або перевищена) величина добутку розчинності. Значення добутків розчинності для цих солей $\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9}$, $\text{ДР}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-7}$

Розрахуємо концентрацію $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -іонів, яка необхідна для осадження Ca^{2+} і Ba^{2+} , використовуючи ці рівності.

Позначимо концентрацію $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -іонів, необхідну для осадження Ca^{2+} як $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$, а необхідну для осадження Ba^{2+} як $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4}$.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = \frac{\text{ДР}_{\text{BaC}_2\text{O}_4}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Для початку осадження кальцій оксалату потрібна концентрація оксалат-іону $2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а для осадження барій оксалату - більша концентрація оксалат-іону - $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отже, першим з суміші буде осаджуватись кальцій оксалат, для якого добуток розчинності досягатиметься раніше, ніж для барій оксалату.

Таким чином, осадження іонів з суміші відбувається в тій послідовності, в якій досягаються добутки розчинностей малорозчинних електролітів, що утворюються під дією того чи іншого реактиву. Таке послідовне осадження називається дробним або фракційним.

Приклад. Який з наведених катіонів при дії Na_2CO_3 осадиться першим: Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} ?

Розв'язок: Першим осадиться катіон, який із зазначеним аніоном утворює сполуку, що має найменшу величину DP .

$$DP(\text{CaCO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

$$DP(\text{PbCO}_3) = 3,3 \cdot 10^{-14}$$

$$DP(\text{BaCO}_3) = 8,1 \cdot 10^{-9}$$

$$DP(\text{ZnCO}_3) = 1,45 \cdot 10^{-11}$$

Найменше значення добутку розчинності у PbCO_3 , тому саме цей осад і буде випадати першим.

Теорія розчинення осадів

Щоб розчинити осад малорозчинної сполуки необхідно до насиченого розчину над осадом додати такий електроліт, який би з іонами малорозчинного електроліту утворив молекули води або малородисоційованого електроліту (слабка кислота або основа, комплексна сполука, газоподібна сполука).

Припустимо, необхідно розчинити осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, добуток розчинності якого дорівнює $6 \cdot 10^{-10}$. Якщо до розчину додавати небагато будь-якої кислоти, то гідроген-іони зв'язують присутні у розчині гідроксид-іони в малодисоційовані молекули води і в результаті добуток $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]$ стає меншим $DP_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$. Розчин стає ненасиченим відносно магній гідроксиду і осад розчиняється. Отже, щоб розчинити будь-який осад, потрібно зв'язувати один з іонів, що віддає у розчин осад дією таким іоном, який утворює з ним малодисоційовану сполуку або газоподібну речовину. Аналогічно і інші малорозчинні гідроксиди розчиняються в кислотах: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Малорозчинні у воді кислоти можна, очевидно, розчиняти, зв'язуючи протони, що віддають у розчин ці кислоти дією будь-яким лугом: $\text{H}_2\text{WO}_4 \downarrow + 2\text{OH}^- = \text{WO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Малорозчинні солі слабких кислот розчиняються в кислотах внаслідок того, що H^+ -іони кислоти зв'язують аніони солі в неіонізовані молекули слабкої кислоти, наприклад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{K}^+$. Такі солі розчиняються також і в лугах. Це пояснюється тим, що іони $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$, які віддає осад у розчин, частково іонізують: $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$. Введення OH^- -іонів викликає зв'язування H^+ -іонів, внаслідок цього рівновага іонізації зміщується вправо і концентрація гідрогентартрат-іону зменшується. Отже, концентрація K^+ зростає і осад при достатній кількості луку розчиняється $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow + \text{OH}^- = \text{K}^+ + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Малорозчинні солі сильних кислот, наприклад BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl , AgI та інші, в кислотах не розчиняються через те, що не можуть утворювати малоіонізованих сполук.

Приклад. В розчині якої сполуки найкраще розчинятиметься $\text{Pb}(\text{OH})_2$: HCl , KNO_3 , NH_3 , H_2O .

Розв'язок: Оскільки, осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$ є основою, звичайно, що найкраще він розчинятиметься в розчині сильної кислоти. Отже, в розчині хлоридної кислоти (HCl).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Обрахувати добуток розчинності AgI, якщо в 500 мл води розчиняється 0,00000144 г цієї солі.

Розв'язок: Для обчислення добутку розчинності AgI потрібно знати молярну концентрацію іонів, що утворюють осад в насиченому розчині.

У розчині ця сполука частково дисоціює згідно рівняння $\text{AgI} = \text{Ag}^+ + \text{I}^-$

1) Розраховуємо кількість аргентум йодиду у насиченому розчині $M_{(\text{AgI})} = 235 \text{ г/моль}$

$$n(\text{AgI}) = \frac{m}{M} = \frac{0,00000144 \text{ г}}{235 \text{ г/моль}} = \frac{1,44 \cdot 10^{-6} \text{ г}}{235 \text{ г/моль}} = 0,0061 \cdot 10^{-6} \text{ моль} = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$$

2) Знаходимо молярну концентрацію насиченого розчину AgI $C = \frac{n}{V} = \frac{6,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} =$

$$1,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

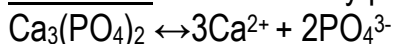
Концентрація іонів у насиченому розчині $[\text{Ag}^+] \text{ і } [\text{I}^-] = [\text{AgI}] = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$

3) Розраховуємо добуток розчинності аргентум йодиду

$$D_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 1,2 \cdot 10^{-11} \cdot 1,2 \cdot 10^{-11} = 1,44 \cdot 10^{-22}$$

Приклад 2. В 1 л води розчиняється 0,001215 г кальцій фосфату. Розрахуйте $D_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$

Розв'язок. В насиченому розчині встановиться іонна рівновага:



1) Розрахуємо молярну концентрацію солі в насиченому розчині:

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,001215 \text{ г}}{310 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$D_{\text{P}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

2) Концентрація кальцій-катиону буде вдвічі, а фосфат-аніону втричі більшою за концентрацію кальцій фосфату:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot 3,92 \cdot 10^{-6} = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2 \cdot 3,92 \cdot 10^{-6} = 7,84 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

3) Розраховуємо добуток розчинності сполуки

$$D_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = (1,18 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (7,84 \cdot 10^{-6})^2 = 100,98 \cdot 10^{-27} = 1,01 \cdot 10^{-25}$$

Приклад 3. Розчинність кальцій сульфату при 20°C становить 2 г/л. Розрахувати D_{CaSO_4} цієї сполуки.

Розв'язок. Розраховуємо концентрацію у насиченому розчині такої сполуки.

$$C_{\text{CaSO}_4} = \frac{2 \text{ г}}{136 \text{ г/моль}} = 0,015 \text{ моль/л} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Дана сіль достатньо розчинна, у розчині такої сполуки існують міжіонні взаємодії, і тому необхідно враховувати іонну силу розчину.

Згідно рівняння дисоціації кальцій сульфату $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ концентрації іонів у насиченому розчині цієї сполуки однакові і дорівнюють концентрації солі $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Розраховуємо іонну силу розчину

$$I = \frac{1}{2} (1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2) = 0,06$$

З таблиці знаходимо значення коефіцієнтів активностей двозарядних іонів у розчині з $I=0,06$.

$$y_{Ca^{2+}} = y_{SO_4^{2-}} = 0,42$$

Розраховуємо

$$DP = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot y_{Ca^{2+}} \cdot y_{SO_4^{2-}} = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (0,42)^2 = 4 \cdot 10^{-5}$$

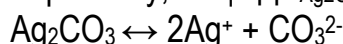
Приклад 4. Знайти розчинність радій сульфату (S_m), якщо $DP_{RaSO_4} = 4,27 \cdot 10^{-11}$, $y=1$.

Розв'язок. Дисоціація радій сульфату відбувається за таким рівнянням:



$$\text{Отже, } S_m = \sqrt[1+1]{\frac{4,27 \cdot 10^{-11}}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt{42,7 \cdot 10^{-12}} = 6,53 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

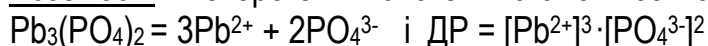
Знайти розчинність аргентум карбонату, якщо $DP_{Ag_2CO_3} = 8,13 \cdot 10^{-2}$, $y=1$



$$S_m = \sqrt[2+1]{\frac{8,13 \cdot 10^{-2}}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{2,0325 \cdot 10^{-2}} = 1,266 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Приклад 5. Обрахуйте молярну розчинність (S_m) плюмбум фосфату знаючи, що $DP_{Pb_3(PO_4)_2} = 7,9 \cdot 10^{-13}$.

Розв'язок. В гетерогенній системі встановлюється іонна рівновага:



Розчинність S_m позначаємо через x , тоді $[Pb^{2+}] = 3 \cdot S_m = 3x$, а $[PO_4^{3-}] = 2 \cdot S_m = 2x$

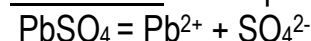
Позначивши концентрацію іонів через розчинність одержимо:

$$DP = (3S_m)^3 \cdot (2S_m)^2 = 7,9 \cdot 10^{-13} \quad \text{або} \quad 108 \cdot S_m^5 = 7,9 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{Тоді } S_m = \sqrt[5]{\frac{7,9 \cdot 10^{-13}}{108}} = \sqrt[5]{7,3 \cdot 10^{-15}} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Приклад 6. Розрахувати розчинність S_m плюмбум сульфату (в г/л), якщо $DP(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Розв'язок: В гетерогенній системі встановлюється іонна рівновага:



$$DP = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

Оскільки концентрації молекул $PbSO_4$ та іонів Pb^{2+} та SO_4^{2-} однакові:

$$C(PbSO_4) = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_m = x$$

$$\text{Отже, } DP(PbSO_4) = S_m^2 = x^2$$

$$\text{Тоді: } S_m = \sqrt{DP} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Розчинність у г/л розраховують, використовуючи молярну масу сполуки $M(PbSO_4) = 303 \text{ г/моль}$

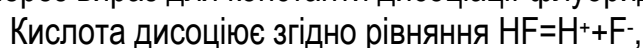
$$S_m = S_m \cdot M = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 303 \text{ г/моль} = 0,38 \text{ г}$$

Приклад 7. При якому рН почнуть осаджуватись іони Ba^{2+} з розчину у вигляді BaF_2 при дії 1М розчину HF, якщо $[Ba^{2+}] = 0,1 \text{ М}$, $y=1$, $DP_{BaF_2} = 1,1 \cdot 10^{-6}$, $K_{HF} = 6,8 \cdot 10^{-4}$.

Розв'язок.

$$DP_{BaF_2} = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2$$

Оскільки концентрації флуорид-іонів не дано в умові задачі, спробуємо виразити її через вираз для константи дисоціації флуоридної кислоти.



а константа дисоціації згідно закону діючих мас дорівнює

$$K_{HF} = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]}$$

Виражаємо концентрацію флуорид іонів $[F^-] = \frac{K_{HF} \cdot [HF]}{[H^+]}$

І підставляємо у вираз для ДР

$$DP_{HF} = [Ba^{2+}] \cdot \frac{K_{HF}^2 \cdot [HF]^2}{[H^+]^2}$$

Виражаємо концентрацію гідроген-іонів

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[Ba^{2+}] \cdot K_{HF}^2 \cdot [HF]^2}{DP_{HF}}}$$

Використовуючи дані задачі, розраховуємо концентрацію $[H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{0,1 \cdot (6,8 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1^2}{1,1 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt{4,2 \cdot 10^{-2}} = 2,05 \cdot 10^{-1} \text{ моль / л}$$

Розраховуємо $pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,05 \cdot 10^{-1} = 0,688$

Отже, при pH 0,688 почне осаджуватись барій флуорид з розчину, в якому концентрація барій катіонів 0,1 моль/л

Приклад 8. При якій максимальній концентрації іонів H^+ іони Co^{2+} осаджуватимуться у вигляді сульфиду при дії 0,01 М розчину H_2S , якщо їх концентрація у розчині становить 10^{-2} моль/л, $DP_{CoS} = 4,0 \cdot 10^{-21}$, $K_{H_2S}^I = 8,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{H_2S}^{II} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ ($y = 1$)

Розв'язок.

$$DP_{CoS} = [Co^{2+}] \cdot [S^{2-}]$$

Сульфідна кислоти – двоосновна і слабкий електроліт, тому дисоціює у дві стадії і має дві константи дисоціації

$H_2S = H^+ + HS^-$ I стадія дисоціації

$HS^- = H^+ + S^{2-}$ - II стадія дисоціації

$$K_{H_2S}^I = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$$

$$K_{H_2S}^{II} = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$$

З виразу для II константи дисоціації виражаємо концентрацію сульфід-аніонів

$$[S^{2-}] = \frac{K_{H_2S}^{II} \cdot [HS^-]}{[H^+]}$$

Оскільки концентрація $[HS^-]$ не відома, то з виразу для I константи дисоціації виражаємо концентрацію гідрогенсульфід-аніонів

$$[HS^-] = \frac{K_{H_2S}^I \cdot [H_2S]}{[H^+]}$$
 і підставляємо у вираз для $[S^{2-}]$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{H_2S}^{II} \cdot K_{H_2S}^I \cdot [H_2S]}{[H^+]^2}$$

Підставляємо цей вираз у вираз для ДР

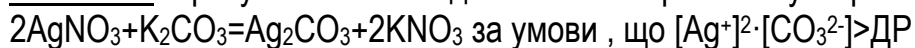
$$DP_{CoS} = [Co^{2+}] \cdot \frac{K^I \cdot K^{II} \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} \text{ і виражаємо } [H^+]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[Co^{2+}] \cdot K^I \cdot K^{II} \cdot [H_2S]}{DP_{CoS}}} = \sqrt{\frac{0,01 \cdot 0,01 \cdot 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13}}{4 \cdot 10^{-21}}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Отже, якщо концентрація H^+ і Co^{2+} у розчині буде близько 0,02 моль/л, то почне утворюватися осад CoS

Приклад 9. Обрахуйте, яку мінімальну масу калій карбонату (в г) необхідно додати до 400 мл розчину, що містить 0,0021 г аргентум нітрату, щоб випав осад аргентум карбонату ($DP=8,2 \cdot 10^{-12}$).

Розв'язок. В результаті взаємодії зазначених речовин утвориться сполука Ag_2CO_3 .



Осад утворюється іонами: $2Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3$ Отже $DP = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]$

1) Розраховуємо концентрацію солі в насиченому розчині

$$C_{AgNO_3} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,0021g}{170g / \text{моль} \cdot 0,4л} = 0,000031 = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) В даному розчині концентрацію Ag^+ -іону можна обрахувати з концентрації аргентум нітрату: $[Ag^+] = 2 \cdot [AgNO_3]$.

Знаючи $DP_{Ag_2CO_3}$ можна обрахувати концентрацію карбонат-аніонів, що знадобляться для осадження:

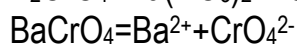
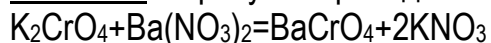
$$[CO_3^{2-}] = \frac{DP}{[Ag^+]^2} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{(3,1 \cdot 10^{-5})^2 \text{ моль/л}} = \frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{9,61 \cdot 10^{-10}} = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Виходячи з того, що до складу молекули K_2CO_3 входить один аніон карбонату одержимо, що: $C_{K_2CO_3} = C_{CO_3^{2-}} = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Знаючи концентрацію розчину калій карбонату та об'єм розчину обрахуємо його масу: $m = C \cdot M \cdot V = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 138 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,471 \text{ г}$

Приклад 10. Обрахуйте, яку мінімальну масу 2,5% розчину калій хромату слід додати до 8 л розчину, що містить 0,16 г барій нітрату, щоб випав осад барій хромату ($DP_{BaCrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

Розв'язок: обрахунки проводимо подібно до попереднього прикладу.



$$DP = [Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$$

1) Розраховуємо концентрацію барій нітрату у розчині

$$C(Ba(NO_3)_2) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,16g}{261g / \text{моль} \cdot 8л} = 6,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

2) З рівняння дисоціації цієї сполуки слідує, що концентрація іонів барію(II) така сама як солі $C_{Ba^{2+}} = C(Ba(NO_3)_2) = 6,13 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

3) Розраховуємо концентрацію хромат іонів які необхідні для осадження іонів барію у цьому розчині, використовуючи DP барій хромату

$$DP_{BaCrO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{DP}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{6,13 \cdot 10^{-4}} = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

4) Концентрація солі калій хромату така сама як і концентрація хромат-іонів. $[\text{K}_2\text{CrO}_4] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$

5) Розраховуємо масу солі калій нітрату $m(\text{K}_2\text{CrO}_4) = C \cdot M \cdot V = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 194 \text{ г/моль} \cdot 8 \text{ л} = 3,04 \cdot 10^{-4} \text{ г}$

6) Розраховуємо масу 25 % розчину необхідно використати формулу

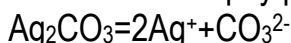
$$W = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{роз}}} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{розчину}} = \frac{m_{\text{реч}}}{W} \cdot 100\% = \frac{3,04 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot 100\%}{2,5\%} = 1,22 \cdot 10^{-2} = 0,0122 \text{ г}$$

Приклад 11. Обрахуйте, який мінімальний об'єм води необхідний для розчинення 0,396 г аргентум карбонату, якщо $DP_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 8,2 \cdot 10^{-12}$

Розв'язок.

Для того, щоб встановити, який об'єм води знадобиться для розчинення, потрібно знати молярну розчинність аргентум карбонату S_m та кількість Ag_2CO_3 в розчині. Позначимо молярну розчинність солі через x . $S_m = x$



$DP = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ Оскільки $[\text{Ag}^+] = 2x$, а $[\text{CO}_3^{2-}] = x$

$$DP_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

1) Знаходимо розчинність солі аргентум карбонату

$$x = S_m = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{2,05 \cdot 10^{-12}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2) Знаходимо кількість аргентум карбонату у розчині

$$n(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{0,396 \text{ г}}{274 \text{ г/моль}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

3) Розраховуємо об'єм води

$$V_{\text{води}} = \frac{n(\text{Ag}_2\text{CO}_3)}{C(S_m)} = \frac{1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}} = 11,34 \text{ л}$$

Завдання для самоаналізу та самоперевірки

1. Який осад випаде першим і чому, якщо до розчину, що містить іони Ba^{2+} і Sr^{2+} в рівних концентраціях, поступово доливати розчин H_2SO_4 ?

2. Чому дорівнює добуток розчинності кальцій карбонату, якщо в 100 мл його насиченого розчину міститься кальцій карбонат масою $6,9 \cdot 10^{-2} \text{ г}$?

3. Який із катіонів буде осаджуватися першим, якщо на розчин, що містить 1 моль/л іонів барію і 0,01 моль/л іонів кальцію, подіяти розчином амоній оксалату ($DP(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,1 \cdot 10^{-7}$, $DP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$)?

Рекомендована література:

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 46-72, 143-158
2. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 148-205
3. Ю.А. Клячко, С.А.Шапиро. Курс химического качественного анализа. - М.: Госхимиздат. -1960. С. 101-119

Лекція № 6. Колоїдні розчини

Мета. Розкрити основні положення теорії утворення і стійкості колоїдних розчинів, розглянути будову колоїдних часточок та способи їх руйнування.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у навчальному плані ВНЗ при вивченні теми розчини

План:

1. Класифікація дисперсних систем за розмірами часточок
2. Причини стійкості колоїдних розчинів
3. Будова колоїдних часточок

Класифікація дисперсних систем за розмірами часточок

Процес осадження ускладнюється утворенням колоїдних розчинів. В результаті їх утворення відповідні малорозчинні сполуки (наприклад, сульфід катіонів III аналітичної групи) не можуть бути відділені від розчину не за допомогою центрифугування, не фільтруванням. Тобто розділення іонів стає неможливим.

Якщо тверді дрібні часточки рівномірно розподілені в будь-якій рідині, говорять про існування дисперсної системи. При цьому рідину, в якій розподілені часточки називають дисперсійним середовищем, а сукупність подрібнених часточок-дисперсною фазою.

Дисперсні системи розрізняються між собою ступенем дисперсності (розмірами часточок).

1. Дисперсні системи, в яких тверда речовина перебуває у стані молекулярної подрібненості, тобто серед молекул рідини рівномірно розподілені молекули (або іони) дисперсної фази, називають *істинними розчинами* або просто розчинами. Розміри часточок менше 1 нанометра ($1\text{нм}=10^{-9}\text{м}$). Розчинену речовину в таких розчинах не можна відділити від розчинника механічними способами, наприклад, фільтруванням. Пори фільтрувального паперу мають надто великі розміри, щоб затримати молекули розчиненої речовини. Останні легко проходять через пергамент, целофан і перегородки інших поруватих органічних матеріалів. Розчинена речовина і розчинник в істинних розчинах утворюють єдину рідку фазу, в якій немає поверхні розподілу між часточками дисперсної фази і дисперсійним середовищем.

2. *Колоїдні розчини (або золі)* - це рідкі дисперсні системи, в яких часточки твердої речовини мають розміри від 1 нм до 100 нм. Всі золі прозорі, неоднорідність їх не можна встановити без приладів. Відрізняються великою стійкістю, можуть зберігатися без змін практично необмежений час. Із золів при дії відповідних реактивів можна виділити дисперсну фазу, яка легко проходить через паперові фільтри, але

затримується перегородками з целофану або пергаменту. За допомогою ультрамікроскопа, в якому, на відміну від звичайного мікроскопа, досліджуваний розчин освітлюють не знизу, а збоку, можна побачити світлові відображення окремих часточок дисперсної фази (ефект Тіндаля), які безперервно рухаються, підрахувати кількість цих часточок і обчислити їх розміри.

3. Рідкі дисперсні системи, в яких розміри часточок дисперсної фази більші за 100 нм називають *суспензіями* або *емульсіями*. В таких розчинах тверді часточки через певний час поступово осаджуються, тобто дисперсна фаза відокремлюється від дисперсійного середовища. Наприклад, глиняна суспензія - суміш води і глини, в якій вода є дисперсійним середовищем, а часточки глини- дисперсною фазою; молоко- є емульсією, в якій часточки жиру розподілені у воді. В таких розчинах дисперсну фазу можна відділити фільтруванням або іншими способами.

Найголовнішою властивістю *колоїдних систем* є їхня стійкість у часі. Дисперсна фаза в більшості випадків є важкорозчинною сполукою, отже, слід було б чекати, що через певний час вона повинна відділитись від дисперсійного середовища і утворити осад. Але цього не спостерігається.

Причини стійкості колоїдних розчинів

Стойкість колоїдних розчинів зумовлена двома основними причинами: *електричним зарядом колоїдних часточок і наявністю сольватної оболонки з молекул розчинника.*

Електричний заряд колоїдних часточок виникає внаслідок адсорбції ними з розчину позитивно або негативно заряджених іонів. Навколо колоїдної часточки утворюється так званий *подвійний електричний шар*. Внутрішню оболонку електричного шару утворюють адсорбовані часточкою іони, які створюють певний заряд на її поверхні. Зовнішня оболонка-це іони протилежного знаку (протиіони), які є в розчині і притягуються до заряджених часточок. Протиіони, які внаслідок теплового руху розташовані навколо часточки, не утворюють такого щільного шару, як іони внутрішньої оболонки, що розташовані безпосередньо на поверхні часточки. Внаслідок цього часточки несуть на собі якийсь заряд одного знаку. Сили електростатичного відштовхування між однаково зарядженими часточками заважають їм наближатися одна до одної, злипатися і утворювати великі агрегати, що випадають в осад.

Стойкість колоїдних розчинів зумовлена також тим, що часточки дисперсної фази сольватовані молекулами дисперсійного середовища. *Сольватація* - це приєднання часточками дисперсної фази молекул розчинника. У розчинах, де розчинником є вода, такий процес називається *гідратацією*. Наявність оболонки із розчинника заважає часточкам наближатися одна до одної.

Залежно від здатності до сольватації розрізняють *ліофільні і ліофобні колоїдні системи*. У випадку з водними розчинами -*гідрофільні і гідрофобні колоїдні розчини*. Ліофільні розчини (ті, що люблять рідину) утворюються речовинами, які мають велике споріднення з розчинником і легко сольватуються. У ліофобних розчинах (ті, що не люблять рідину) сольватація виражена меншою мірою.

Отже, основною причиною стійкості ліофобних колоїдних систем є наявність електричного заряду часточок; стійкість ліофільних колоїдних систем зумовлена головним чином наявністю сольватної оболонки.

В колоїдних розчинах можна відділити дисперсну фазу від дисперсійного середовища додаванням електролітів. Під дією електролітів, відбувається злипання і збільшення колоїдних часточок. Процес збільшення часточок дисперсної фази внаслідок дії сил міжмолекулярного зчеплення називається *коагуляцією*. Коагуляція призводить до поступового осідання і виділення часточок із розчину у вигляді осаду. Цей процес називають *седиментацією*.

Ліофобні колоїди порівняно з ліофільними мають меншу стійкість і тому легше коагулюють під час додавання електроліту. Механізм коагуляції цих розчинів зводиться до нейтралізації електричного заряду міцел під впливом іонів електроліту протилежного заряду. Позбавлені значної частини електричного заряду, міцели легко з'єднуються між собою в більші агрегати і поступово виділяються з розчину (седиментація). Наприклад, якщо до золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ додати NaOH , то іони OH^- нейтралізують позитивний заряд гранули: $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot x\text{Fe}^{3+} + 3x\text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot x\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ліофобні золі здатні утворювати в умовах аналізу сульфідні багатьох металів.

Ліофобні колоїдні системи осаджуються у вигляді порошків або пластівців, які не містять розчинника.

Ліофільні колоїдні системи відзначаються великою стійкістю завдяки наявності сольватної оболонки. Тому коагулюють вони лише під впливом введення великої кількості електроліту. Механізм коагуляції таких розчинів полягає в тому, що іони електроліту віднімають частково молекули розчинника від міцел ліофільних колоїдів. При цьому часточки з'єднуються між собою і утворюють нерозчинну речовину - гель. Гелі містять ще досить велику кількість розчинника і тому легко переходять знову в золі під час додавання розчинника (промивання осаду). Зворотний процес переходу геля в золь називають *пептизацією*. Типовий приклад - золь силікатної кислоти. H_2SiO_3 не розчиняється у воді, отже слід чекати, що при дії хлоридної кислоти на натрій силікат утвориться осад: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$. Але на практиці одержують прозорий розчин. Молекули силікатної кислоти з'єднуються між собою у великі агрегати, а останні легко сольватуються і залишаються в колоїдному розчині. Зруйнувати гідратну оболонку міцел силікатної кислоти можна додаванням великої кількості стороннього електроліту. Але утворений гель H_2SiO_3 містить ще багато води і пептизується під час промивання. Для переведення золя силікатної кислоти в нерозчинний стан випаровують всю воду і утворений сухий залишок нагрівають, щоб повністю позбутися води.

Здатність утворювати ліофільні колоїди характерна для крохмалю, желатини та інших речовин.

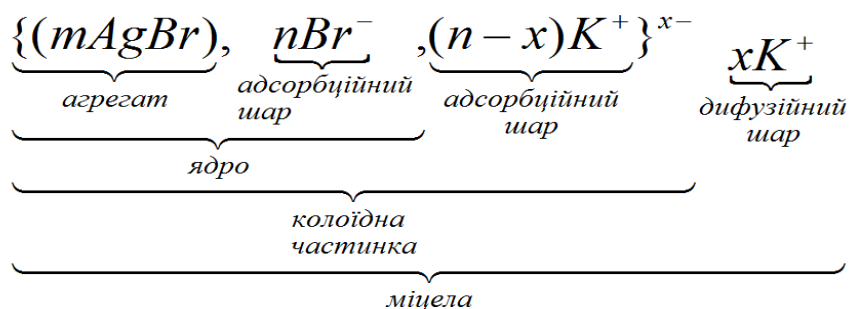
Будова колоїдних часточок

Колоїдні часточки складаються із *ядра*, який адсорбує своєю поверхнею іони з розчину. Найчастіше, це однойменні іони - такі, що входять до складу кристалічної ґратки самої колоїдної часточки. Таким чином ядра перетворюються на заряджені *гранули*. Такі заряджені часточки притягують з розчину відповідну кількість

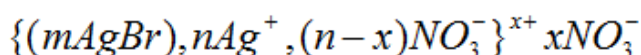
протилежно заряджених іонів (протиіонів), при чому частина їх залишається в рідкій фазі, утворюючи "дифузний шар", а інша частина адсорбується часточкою і рухається разом з нею. Цей так званий адсорбційний шар складається з двох шарів різнойменних іонів, тому його називають подвійним електричним шаром. Колоїдна часточка разом з дифузним шаром утворює електронейтральну *міцелу*.

Наприклад, під час одержання золю арґентум броміду дією AgNO_3 на розчин KBr утворюються окремі часточки (ядра) з великої кількості (m) молекул AgBr , що адсорбують з розчину деяку кількість (n) аніонів Br^- і тому набувають негативного заряду. Такі негативно заряджені часточки (гранули) притягують з розчину відповідну кількість (n) протиіонів K^+ , при чому якась кількість x цих протиіонів утворює "дифузійний шар" у розчині, а $n-x$ адсорбується гранулою і пересувається разом з нею. Загальний заряд колоїдна часточка набуває внаслідок того, що сума зарядів протиіонів в адсорбційному шарі не повністю компенсує суму зарядів первинно адсорбованих іонів. Утворення адсорбційного шару перешкоджає подальшому росту ядра, а від'ємний заряд ядра запобігає злипанню частинок (коагуляції).

Структуру міцели золю можна показати схематично або записати наступним чином:



На відміну від частинки, яка має заряд, міцела в цілому – електронейтральна. Якщо при отриманні золю AgBr , в надлишку буде взято AgNO_3 , утвориться міцела, частинка якої буде заряджена позитивно:



Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Які іони будуть потенціалвизначальними для золю кремнієвої кислоти Na_2SiO_3 (надлишок) + $2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$, іонами іони:

Розв'язок

Потенціалвизначальними іонами (ПВІ) можуть бути іони, які здатні добудовувати кристалічну ґратку агрегату. Агрегат утворений молекулами H_2SiO_3 . Отже, ПВІ можуть бути або іони H^+ , або іони SiO_3^{2-} .

Na_2SiO_3 – в надлишку за умовою задачі, тому іони H^+ (з HCl) повністю підуть на утворення H_2SiO_3 . Тому, ПВІ – це іони SiO_3^{2-} , а іони Na^+ – протиіони.

Отже правильна відповідь – SiO_3^{2-} – іони будуть потенціалвизначальними.

Приклад 2. Золь AgBr отриманий змішуванням 8 мл 0,05н розчину NaBr и 10 мл 0,02н AgNO_3 . Напишіть формулу міцели золю..

Розв'язок

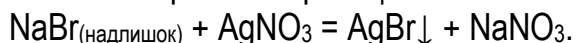
Для вирішення задачі необхідно визначити, який із реагентів був у розчині в надлишку. Для цього необхідно розрахувати кількість моль-еквівалентів реагуючих речовин за рівнянням:

де C_i - молярна концентрація еквівалентів, моль-екв/л; V_i - об'єм розчину, мл. Так, для NaBr кількість молей буде складати $n_{\text{NaBr}} = 0,05 \cdot 8 / 1000 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль-екв

Для AgNO₃ розрахунок наступний $n_{\text{AgNO}_3} = 0,02 \cdot 10 / 1000 = 2 \cdot 10^{-4}$

Отже $4 \cdot 10^{-4} > 2 \cdot 10^{-4}$, тобто NaBr було взято в надлишку.

Напишемо рівняння реакції:



ПВІ – це іони Br⁻, які за рахунок надлишку будуть приймати участь у добудові кристалічної ґратки агрегату AgBr (згідно з правилом Панета-Фаянса). При цьому протиіонами будуть відповідно іони Na⁺. Отже формула міцели буде наступна. $\{ m[\text{AgBr}] n\text{Br}^{-(n-x)}\text{Na}^+ \}^{x-} \cdot x\text{Na}^+$.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Властивості колоїдних розчинів.
2. Умови утворення колоїдних розчинів
3. Коагуляція та пептизація колоїдних розчинів та їх причини.
4. Фактори, що впливають на коагуляцію
5. До яких систем належать колоїдні розчини.
6. Який буде мати заряд міцела золю Al(OH)₃, отриманого при змішуванні розчинів

AlCl₃ та NH₄OH_(надлишок),: :

1. позитивний ;
2. електронейтральний;
3. негативний;
4. заряд може бути як негативний, так і позитивний.
7. Напишіть формулу міцели золю, отриманого за реакцією $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{CdCl}_2 = \text{CdS} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, якщо в електричному полі частинки золю рухаються до анода.
8. Напишіть формули міцел золю, отриманого при змішуванні розчинів 10 мл 0,5н. розчину CaCl₂ і 10 мл 0,2н. розчину CuSO₄; Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та визначте знак заряду.
9. Який об'єм 0,01н. розчину KBr треба додати до 10 мл 0,25н. розчину AgNO₃, щоб колоїдні частинки золю AgBr мали позитивний заряд? Напишіть формулу міцели цього золю.

Рекомендована література:

1. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 217-224
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 201-210

Тема 4. Закон діючих мас і процеси гідролізу і амфотерності

Лекція 7. Процеси гідролізу і амфотерність гідроксидів

Мета. Розкрити роль гідролізу солей під час аналізу, навчити виводити формули і проводити розрахунки за формулами константи і ступеня гідролізу солей.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у навчальному плані ЗОШ при вивченні теми гідроліз і основні класи сполук

План:

1. Механізм гідролізу солей різних типів
2. Гідроліз солей з позицій протолітичної теорії кислот і основ
3. Константа і ступінь гідролізу
4. Виведення формул для розрахунку константи і ступеня гідролізу, рН і рОН солей, що гідролізуються
5. Способи пригнічення гідролізу в хімічному аналізі.
6. Амфотерність гідроксидів. Пояснення амфотерності гідроксидів металів

Механізм гідролізу солей різних типів

Гідроліз – це хімічний процес взаємодії солі із водою, в результаті якого утворюються слабкі електроліти. Гідролізують тільки солі, добре розчинні у воді.

Основні правила, які слід пам'ятати під час складання хімічних рівнянь гідролізу солей:

1. В реакцію з водою вступає іон – залишок слабого електроліту, який утворюється під час реакції.

2. Як правило, гідроліз – це оборотний процес, для якого властива рівновага, яку можна зсунути за принципом Ле Шательє:

- підсиленню гідроліза сприяє розведення розчину, нагрівання, введення середовища, протилежного тому, яке створює в розчині сама сіль.

- послабленню гідроліза сприяє введення речовин, що є продуктами гідролізу або середовища, одноіменного з тим, яке створює сама сіль у розчині.

3. Середовище солі у розчині зумовлює сильний електроліт. При розчиненні у воді солі сильної кислоти і слабкої основи – середовище кисле; при розчиненні солі сильної основи і слабкої кислоти – середовище лужне; якщо сіль утворена слабкою кислотою і слабкою основою, гідроліз проходить дуже активно, а середовище зумовлене більш сильним із двох слабких електролітів.

4. Якщо сіль утворена багатозарядними іонами, гідроліз протікає ступінчасто. При чому кожна наступна стадія відбувається повільніше за попередню і число ступенів дорівнює заряду іона.

5. Сумарний заряд лівої і правої частин іонних рівнянь гідролізу має бути однаковим.

Основні типи солей, що підлягають гідролізу

I тип. Солі слабких кислот і сильних основ (наприклад, K_2CO_3 , $NaNO_2$)

II тип. Солі сильних кислот і слабких основ (наприклад, NH_4Cl)

III тип. Солі слабких кислот і слабких основ (наприклад, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_2)

Солі I типу гідролізують за аніоном слабкої кислоти, в результаті чого утворюються вільні гідроксид -іони. Так, гідроліз калій нітриту відбувається за рівнянням: $NO_2^- + H_2O \leftrightarrow HNO_2 + OH^-$

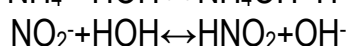
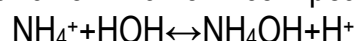
Розчини таких солей мають слаболужну реакцію: чим більше значення рН, тим більший ступінь гідролізу солі.

Солі II типу гідролізують по катіону слабкої основи, в результаті чого утворюються вільні гідроген-іони. Гідроліз амоній хлориду відбувається за рівнянням: $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

Розчини таких солей мають кислу реакцію середовища. Мірою гідролізу є кислотність розчину: чим далі відбувається гідроліз, тим більшою буде концентрація іонів H^+ розчину (менше значення рН).

Для солей III типу характерний двосторонній гідроліз: з водою реагують і катіони, і аніони.

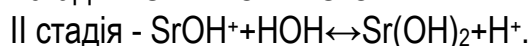
Так, амоній нітрит дисоціює у водному розчині за таким рівнянням: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^-$. Після цього катіони і аніони солі реагують з молекулами води:



Сумарне іонне рівняння гідролізу цієї солі: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_2$

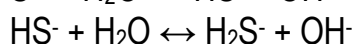
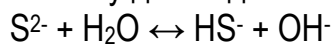
Реакція розчинів таких солей може бути лужною, кислою або нейтральною, залежно від відносної сили кислоти й основи, які утворюються.

Реакція гідролізу солей за багатозарядним іоном відбувається стадійно. Наприклад, гідроліз стронцій нітрату $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ за двозарядним стронцій катіоном відбувається так:



Ймовірність перебігу гідролізу за II стадією набагато менша, тому продуктами гідролізу солі барій нітрату є $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{SrOHNO}_3 + \text{HNO}_3$.

Гідроліз солі натрій сульфіді Na_2S може відбуватися за двозарядним сульфід-аніоном у дві стадії:



Середовище такої солі у розчині буде лужним і імовірні продукти реакції є $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaOH}$

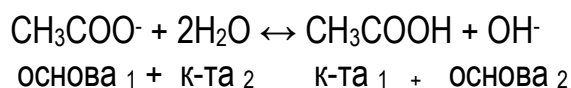
Гідроліз солей з позицій протолітичної теорії кислот і основ

В 1923 р. Бренстед і Лаурі запропонували теорію кислот і основ, яка має назву протолітичної (або протонної) теорії. За цією теорією кислоти - це сполуки (або іони), що здатні віддавати протони, а основи - це сполуки (або іони), що здатні приєднувати протони.

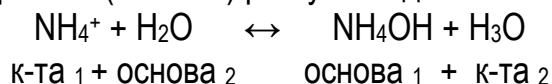
Тому кислоти й основи мають загальну назву - протоліти.

Процес втрати протона кислотою - оборотний процес, тому залишок кислоти, що утворився, може знову приєднувати протон, і отже, може бути основою: кислота \leftrightarrow основа + H^+

Гідроліз з точки зору протолітичної теорії розглядається як реакція між іонною кислотою або іонною основою і молекулами води. Наприклад, ацетат-іон - акцептор протона (тобто основа) взаємодіє із водою як з кислотою (вода віддає протон):



амоній-катион - донор протона (кислота) реагує з водою як з основою:



За Бренстедом, гідроліз розглядається як звичайна реакція переходу протона від кислоти до основи, через те, що вода може відігравати роль як кислоти так і основи.

Константа гідролізу та ступінь гідролізу

Кількісною характеристикою гідролізу є *ступінь гідролізу* - це число, яке показує скільки іонів солі із загальної кількості прореагувало з водою.

$$h_{\text{гидр}} = C_{\text{гидр}} / C_{\text{заг}} \cdot 100\%$$

Ступінь гідролізу $h_{\text{гидр}}$ виражають у %

Ступінь гідролізу тим більший, чим слабша кислота або основа в складі солі.

Гідроліз також характеризується *константою гідролізу*. Це є константа рівноваги гідролітичної реакції. Константа гідролізу солі слабкої кислоти і сильної основи, (наприклад KCN, гідроліз якої відповідає реакції $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$) дорівнює

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Використовуючи величину іонного добутку води $K_{\text{H}_2\text{O}}$ і виражаючи величину

$$[\text{OH}^-]: [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]},$$

Одержимо рівняння для розрахунку константи гідролізу солі калій ціаніду:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}$$

Отже, константа гідролізу солі, що утворена сильною основою і слабкою кислотою (I тип) являє собою відношення іонного добутку води до константи дисоціації слабкої кислоти, що утворюється під час гідролізу.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}}$$

Аналогічно, константа гідролізу солі, що утворена слабкою основою і сильною кислотою (II тип), являє собою відношення іонного добутку води до константи дисоціації слабкої основи, що утворюється під час гідролізу.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

Константа гідролізу солі, що утворена слабкою основою і слабкою кислотою (III тип), являє собою відношення іонного добутку води до добутку констант дисоціації слабкої основи і слабкої кислоти, що утворюються під час гідролізу

$$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн} \cdot K_{к-ти}}$$

Константа гідролізу середньої солі, що утворена двоосновною слабкою кислотою і сильною основою, являє собою відношення іонного добутку води до другої константи дисоціації слабкої кислоти, що утворюється під час гідролізу

$$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{2к-ти}}$$

Константа гідролізу кислої солі слабкої кислоти і сильної основи є відношенням іонного добутку води до першої константи дисоціації кислоти, що утворюється під час гідролізу.

$$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{1к-ти}}$$

Взаємозв'язок між ступенем гідролізу і константою гідролізу

Аналогічно ступеню дисоціації ступінь гідролізу залежить від концентрації солі у

розчині. Тому, $h_{гидр.} = \sqrt{\frac{K_{гидр.}}{C_{солі}}}$. Для солей, що утворені слабкою кислотою і слабкою

основою ступінь гідролізу не залежить від концентрації: $h_{гидр.} = \sqrt{K_{гидр.}}$

Розрахунки рН розчинів солей, що гідролізують

I тип. Солі слабкої кислоти і сильної основи

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_k + \frac{1}{2} \lg C_c$$

II тип. Солі слабкої основи і сильної кислоти

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_o - \frac{1}{2} \lg C_c$$

Існують кілька варіантів II типу солей - солі багатоосновних кислот (наприклад, карбонатної, сульфатної, сульфідної, фосфатної кислот)

а). *Середні солі* багатоосновних кислот (наприклад, Na_2CO_3 , K_2S , Na_2SiO_3). рН розраховують аналогічно як для розчинів солей одноосновних кислот, використовуючи *останню (найменшу)* константу дисоціації:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C_c$$

б). *Кислі солі* багатоосновних кислот (наприклад, NaH_2PO_4). рН розчину такої солі дорівнює половині суми показників першої і другої константи дисоціації фосфатної кислоти

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

Якщо це сіль Na_2HPO_4 , то
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Вказати приблизно ($\text{pH} > 7$, $\text{pH} \approx 7$, $\text{pH} < 7$) pH водних розчинів таких солей: Na_3PO_4 , AgNO_3 , NH_4F , NaCl

Розв'язок: Кислотність середовища буде залежати від того, якому типу гідролізу підлягає сіль. Так Na_3PO_4 – сіль утворена катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти і підлягає гідролізу за аніоном, тому в ході гідролізу протони будуть зв'язуватись в слабку кислоту і накопичуватимуться гідроксид-іони. Середовище – лужне, $\text{pH} > 7$.

AgNO_3 - сіль утворена катіоном слабкої основи та аніоном сильної кислоти. Тип гідролізу- за катіоном, тому в ході гідролізу OH^- -групи будуть зв'язуватись Ag^+ -катіонами в слабку основу (осад), а накопичуватимуться протони, що обумовлюють кисле середовище, $\text{pH} < 7$.

При гідролізі солі NH_4F , що утворена катіоном слабкої основи і аніоном слабкої кислоти, зв'язуються і H^+ , і OH^- -групи (утворюватимуться NH_4OH та HF - слабкі електроліти) тому середовище буде приблизно нейтральне, $\text{pH} \approx 7$.

Солі типу NaCl – утворені катіоном сильної основи і аніоном сильної кислоти – не гідролізують. Але оскільки сила катіону і аніону приблизно однакова, тому і pH таких солей приблизно нейтральне $\text{pH} \approx 7$.

Приклад 2. Обрахуйте константу гідролізу таких солей NaF , AgCl , NH_4NO_2 , Na_3PO_4 , KH_2PO_4 .

Розв'язок. NaF -сіль, утворена катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти, тому гідроліз відбувається за аніоном. Для знаходження константи гідролізу

використовують формулу:
$$K_{\text{гид.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к}} - \text{тi}}$$

Обраховують
$$K_{\text{гид.}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,8 \cdot 10^{-4}} = 1,47 \cdot 10^{-11}$$

AgCl -сіль, утворена катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти, тому гідролізує вона за катіоном. Константу гідролізу обраховують за формулою:

$$K_{\text{гид}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} \quad K_{\text{гид}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

NH_4NO_2 - сіль, утворена катіоном слабкої основи та аніоном слабкої кислоти. Гідроліз відбувається за катіоном та аніоном. Для обрахунків використовують формулу

$$K_{\text{гид}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к}} - \text{тi} \cdot K_{\text{осн}}} \quad K_{\text{гид}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}} = 1,11 \cdot 10^{-6}$$

Na_3PO_4 - сіль, утворена катіоном сильної однокисlotної основи і аніоном слабкої трьохосновної кислоти. Гідроліз відбувається ступінчасто за аніоном.

$$K_{\text{гид}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к}} - \text{тi}} \quad K_{\text{гид}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{III}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,2 \cdot 10^{-13}} = 2,38 \cdot 10^{-2}$$

K_2HPO_4 - сіль, утворена катіоном сильної основи та аніоном слабкої кислоти. Гідролізу за аніоном.

$$K_{гид} = \frac{K_{H_2O}}{K^{II} H_3PO_4} \quad K_{гид} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,61 \cdot 10^{-7}$$

Приклад 3. Розрахуйте ступінь гідролізу: а) 0,3 М розчину калій нітриту; б) 2,0 М розчину амоній хлориду; с) 1,3 М розчину амоній нітриту ; д) 0,1 М розчину натрій сульфіді; ф) 1 М розчину калій гідроген фосфату.

Розв'язок. Умовні позначення Kt – катіон , $Ап$ - аніон

а) KNO_2 – сіль утворена Kt -сильної основи, $Ап$ -слабкої кислоти. Тип гідролізу – за аніоном.

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{к-ти} \cdot C_{солі}}} \quad h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{5,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,3}} = 8,08 \cdot 10^{-6}$$

б) NH_4Cl – Kt -слабкої основи, $Ап$ -сильної кислоти. Тип гідролізу – за катіоном

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{о} \cdot C_{солі}}} \quad h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 2}} = 1,69 \cdot 10^{-5}$$

с) NH_4NO_2 – Kt -слабкої основи, $Ап$ -слабкої кислоти. Тип гідролізу – за катіоном і за аніоном.

$$h = \sqrt{\frac{K_{гидр.}}{1 + \sqrt{K_{гидр.}}}} = \sqrt{\frac{1,11 \cdot 10^{-6}}{1 + \sqrt{1,11 \cdot 10^{-6}}}} = 3,33 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{гидр.} = \frac{K_{H_2O}}{K_{к-ти} \cdot K_{осн.}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}} = 1,11 \cdot 10^{-6}$$

д) Na_2S – Kt -сильної однокислотної основи, $Ап$ -слабкої двохосновної кислоти. Тип гідролізу – за аніоном.

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{к-ти(остан.стад.)} \cdot C_{солі}}} \quad h = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}} = 0,88$$

ф) K_2HPO_4 - Kt -сильної однокислотної основи, $Ап$ -слабкої кислоти. Тип гідролізу – за аніоном

$$h = \sqrt{\frac{K(наст.стад.к-ти)}{K(поперед.стад.к-ти)}} \quad h = \sqrt{\frac{K^{III}_{к-ти}}{K^{II}_{к-ти}}} = \sqrt{\frac{4,2 \cdot 10^{-13}}{6,2 \cdot 10^{-8}}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

Приклад 4. Обрахуйте рН : а) 0,1 М розчину KNO_2 ; б) 1,5 М розчину NH_4Cl ; с) 0,01 М розчину NH_4NO_2 ; д) 1,0 М розчину Na_2CO_3 ; ф) 0,5 М розчину Na_2HPO_4 .

Розв'язок.

а) KNO_2 . Гідроліз за аніоном.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{к-ти} + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{солі} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,29 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 7 + 1,65 + (-0,5) = 8,15$$

Середовище слаболужне

б) NH_4Cl . Гідроліз за катіоном.

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{основи}} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{соли}} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \cdot \lg 1,5 = 7 - 2,38 - 0,09 = 6,91$$

Середовище слабокисле

с) NH_4NO_2 . Гідроліз за катіоном і аніоном.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{основи}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \cdot 3,29 = 7 + 2,38 - 1,65 = 7,73$$

Середовище слаболужне

d) Na_2CO_3 . Гідроліз за аніоном (за останньою стадією).

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{к-ти}}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,32 - \frac{1}{2} \cdot \lg 1 = 7 + 5,16 + 0 = 12,16$$

Середовище лужне

f) Na_2HPO_4 . Гідроліз за аніоном.

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{к-ти}}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \cdot pK_{\text{к-ти}}^{\text{III}} = \frac{1}{2} \cdot 7,21 - \frac{1}{2} \cdot 12,36 = 3,56 + 6,18 = 9,74$$

Середовище лужне

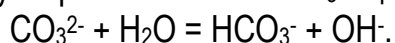
Гідроліз в хімічному аналізі

Саме гідроліз солей, що утворені з аніонів слабкої кислоти і катіонів слабкої основи, відіграє важливу роль в якісному аналізі. В багатьох випадках він заважає проведенню аналітичних реакцій. Для запобігання гідролізу у розчин потрібно додавати такий електроліт, який би містив іони - продукти гідролізу солі, збільшуючи їх концентрацію. Це призведе до збільшення швидкості оборотної до гідролізу реакції – утворенню іонів солей.

Наприклад:

1). Під час осадження катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} груповим реагентом амоній карбонатом $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ очікують утворення білих осадів карбонатів CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3

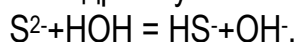
Але сіль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ здатна до гідролізу, який може відбуватися і за аніоном і за катіоном. Оскільки карбонатна кислота слабша за амоній гідроксид, тому гідроліз карбонат-аніонів відбуватиметься значнішою мірою, ніж гідроліз амоній-катіонів. Під час гідролізу карбонат аніонів утворюються іони HCO_3^- згідно реакції:



Отже, реакція середовища солі $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ слаболужна. Якщо не використовувати запобігаючих засобів, то при дії $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на катіони Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} будуть утворюватися розчинні кислі солі $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, тому осадження і розділення не відбудеться.

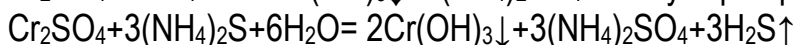
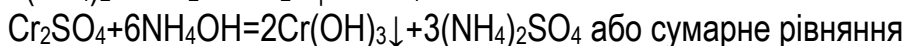
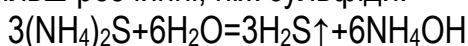
Для запобігання гідролізу групового реактиву у розчин додають амоній гідроксид NH_4OH . Під час додавання до розчину солі амоній карбонату розчину амоній гідроксиду рівновага гідролізу карбонат-іону зміщується вліво і аніон HCO_3^- перетворюється в іон-осаджувач CO_3^{2-} .

2). Аналогічно амоній карбонату груповий реагент амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ під час осадження Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} може гідролізувати за аніоном:



Іони HS^- , що утворюються в результаті гідролізу не осадять катіони. Тому осадження катіонів амоній сульфідів проводять в присутності амоній гідроксиду з метою запобігання гідролізу солі групового реагенту і для нейтралізації кислого середовища розчинів солей досліджуваних іонів, що утворюється внаслідок гідролізу цих солей, наприклад: $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} = [\text{FeOH}]\text{Cl}_2 + \text{HCl}$.

3). Дією реагенту $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ катіони Al^{3+} , Cr^{3+} осаджуються у вигляді гідроксидів, а не у вигляді сульфідів, як інші катіони III аналітичної групи. Це відбувається через те, що концентрація OH^- -іонів, що утворюється під час гідролізу амоній сульфідів достатня, щоб величини добутоків розчинностей $\text{Cr}(\text{OH})_3$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ були перевищені і гідроксиди випали в осад. З іншими катіонами цього не спостерігається, тому що їхні гідроксиди більш розчинні, ніж сульфідів.



Амфотерність гідроксидів металів

Всі оксигеновмісні кислоти і основи розглядають як продукти взаємодії оксидів з водою і вважають гідроксидами. Склад будь-якого гідроксиду можна виразити формулою $\text{R}(\text{OH})_x$, де R - центральний іон, а OH^- - гідроксид іони. Наприклад, сульфатна кислота записується у вигляді $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, нітратна - NO_2OH

Чи є гідроксид кислотою або основою залежить від типу дисоціації його молекул у водному розчині.

Полярні молекули під час розчинення у воді дисоціюють по місцю найбільшої полярності зв'язку. Наприклад, в молекулі сульфатної кислоти найбільш полярні зв'язки O-H, тому дисоціація відбуватиметься з утворенням (відщепленням) H^+ -катіонів: $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$. В молекулі амоній гідроксиду найбільш полярний зв'язок $\text{HO}-\text{NH}_4$ і сполука дисоціює з утворенням гідроксид-іонів. Катіон H^+ відщеплюється тим легше, чим полярніший зв'язок між атомами водню і іншою частиною молекули. Наприклад, протон у водних розчинах HCl відриваються дуже легко, важче від молекули CH_3COOH , ще важче - від молекул фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ і практично не відщеплюються від молекул етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Всі основи дисоціюють з відщепленням OH^- -іонів, в таких сполуках більш полярним є зв'язок між центральним атомом R і атомами кисню:

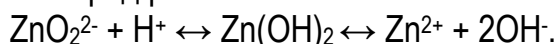


Амфотерні гідроксиди суміщують в собі властивості кислот і основ. Молекули їх дисоціюють і по типу кислоти і по типу основи:



У амфотерних гідроксидів зв'язок між іоном R^+ і киснем такий же нестійкий як і між воднем і киснем. Полярність цих зв'язків майже однакова.

Прикладом амфотерного гідроксиду є цинк гідроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$. У насиченому водному розчині встановлюється такий ряд рівноваг:



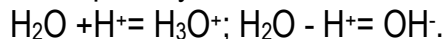
При надлишку гідроксид-іонів рівновага зміщується вліво і в розчині переважають цинкат-іони ZnO_2^{2-} . Введення в розчин надлишку протонів зміщує рівновагу вправо і

веде до накопичення іонів Zn^{2+} . Отже, в кислих розчинах цинк існує у вигляді катіона Zn^{2+} , а в лужних- у вигляді аніону ZnO_2^{2-} . Осад цинк гідроксиду розчиняється як у кислотах



так і в лугах $H_2ZnO_2 + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2O$ або $K_2[Zn(OH)_4]$.

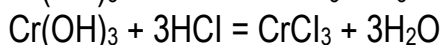
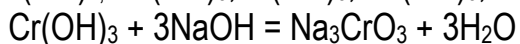
Амфотерною є і вода, яка може приєднувати і віддавати протони



В аналізі використовують амфотерність для відділення певних іонів від інших в суміші. Наприклад, відділення катіонів III групи від інших в суміші виконують додаючи KOH (луг). В результаті випадають осаді гідроксидів катіонів III аналітичної групи ($Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$). Далі при дії надлишку лугу гідроксиди амфотерних металів (Al, Cr, Zn) розчиняються з утворенням AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^{2-} . Гідроксиди інших катіонів цієї групи залишаються в осаді і легко можуть бути відділені від розчину.

Приклад. Який з приведених гідроксидів амфотерний? $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$

Розв'язок. Із зазначених гідроксидів тільки $Cr(OH)_3$ виявляє амфотерні властивості, отже здатен до розчинення і в кислоті, і в основі. $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$ – типові основи. Електроліти з вираженими амфотерними властивостями $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $As(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ та ін.



Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Гідроліз з точки зору процесів комплексоутворення
2. Ступінь гідролізу.
3. Константа гідролізу
4. Фактори, які впливають на гідроліз.
5. Способи посилення та послаблення гідролізу.
6. Приклади розв'язування задач
7. Використання гідролізу в якісному аналізі.
8. Амфотерні гідроксиди. Значення в якісному аналізі.

Рекомендована література:

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 35-42, 158-211
2. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 228-266, 267-286
3. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 149-163
4. Ю.К. Онищенко, Т.О.Онищенко, О.Ю.Кусяк, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир: ЖДУ ім.. І.Франка. – 2014. С.75-88.

Тема 5. Рівноваги у розчинах комплексних сполук

Лекція 8. Особливості застосування комплексних сполук в якісному аналізі

Мета. Дати поняття про комплексні сполуки та визначити їх роль під час аналізу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у майбутній науковій і професійній діяльності студентів хімічних спеціальностей

План:

1. Загальна характеристика комплексних сполук. Теорія Вернера.
2. Класифікація комплексних сполук.
3. Стійкість комплексних сполук. Константи нестійкості і утворення
4. Хелати і внутрішньокмплесні сполуки
5. Руйнування комплексних іонів
6. Значення комплексних сполук для аналізу.
7. Приклади розв'язування задач.

Склад і будова комплексних сполук

Серед неорганічних сполук більшість комплексних, або координаційних.

Складні іони, утворені різними іонами або іонами і молекулами, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються комплексними.

Комплексними називають сполуки, що утворюють в твердому стані кристалічну ґратку, вузли якої містять комплексні іони (останні існують і в розчині).

Серед зовнішніх ознак комплексоутворення можна назвати такі:

1) зміна кількості вільних іонів; 2) послаблення гідролізу; 3) зміна забарвлення; 4) зміна електролітичної природи; 5) зміна розчинності компонентів системи

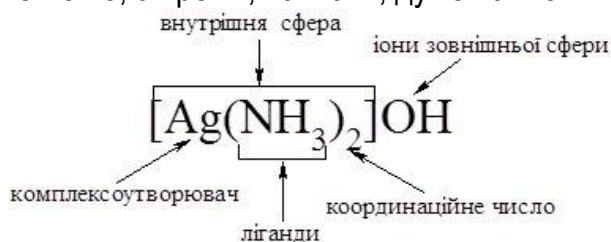
Координаційна теорія Вернера може бути викладена у вигляді таких основних положень:

1. Атоми в молекулі сполучені один з одним за рахунок сил як головної так і побічної валентності. Головна - це та, що діє в простих, "атомних", сполуках - сполуках першого порядку. Побічна валентність додаткова, її атоми виявляють після насичення головної валентності. Вона обумовлює сполучення окремих молекул, або іонів і молекул, чи іонів з іонами. Наприклад, за допомогою побічної валентності до молекули BF_3 або катіона Ni(II) приєднуються молекули NH_3 з утворенням сполук NH_3BF_3 та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При утворенні сполук атоми прагнуть наситити як головну, так і побічну валентність.

2. Хімічна спорідненість атома, що виявляється у вигляді головної і побічної валентності, діє в усіх напрямках простору, внаслідок чого кожен атом прагне оточити себе іншими атомами або групами атомів. Це явище Вернер назвав координацією, а атом, що мав цю властивість – центральним атомом. Інші атоми, або групи атомів, що розташовуються навколо центрального атома, координовані центральним атомом. Ці атоми, або групи атомів, називають адендами або лігандами. Число атомів, або груп атомів, безпосередньо приєднаних до центрального атома (адендів чи лігандів), називається координаційним числом центрального атома.

Положення, яке займає координована група біля центрального атома, називають координаційним місцем. Число координаційних місць, яке може займати координаційний замісник, називають координаційною ємністю. Наприклад, молекула NH_3 , займає одне координаційне місце. Принцип координації - головне в теорії Вернера.

3. Вернер запропонував розрізнити в комплексній сполуці дві сфери: внутрішню, координаційну, яку утворюють іони чи молекули, розташовані безпосередньо біля центрального атома, і зовнішню, в яку входять іони, що нейтралізують заряд комплексного іона, Межі внутрішньої сфери позначають квадратними дужками. Введення поняття про внутрішню і зовнішню сфери дозволило пояснити різну природу аніонів у комплексній сполуці. Наприклад, в сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ два іони Cl^- відщеплюються дуже легко, а третій, навпаки, дуже важко.



Заряд, внутрішньої, координаційної сфери дорівнює сумі зарядів центрального атома (тепер його частіше називають комплексоутворювачем) і лігандів. Заряд зовнішньої сфери чисельно дорівнює зарядові комплексного іона і має протилежний знак. В цілому комплексна сполука є електронейтральною. Так, наприклад, в сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ комплексоутворювач $\text{Co}(\text{III})$ має заряд $3+$, ліганди NH_3 і NO_2^- відповідно 0 та 1^- . Таким чином, сума зарядів внутрішньої сфери буде дорівнювати $1+$, отже заряд комплексного іона дорівнює $1+$, і зовнішньої сфери -1^- .

4. Нарешті, Вернер вважав, що комплексні сполуки мають певну просторову будову. Зокрема, комплексні сполуки з координаційним числом 6 згідно теорії Вернера мають октаедричну будову: в центрі октаедра знаходиться комплексоутворювач, а у вершинах – ліганди.

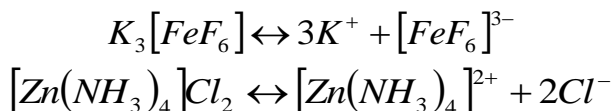
Атом (іон) металу, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний іон, називається *комплексоутворювачем*, або центральним атомом. А іони або молекули, які безпосередньо з ним зв'язані, називаються *адендами*, або *лігандами*. Останні розміщуються навколо центрального іона по-різному, залежно від величини його координаційного числа: або по вершинах квадрата (координаційне число 4), або по кутах октаедра (координаційне число 6), або по кутах куба (координаційне число 8). Значення координаційного числа $2, 3, 8, 9, 10$ іона металу зустрічаються рідко. Деякі ліганди займають не одне, а два, три або більшу кількість місць у безпосередній близькості до іона-комплексоутворювача (бі-три- та полідентатні ліганди). Наприклад, етилендіамін займає два місця, а етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА) — шість. Кількість місць, яке займає один ліганд, називають *координаційною ємністю*.

Отже, визначення координаційного числа як кількості іонів або нейтральних молекул, координованих навколо центрального іона, не точне. Правильніше координаційним числом називати кількість хімічних зв'язків, які затрачує іон-комплексоутворювач на приєднання лігандів.

Центральний атом комплексу та координовані групи утворюють так звану *внутрішню сферу*, а протиіони комплексу— *зовнішню*.

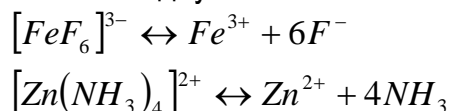
Щоб відрізнити прості іони від комплексних, при написанні формул комплексів складні іони беруть у квадратні дужки.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють на прості й комплексні іони практично повністю:



Це означає, що іони калію та іони хлориду можна дуже легко осадити реактивами, які утворюють з ними важкорозчинні солі.

Осадити іони флуору і видалити молекули аміаку значно важче. Це пояснюється тим, що дисоціація комплексних іонів відбувається незначною мірою:



Їх дисоціація підлягає закону діючих мас і кількісно оцінюється константою нестійкості. Утворення комплексних сполук пояснюють, виходячи з електростатичної теорії і теорії ковалентних зв'язків. За першою теорією зв'язок між центральним атомом або іоном і лігандами зумовлений електростатичним притяганням частинок і за своєю природою аналогічний до іонного зв'язку.

При поясненні комплексоутворення друга теорія виходить з уявлення про електронні пари, що зв'язують ліганди з комплексоутворювачем так само, як і в звичайних атомних сполуках.

Між іонами внутрішньої і зовнішньої сфер існує *іонний зв'язок*. Хімічний зв'язок між центральним атомом і лігандами — *ковалентний*, утворений за обмінним і донорно-акцепторним механізмами.

Наприклад, зв'язок між зовнішньою і внутрішньою сферами в комплексній сполуці $[Ag(NH_3)_2]Cl$ іонний. Дві молекули аміаку координуються іоном Ag^+ за рахунок двох σ -зв'язків, утворених за донорно-акцепторним механізмом (молекули NH_3 — донори, іон Ag^+ — акцептор). Під час утворення σ -зв'язків відбувається *sp*-гібридизація атомних орбіталей. Координаційне число визначається кількістю σ -зв'язків, утворених центральним атомом і лігандами за рахунок гібридних орбіталей.

Класифікація комплексних сполук

1. По заряду комплексного іону [...]:
 - а) катіонні;
 - б) аніонні;
 - в) нейтральні
2. По ступеню дисоціації в розчині:
 - а) електроліти $[Ag(NH_3)]^+ + Cl^-$
 - б) неелектроліти $[Cr(NH_3)_4PO_4]$
3. По кислотно-основним властивостям:
 - а) кислоти - $H_2[PtCl_6]$

- б) основи - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
 в) солі - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 4. По природі лігандів:
 а) ацидокомплекси - $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
 б) аміачні - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
 в) аквакомплекси - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$
 г) змішані - $\text{K}_2[\text{PtCl}_2\text{Br}_2]$

Основні класи комплексних сполук

Існує багато класифікаційних схем щодо комплексних сполук, проте серед них немає жодної, яка б задовольняла всім вимогам. Запропоновано класифікації комплексних сполук за величиною координаційного числа, ступеню окиснення комплексоутворювача, за властивостями комплексного іона і ін. Найбільш поширеною є класифікація, основана на різноманітності природи лігандів. Залежно від природи ліганда можна виділити такі найважливіші групи комплексних сполук; гідрати, сполуки амінного типу, ацидокомплекси, полікислоти, хелати, а також сполуки, в яких комплексоутворювачем є аніон.

Номенклатура комплексних сполук

1. Спочатку називають катіон, після аніон.
2. Якщо комплексний іон є катіоном, назву починають з лігандів, які перелічують за алфавітом (українським), вказують координаційне число: 2- ди, 3- три, 4- тетра, 5- пента, 6- гекса.
3. Назви аніонних комплексів закінчуються на „ат”.
4. Ступінь окиснення центрального атому позначається римськими цифрами.
5. Нейтральні молекули зберігають свою назву крім води: CO – карбоніл; H_2O - аква; NH_3 – амін; NO – нітрил
6. Назви аніонних лігандів закінчуються на „о” : OH – гідроксо-; O – оксо-; NO_2 – нітро- (нітрито-); Cl - хлоро-; Br – бромо-; I – іодо-; F – флуоро-.

Наприклад,

$\text{Na}_3^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ - натрій гексанітритокобальтат (III)

$\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - калій гексаціаноферат (II)

$\text{K}^+[\text{Co}(\text{NH}_3)_2^0(\text{NO}_2)_4]^-$ - калій діамінтетранітритокобальтат (III)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3^0)_2]^+\text{Cl}^-$ - діамінаргентум (I) хлорид

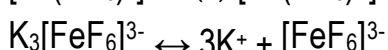
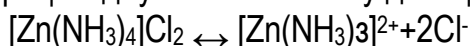
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}^0)_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$ - гексаакваалюміній (III) хлорид

$[\text{Co}(\text{NH}_3^0)_6]^{3+}\text{Br}_3^-$ - гексаамінокобальт (III) бромід

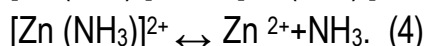
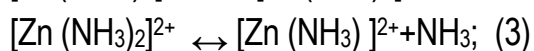
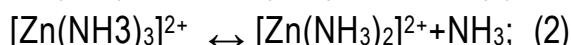
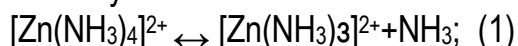
$[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O}^0)_2(\text{NH}_3^0)_3]^{+2}\text{I}_2^-$ - діакватриаміногідроксихром (III) іодид

Дисоціація комплексних сполук

В розчинах комплексних сполук існує система динамічних рівноваг, яка залежить від характеру розчиненої речовини і природи розчинника. Комплекси-електроліти у водному розчині підлягають дисоціації на комплексний іон і іони зовнішньої сфери. Це проце відбувається по типу дисоціації сильних електролітів:



Комплексні іони, що утворилися далі дисоціюють по типу слабких електролітів, тобто ступінчато:



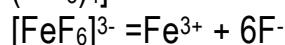
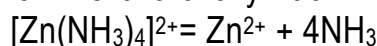
Згідно закону діючих мас для кожної окремої стадії дисоціації (1-4) відповідає своя ступінчаста константа рівноваги

$$K_1 = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} \quad K_2 = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}]}$$

$$K_3 = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]} \quad K_4 = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

Перша молекула аміаку відривається від комплексного іона найлегше, друга — важче, остання — найважче, тому $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$

Сумарне рівняння дисоціації комплексного іону має вигляд:



Загальна (сумарна) константа нестійкості виражена рівнянням:

$$K_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

$$K_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6}{[[\text{FeF}_6]^{3-}]}$$

є константою дисоціації комплексу і дорівнює добутку всіх ступінчастих констант.

Константа рівноваги реакції дисоціації комплексних іонів називається *константою нестійкості комплексу* $K_{\text{нест}}$

Константа нестійкості комплексу залежить від природи комплексу і температури. Якщо температура постійна, ця величина стала для даної сполуки і не залежить від концентрації.

Чим більша величина константи нестійкості комплексу, тим легше цей комплекс розпадається на іони у водних розчинах, тобто сильніше дисоціює.

Константа нестійкості $K_{\text{нест}}$ обернена *константі стійкості* $K_{\text{ст}}$ або *утворення* (β):

$$\beta = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Наприклад, $\beta_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = \frac{[[\text{FeF}_6]^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6}$ або $\beta_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$

Стійкі комплекси характеризуються незначною величиною константи нестійкості ($K < 10^{-5}$); комплекси з константами нестійкості 10^{-1} — 10^{-5} можна віднести до комплексів проміжної стійкості; малостійкі комплекси мають $K > 10^{-1}$.

Знаючи величину $K_{\text{нест}}$ даного комплексного іону, можна обчислити концентрацію комплексоутворювача і ліганда.

Числові значення $K_{\text{нест.}}$ деяких комплексних іонів можна знайти в довідниках.

Іони Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- утворюють комплексні сполуки з кількома катіонами. Найчастіше ці комплекси використовуються для виявлення і визначення іонів Fe(III) , Co(II) у вигляді FeNCS^{2+} — Fe(NCS)_6^{3-} червоного кольору, синього кольору Co(NCS)_4^{2-} або CoCl_4^{2-} жовтого. Для галогенідних і тіоціанатних комплексів характерний ступінчастий процес їх утворення і дисоціації. Ці комплекси не дуже стійкі.

Флуоридні комплекси безбарвні, характеризуються високою стійкістю, використовуються для зв'язування сторонніх іонів, а також для комплексометричного титрування іонів деяких металів. Ціанідні комплекси дуже стійкі. Їх використовують для зв'язування сторонніх іонів і комплексометричного визначення деяких іонів.

Особливий інтерес викликає можливість заміщення молекули аміаку молекулами води з утворенням так званих гідратних комплексів. Для хрому відомі такі комплексні сполуки: $[\text{Cr(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr(NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_3$. Остання сполука — звичайний кристалогідрат хром хлориду $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Цей кристалогідрат, є комплексною сполукою, яка відщеплює в розчині іони $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$.

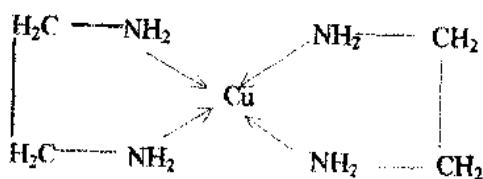
Ціанідні комплекси утворюють іони Ag(I) , Cu(I) , Cd , Zn , Hg(II) , Au(I) , Mn(II) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) . Більшість з них безбарвні: $[\text{Ag(CN)}_2]^-$, $[\text{Cu(CN)}_2]^-$, $[\text{Cd(CN)}_4]^{2-}$; $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$, $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$, $[\text{Mn(CN)}_6]^{4-}$. Деякі ціанідні комплекси мають слабе забарвлення: $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$, $[\text{Co(CN)}_6]^{4-}$, $[\text{Ni(CN)}_6]^{4-}$.

Хелати і внутрішньоконкомплексні сполуки

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки з органічними лігандами. Органічні реактиви, взаємодіючи з неорганічними іонами, утворюють комплекси за рахунок електровалентних (водень органічного реактиву заміщується на метал) і координаційних зв'язків. Отже, органічна сполука може бути аналітичним реактивом тільки тоді, коли до її складу входять солетворні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\equiv\text{C}-\text{SH}$), у яких водень може заміщуватися на іон металу, і комплексотворні угруповання ($=\text{N}-\text{OH}$, NH_2 , $=\text{CO}$, $=\text{C}=\text{S}$), у яких виникають координаційні зв'язки з іоном металу.

У цих випадках молекули реактиву приєднуються до центрального іона-металу не одним, а кількома зв'язками, створюючи конфігурацію, подібну до клішні рака, тому такі комплекси називаються клішнеподібними, або хелатними.

Хелатами називають циклічні комплексні сполуки, утворені катіоном металу з ди- або полідентантними (тобто такими, що займають два і більше координаційних місць) лігандами. Найпростішим прикладом таких сполук є комплекс іонів купруму(II) з етилендіаміном:



Хелатів є дуже багато, вони характеризуються великою різноманітністю. Головною відмінністю їх від нециклічних сполук є порівняно високої стійкості. Серед хелатів найміцнішими є комплекси з п'яти- чи шестичленними циклами. Як правило лігандами

хелатів виступають органічні сполуки, які мають власне забарвлення. Тому більшість хелатів теж характеризуються інтенсивним забарвленням, завдяки чому широко використовуються аналітичній хімії.

Внутрішньоконкомплексними називаються сполуки - неелектроліти, в яких іон металу зв'язаний головним і додатковим (побічними валентностями за Вернером) зв'язками з однією і тією самою молекулою ліганду. У цих комплексах іон металу приєднує ліганд як через атом з донорною функцією, так і заміщенням водню координованої групи. При цьому утворюється один або кілька циклів. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів.

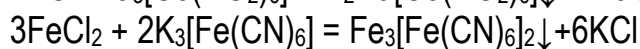
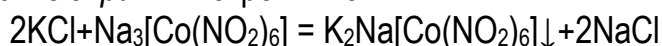
Класичним прикладом внутрішньо комплексної сполуки є сіль купруму(II) з амінооцтовою кислотою (гліцином) $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$

У цій сполуці купрум силами головної валентності зв'язаний з карбоксильними групами, силами побічної валентності – з аміногрупами. У цій сполуці купрум проявляє координаційне число 4. Сполука неелектроліт.

Внутрішньоконкомплексні сполуки важливі для аналізу, оскільки вони малорозчинні у воді, мають яскраве забарвлення і слабо дисоціюють.

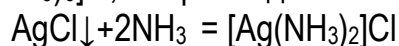
Застосування комплексних сполук в аналітичній хімії

1. В практиці якісного аналізу комплексні сполуки використовують у якості реагентів для відкриття окремих іонів



2. Для розчинення осадів

Якщо на важкорозчинні сполуки металів подіяти амоній гідроксидом, вони переходять у розчин у вигляді аміакатів: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, наприклад



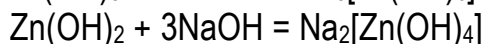
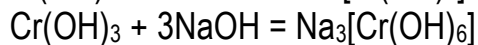
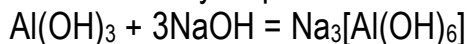
3. Для маскуванню іонів, що заважають проведенню аналізу. Наприклад, для маскуванню іонів Fe^{3+} , що заважають виявленню іонів Co^{2+} і Ni^{2+} дією NH_4OH використовують натрій оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ або амоній флуорид NH_4F , які утворюють стійкі безбарвні комплексні іони $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ або $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

4. Для посилення (послаблення) кислотно-основних чи окисно-відновних властивостей сполук, що аналізують.

Якщо при виконанні реакції на $\text{Fe}(\text{III})$ з KI додати PO_4^{3-} або $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, то рівновага зміститься вліво внаслідок утворення комплексних іонів $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ або $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

5. Для розділення аналітичних груп і підгруп катіонів і відокремлення одних іонів від інших

Так, амфотерні катіони III аналітичної групи можна відділити від інших катіонів цієї групи дією надлишку лугу. При цьому нерозчинні основи амфотерних катіонів розчиняться з утворенням комплексних сполук, а інші залишаються в осаді:

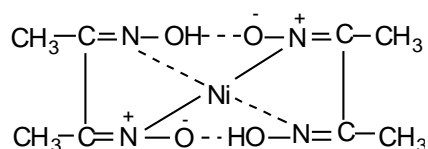


Катіони Co^{2+} та Ni^{2+} відділяють від інших катіонів III групи дією надлишку розчину аміаку. При цьому утворюються розчинні аміакати цих катіонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Цим же реагентом відділяють катіони IV групи Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} у вигляді розчинних сполук $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ від інших катіонів цієї групи, які залишаються в осаді у вигляді гідроксидів.

6. Для кількісного визначення іонів металів гравіметричним і комплексометричним методом.

У титриметричному аналізі використовують здатність іонів металів утворювати дуже міцні хелати з амінополікربоновими кислотами – комплексонами. Це розчинні у воді безбарвні сполуки, відомі для багатьох металів. Наприклад, при визначенні твердості води утворюються комплексні сполуки кальцію(II) і магнію(II) з трилоном Б.

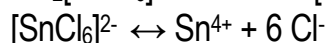
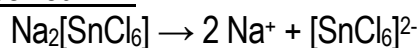
При гравіметричному визначенні іонів ніколу(II) використовують реакцію утворення внутрішньокмлексної червоної, нерозчинної у воді сполуки з диметилдіоксимом.



Приклади роз'язування задач

Приклад 1. Розрахувати концентрації іонів, що знаходяться в 0,5 М розчині $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$, якщо $K_{\text{нест.}} = 1,5 \cdot 10^{-1}$

Розв'язання:



$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}{[[\text{SnCl}_6]^{2-}]} \quad [1]$$

Позначимо $[\text{Sn}^{4+}] = X$ моль/л, тоді $[\text{Cl}^-] = 6 X$ моль/л, а

$$[[\text{SnCl}_6]^{2-}] = C - X \text{ моль/л}$$

Припустимо, що $C \geq X$, тоді $C - X = C$

Підставимо у вираз [1]

$$K_{\text{нест.}} = \frac{X \cdot (6X)^6}{C-X} = \frac{46656 \cdot X^7}{C}$$

$$\text{отже } X = \sqrt[7]{\frac{K_{\text{нест.}} \cdot C}{46656}} = \sqrt[7]{\frac{1,5 \cdot 10^{-1} \cdot 0,5}{46656}} = 0,15$$

$$X = [\text{Sn}^{IV}] = 0,15 \text{ моль/л}$$

$$6 X = [\text{Cl}^-] = 6 \cdot 0,15 = 0,9 \text{ моль/л}$$

Отже, відповідь: $[\text{Sn}^{4+}] = 0,15 \text{ моль/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 0,9 \text{ моль/дм}^3$

Питання для самоаналізу та самоперевірки

1. Дати визначення комплексних сполук. Навести приклади.
2. Будова координаційних сполук.
3. Номенклатура координаційних сполук
4. Константа нестійкості комплексної сполуки та її значення у практиці якісного аналізу.
5. Поняття про хелати. Використання маскування в якісному аналізі.

Рекомендована література:

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 72-89, 158-211
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 201-210
3. Ю.К. Онищенко, Т.О.Онищенко, О.Ю.Кусяк, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир: ЖДУ ім. І.Франка. – 2014. С.75-88.

Тема 6. Рівноваги при протіканні окисно-відновних реакцій

Лекція 9. Окисно-відновні реакції в хімічному аналізі

Мета. Розкрити основні властивості окисників і відновників, показати роль окисно-відновних процесів в якісному аналізі.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути використані у професійній хімічній діяльності

План:

1. Стандартні електродні і окисно-відновні потенціали
2. Редокс-потенціал і напрям окисно-відновних реакцій
3. Складання рівнянь реакцій окиснення-відновлення
4. Використання реакцій окиснення-відновлення в аналізі

В якісному аналізі широко використовують реакції окиснення-відновлення, що пов'язані з переходом електронів від одного іона (або атома) до іншого.

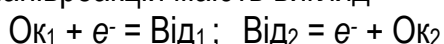
Речовина, що втрачає електрони називається *відновником*, а речовина, що їх приймає - *окисником*. Перша речовина окиснюється, а друга відновлюється.

Сильний окисник володіє більшою спорідненістю до електрону, приєднання якого веде до утворення слабкого відновника. При взаємодії окисника з відновником відбувається перерозподіл електронів, що веде до зміни ступенів окислення відповідних атомів, молекул або іонів.

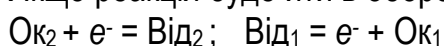
Ступінь окиснення окисника понижується, а відновника підвищується. Наприклад, перетворення: $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ - це процеси окиснення, оскільки ступінь окислення зростає (Fe^{2+} і Cl^- гублять по 1 електрону, а Cu^0 віддає 2 електрони). Є сполуки, які можуть існувати в декількох ступенях окислення. Вони можуть як відновлюватися так і окиснюватися. Наприклад, відомі сполуки ванадію в ступенях окислення V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} . Ванадій в проміжних ступенях окиснення, а саме V^{3+} і V^{4+} , здатен як губити електрони (бути відновником) і збільшувати ступінь окислення до V^{4+} і V^{5+} , так і приєднувати електрони (бути окисником), перетворюючись в іони із ступенем окислення V^{2+} , V^{3+} .

В окисно-відновних реакціях електрони не можуть існувати в розчинах у вільному стані. Щоб будь-який відновник проявляв свої властивості, необхідна присутність окисника, який має більшу спорідненість до електронів, ніж окисник - продукт окиснення даного відновника. Отже, мова має вестися не про окремий окисник або відновник, а про окисно-відновні системи, компонентами в яких є окиснена і відновлена форми однієї і тієї ж сполуки (елемента).

Якщо в розчині, де містяться часточки $Ok_1, Від_1, Ok_2, Від_2$ і між ними відбувається така взаємодія $Ok_1 + Від_2 = Від_1 + Ok_2$, це означає, що речовина 1 в окисненій формі взаємодіє з речовиною 2 у відновленій формі з утворенням відновленої форми речовини 1 і речовини 2 в окисненій формі. Якщо реакція йде зліва направо, рівняння напівреакцій мають вигляд



Якщо реакція буде йти в оборотному напрямку, рівняння напівреакцій такі



Отже, в даній окисно-відновній реакції приймає участь дві окисно-відновні системи, які можна позначити так: $Ok_1/Від_1$ і $Ok_2/Від_2$.

Щоб передбачити напрям окисно-відновної реакції, потрібно знати кількісну характеристику відносної сили окисно-відновної системи. Такою характеристикою є величина *окисно-відновного або редокс потенціалу*. Розраховують величину окисно-відновного потенціалу за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ok]}{[Від]}, \text{ де}$$

$R=8,314$ Дж - газова стала, $F=96500$ Кл - число Фарадея, T -абсолютна температура, ($^{\circ}K$), n - число електронів, що приймають участь у процесі окиснення або відновлення, φ^0 - стандартний редокс потенціал, $[Ok]$ - концентрація окисненої форми елемента, $[Від]$ - концентрація відновленої форми того ж елемента.

Якщо замінити концентрацію активністю, тоді

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від}}.$$

Підставивши сталі величини в дане рівняння і перейшовши від натурального логарифму до десяткового (коефіцієнт переводу 2,303), то при $T=298^{\circ}K$ (або $25^{\circ}C$)

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ok]}{[Від]}.$$

Для найпростішої зворотної редокс системи



рівняння Нернста має такий вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ok]^a}{[Від]^b}.$$

Якщо в реакції приймають участь іони гідрогену (протони), то потенціал залежить від їх концентрації. Так для реакції $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot [H^+]^8.$$

Отже, можна зробити висновок, що потенціал системи φ залежить від величини стандартного окисно-відновного потенціалу φ^0 , концентрації окисненої [Ок] і відновленої [Від] форм речовини, іонів H^+ і температури.

1. Із збільшенням концентрації Ок або зменшенням концентрації Від потенціал зростає; із зменшенням концентрації [Ок] або збільшенням концентрації [Від] потенціал зменшується. Тобто зміна співвідношення концентрацій (активностей) окисненої і відновленої форм речовини веде до зміни величини φ .

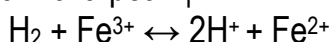
2. З підвищенням температури (Т) потенціал збільшується, тому що коефіцієнт RT/F збільшується із збільшенням температури.

3. Якщо в реакції приймають участь іони H^+ , то потенціал збільшується по мірі зростання активності протонів (зменшення рН розчину).

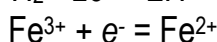
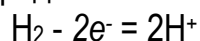
Стандартний потенціал φ^0 - це той електродний потенціал, який окисно-відновна система має за умови, що активності всіх реагентів і продуктів реакції рівні одиниці. Ці величини порівнюють для різних редокс систем. Під час визначення стандартних потенціалів φ^0 різні окисно-відновні пари комбінують з однією ж стандартною парою $2H^+/H_2$ (нормальний водневий електрод), потенціал якої $\varphi^0 = 1$.

Знак "+" потенціалу показує, що дана пара грає роль позитивного полюсу в комбінації зі стандартним водневим електродом і віднімає електрони від молекули H_2 .

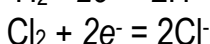
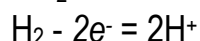
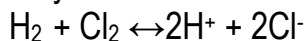
Знак "-" потенціалу означає, що окисно-відновна пара віддає електрони H^+ -іонам і є негативним полюсом. Для пари Fe^{3+}/Fe^{2+} величина $\varphi^0 = +0,77$ В є мірою здатності Fe^{3+} -іонів віднімати електрони від молекули H_2 , тобто окиснювати їх до іонів H^+ . В утвореному елементі відбувається така реакція



Процеси, які відбуваються на електродах можна описати такими напів-реакціями:



Якщо замість пари Fe^{3+}/Fe^{2+} скомбінувати стандартний водневий електрод з парою $Cl_2/2Cl^-$, то одержимо елемент, роботу якого можна зобразити схемою:



Величина φ^0 пари $Cl_2/2Cl^-$ більша за величину φ^0 пари Fe^{3+}/Fe^{2+} і дорівнює +1,36 В. Отже, спорідненість до електрону (тобто окисна активність) у молекули хлору Cl_2 значно більша, ніж у іона Fe^{3+} . Відповідно, хлорид-іон Cl^- є сабшим відновником ніж іон Fe^{2+} .

Таким чином, чим більший стандартний потенціал даної пари, тим більш сильним окисником є її окиснена форма і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

Найсильнішим з усіх окисників є флуор ($\varphi^0 = +2,78$ В). До сильних окисників належать також перманганат-іон ($KMnO_4$) в кислому середовищі ($\varphi^0 = +1,51$ В), дихромат-іон ($Cr_2O_7^{2-}$) в кислому середовищі ($\varphi^0 = +1,33$ В), хлор ($\varphi^0 = +1,36$ В).

Сильними відновниками є лужні і лужно-земельні метали, Sn^{2+} ($\varphi^0 = +0,15$ В) та інші.

Під час комбінації двох будь-яких окисно-відновних пар, більш сильний з двох окисників віднімає електрони у більш сильного відновника, при цьому утворюються більш слабкі відновник і окисник. Наприклад з двох пар $Cl_2/2Cl^-$ і Fe^{3+}/Fe^{2+} сильнішим

окисником є Cl_2 ($\varphi^0 = +1,36 \text{ В}$), сильнішим відновником є Fe^{2+} ($\varphi^0 = +0,77 \text{ В}$). Відповідно, між цими парами можлива така окисно-відновна реакція:

$\text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Fe}^{3+}$, тобто в бік утворення слабшого відновника Cl^- і слабшого окисника Fe^{3+} , ніж вихідні.

Редокс-потенціал і напрям окисно-відновної реакції

1. Якщо концентрації окремих компонентів будь-якої редокс-пари змінювати, то будуть змінюватися і їх потенціали. При цьому може статися, що та з пар, φ^0 якої більше, набуде в результаті такої зміни менший потенціал, ніж у іншої пари. Отже, і напрям реакції між такими парами стане зворотним тому, яке очікується на основі їх положення в таблиці стандартних потенціалів.

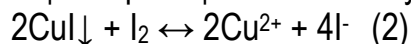
Приклади.

а). Концентрації окремих компонентів змінюються внаслідок утворення малорозчинної сполуки.

В титриметричному аналізі купрум(II) визначають іодометричним методом



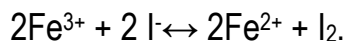
В цій реакції участь приймає дві редокс пари: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ з $\varphi^0 = +0,15 \text{ В}$ і I_2/I^- з $\varphi^0 = +0,54 \text{ В}$. З величин стандартних потенціалів реакція мала б йти у зворотньому напрямі:



Причина невідповідності між передбачуваним і досвідом пояснюється тим, що внаслідок малої розчинності CuI сильно знижується концентрація купрум (I)-іонів і тому значно збільшується величина потенціалу пари $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (до $0,86 \text{ В}$). Фактично в реакції приймає участь окисно-відновна пара $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$, потенціал якої $\varphi^0 = +0,86 \text{ В}$ - більший за величину $\varphi^0 = +0,54 \text{ В}$ пари I_2/I^- . І тому розглянута реакція може йти в напрямку (1).

б). Зміна потенціалу внаслідок утворення стійкого комплексу з тим чи іншим іоном редокс системи.

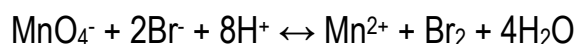
Реакція утворення вільного іоду при дії на розчин калій іодиду розчином ферум(III) сульфату відбувається за схемою:



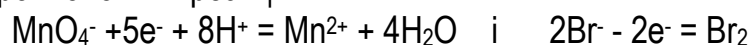
Ця реакція відбуватися не буде, якщо в розчин ввести попередньо флуорид-іони (F^-), які зв'язують Fe^{3+} -іони в стійкий комплексний іон $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і тим самим понижують в розчині концентрацію окисненої форми в парі $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Відповідно зменшується співвідношення $\left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}\right]$ в рівнянні Нернста, що веде до зменшення потенціалу цієї пари і до неможливості перебігу реакції в очікуваному напрямі.

в). Вплив рН розчину на величину редокс потенціалу і напрям окисно-відновної реакції.

Перманганатометричне визначення бромід-іонів відбувається в кислому середовищі за такою схемою:



Саме такий напрям реакції зумовлений величинами стандартних окисно-відновних потенціалів електронно-іонних реакцій:



Стандартний потенціал системи MnO_4^-/Mn^{2+} має величину 1,52В, стандартний потенціал пари $Br_2/2Br^-$ дорівнює 1,07 В. З цього видно, що перманганат-іони виступають окисниками в реакції з бромід-іонами.

Проте в аналізі для виявлення іонів Mn^{2+} часто застосовують окиснення цих іонів вільним бромом до перманганат-іонів, які мають фіолетовий колір. Тобто, названа вище реакція відбувається в протилежному напрямі.

Це легко пояснити впливом концентрації гідроген- іонів на величину редокс потенціалу окисно-відновної пари MnO_4^-/Mn^{2+} , яка може бути розрахована за рівнянням

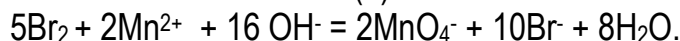
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \cdot [H^+]^8.$$

Потенціал пари $Br_2/2Br^-$ не залежить від концентрації гідроген-іонів.

Щоб реакція відбувалася в бажаному напрямі, потрібно змінити величину рН середовища, що вплине на величину MnO_4^-/Mn^{2+} . Якщо реакція окиснення бромід-іонів перманганатом відбувається в кислому середовищі, то розрахуємо, якого значення набуде окисно-відновний потенціал системи MnO_4^-/Mn^{2+} в лужному середовищі (наприклад, при рН 9), якщо співвідношення $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1$

$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,57 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg 1 \cdot [10^{-9}]^8 = 1,57 + 0,012 \cdot (-80) = 0,56 \text{ В.}$$

З розрахунків видно, що потенціал в лужному середовищі менший, ніж в кислому середовищі. Тепер потенціал системи $Br_2/2Br^-$ в даних умовах має більшу величину і тому бром може бути окисником іонів манган(II):

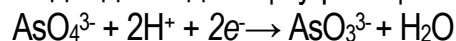


Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розташувати по зменшенню окисних властивостей Br_2 , Cl_2 , I_2 . Відповідь обґрунтувати.

Розв'язок. Найслабший окисник той, що знаходиться у парі з найменшим стандартним окисно-відновним потенціалом. З довідника, знаходимо стандартні потенціали таких пар $\varphi^0_{Br_2/2Br^-} = 1,07 \text{ В}$, $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36 \text{ В}$, $\varphi^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ В}$. Найсильніший окисник – хлор, найслабший – йод. Отже, окисники розташуємо в такому порядку Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Приклад 2. Розрахуйте, як зміниться потенціал редокс-пари AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} при зміні рН від 4 до 8 одиниць у реакції



Розв'язок.

Для розрахунків використаємо рівняння Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} \cdot [H^+]^2.$$

При рН =4, концентрація іонів $H^+ = 10^{-4}$

Для спрощення обрахунків, припустимо, що концентрації $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$.

Підставляємо значення φ^0 і $\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} = 1$

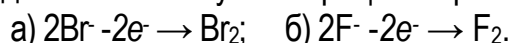
$$\varphi = 0,56 + \frac{0,058}{2} \lg 1 \cdot (10^{-4})^2 = 0,328 \text{ В}$$

При рН = 8, концентрація іонів $H^+ = 10^{-8}$

$$\varphi = 0,56 + \frac{0,058}{2} \lg 1 \cdot (10^{-8})^2 = 0,096 \text{ В}$$

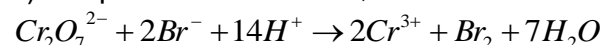
Отже, потенціал зменшиться на 0,232 В

Приклад 3. Чи можна використовувати калій дихромат в якості окисника для здійснення наступних процесів при стандартних умовах:



Розв'язок.

а) Потрібно визначитись, чи можлива така реакція:



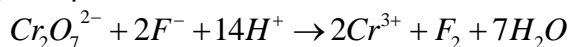
З довідникових таблиць знаходимо стандартні редокс-потенціали окисно-відновних пар, які приймають участь у реакції $\varphi^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$, $\varphi^0(Br_2/2Br^-) = 1,07 \text{ В}$

Розраховуємо різницю стандартних потенціалів окисника ($Cr_2O_7^{2-}$) і відновника (Br^-)

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{ок} - \varphi^0_{від} = 1,33 \text{ В} - 1,07 \text{ В} = 0,29 \text{ В} > 0$$

Отже, дана реакція можлива

б) Потрібно визначитись, чи можлива така реакція

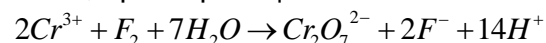


З довідникових таблиць знаходимо стандартні редокс-потенціали окисно-відновних пар, які приймають участь у реакції $\varphi^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$, $\varphi^0(F_2/F^-) = 3,06 \text{ В}$

Розраховуємо різницю стандартних потенціалів окисника ($Cr_2O_7^{2-}$) і відновника F^-

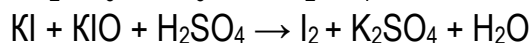
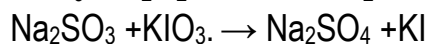
$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{ок} - \varphi^0_{від} = 1,33 \text{ В} - 3,06 \text{ В} = -2,73 \text{ В} < 0$$

Отже, пряма реакція не можлива. Можлива зворотня реакція



Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Суть реакцій окиснення-відновлення.
2. Як змінюється ступінь окиснення елементів під час окиснення і відновлення.
3. Значення окисно-відновного потенціалу у напрямі окисно-відновних реакцій
4. Навести приклади типових відновників і окисників в якісному аналізі
5. Роль середовища в окисно-відновних реакціях
6. Суть методу електронного балансу і методу напів-реакцій
7. Використовуючи іонно-електронні рівняння розставити коефіцієнти в рівняннях реакцій



Рекомендована література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 174-183
2. Ю.К. Онищенко, Т.О.Онищенко, О.Ю.Кусяк, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир: ЖДУ ім.. І.Франка. – 2014. -220 с.
3. А.А.Кудрявцев. Составление химических уравнений. – М.: Высшая школа. – 1965. - 310 с.

Лекція 10. Аніони і аналіз сухої речовини

Мета. Дати класифікацію аніонів, розкрити особливості виявлення аніонів.

Професійна спрямованість. Вивчення понять студентами хімічних спеціальностей, що стосуються майбутньої професійної діяльності

План:

1. Класифікація аніонів за аналітичними групами.
2. Особливості аналізу аніонів.
3. Систематичний і дробний аналіз аніонів.
4. Етапи аналізу сухої речовини.

Класифікація аніонів

Загальноприйнятої класифікації аніонів не існує. Деякі класифікують аніони по групам, базуючись на їх окисно-відновних властивостях. В більшості випадків аніони класифікують на групи, використовуючи різну розчинність солей барію і аргентуму відповідних їм кислот.

Розподіл аніонів на аналітичні групи щодо їх відношення до солей барію і аргентуму

Група	Аніони	Груповий реактив	Групова характеристика
I	SO ₄ ²⁻ (сульфат), SO ₃ ²⁻ (сульфіт) S ₂ O ₃ ²⁻ (тіосульфат), CO ₃ ²⁻ (карбонат) PO ₄ ³⁻ (фосфат), C ₂ O ₄ ²⁻ (оксалат) CrO ₄ ²⁻ (хромат), SiO ₃ ²⁻ (силікат) B ₄ O ₇ ²⁻ (тетраборат) Cr ₂ O ₇ ²⁻ (дихромат) MnO ₄ ⁻ (перманганат)	BaCl ₂	Солі барію важко розчиняються у воді, але розчиняються в розбавлених кислотах, за винятком BaSO ₄
II	Cl ⁻ (хлорид), Br ⁻ (бромід) I ⁻ (іодид), S ²⁻ (сульфід) NCS ⁻ (тіоціанат)	AgNO ₃ (+HNO ₃)	Солі аргентуму важко розчиняються у воді та розбавленій нітратній кислоті
III	NO ₃ ⁻ (нітрат), NO ₂ ⁻ (нітрит) CH ₃ COO ⁻ (ацетат)	Немає	Солі барію і аргентуму розчиняються у воді

Аніони першої групи безбарвні, як і переважна більшість їхніх сполук. Виявлення аніонів I аналітичної групи має велике практичне значення, їхні сполуки широко

використовують у сільському господарстві. Наприклад, K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ входять до складу мінеральних добрив, гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вносять в ґрунти для зниження засоленості, а купороси $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ використовують як сільськогосподарські отрути. Вміст сульфат-аніонів виявляють у водних витяжках ґрунтів і у природних водах. Питна вода повинна містити не більше 60 мг сульфатів в 1 л.

Від вмісту у ґрунтах $CaCO_3$ і $MgCO_3$ залежить їхня обмінна поглинальна здатність. Ці солі також використовують для нейтралізації сильно кислих ґрунтів.

Для розвитку та живлення рослин велике значення має вміст у ґрунтах фосфат-аніонів. Тому при необхідності вносять фосфатні добрива. Всі вони є солями ортофосфатної кислоти: фосфорит і апатит містять $Ca_3(PO_4)_2$, преципітат $CaHPO_4$, суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$.

Сполуки силіцію накопичуються деякими рослинами: зерновими, хвощами, осотами. При недостатці силікатів у ґрунтах повільно розвивається кукурудза, ячмінь, буряк та інші культури.

Аніони II аналітичної групи мають суттєве біологічне та сільськогосподарське значення. Хлорид-аніони завжди присутні у природних водах. В 1 л питної води їх повинно міститися не більше 40 мг. Ґрунти, в яких у верхньому шарі більше ніж 2% солей хлоридної кислоти, вважають засоленими. Багато хлоридів входять до складу мінеральних добрив: амоній хлорид NH_4Cl , сильвініт $KCl \cdot NaCl$, кайніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$.

Броміди мають властивість заспокоювати центральну нервову систему.

Вміст йоду – постійна складова організмів рослин і тварин. I^- - іони накопичуються тканинами у вигляді йод-органічних сполук, особливо багато його міститься у щитовидній залозі. Недостача йоду у воді і в рослинній їжі викликає у людини Базедову хворобу (зоб).

Сульфіди та гідроген сульфід утворюються в природі під час розкладання білкових сполук.

Аніони III аналітичної групи групового реагенту не мають. Азот, що є важливим елементом харчування рослин, міститься у природі у вигляді нітратів та солей амонію. Вміст цих сполук у ґрунтах визначають, щоб виявити забезпеченість рослин азотом. Нітрати входять до складу добрив: натрієва, калієва, амонійна селітри: $NaNO_3$, KNO_3 , NH_4NO_3 . Нітрати завжди містяться в природних водах, питна вода може містити їх до 20 мг в 1 л.

На відміну від нітратів нітрити отруйні і роблять воду неякісною.

Особливості аналізу аніонів

Для виявлення аніонів використовують більшість тих самих реакцій, що і для виявлення катіонів. Зокрема, використовують такі властивості аніонів: здатність утворювати малорозчинні чи забарвлені комплексні сполуки, окисно-відновні властивості, леткість деяких вільних кислот, здатність розкладатися деяких аніонів у кислому середовищі.

На відміну від катіонів аніони зазвичай не заважають виявленню один одного. Тому більшість з них виявляють дробним методом в окремих порціях досліджуваного

розчину. Систематичним ходом аналізу користуються лише в ускладнених випадках, наприклад коли в розчині є аніони-відновники або окисники.

Особливість використання групових реагентів у аналізі аніонів у тому, що їх використовують лише для попереднього виявлення тієї чи іншої групи, а не для розділення груп. Це значно полегшує роботу, оскільки відсутність у розчині хоча б однієї з груп дозволяє не проводити реакції на аніони цієї групи.

Всі аніони є складовою частиною кислот і відповідних їм солей. Тому їх властивості залежать від того, до складу якої сполуки входить цей аніон. Роль сполук у

Аналіз сухої речовини

Хімічний аналіз речовин проводять у такому порядку

Сухою речовиною, взятою для аналізу, може бути проста речовина (наприклад, метал) або хімічна сполука.

Основні етапи аналізу сухої речовини.

1. Попередні дослідження. 2. Переведення в розчин твердих речовин і газів. 3. Виявлення катіонів. 4. Виявлення аніонів. 5. Складання хімічних формул речовин.

Аналіз сухої речовини завжди починають з попередніх досліджень, оскільки вони часто дозволяють скоротити весь хід аналізу, а іноді навіть роблять зайвими подальші дослідження.

Органолептичні дослідження. Суху речовину уважно розглядають неозброєним оком, а потім за допомогою лупи або мікроскопа, на основі чого роблять висновки.

1. Відношення досліджуваної речовини до кислот. Якщо при доливанні розведеної хлоридної або сульфатної кислот до досліджуваної речовини виділяються гази, то за їх характером роблять попередні висновки про аніон, який входить до складу досліджуваної речовини.

Характеристика газів, які виділяються при дії кислот на пробу

Газ (сполука)	Спосіб виявлення речовини	Аніон, який міститься
CO ₂	Помутніння вапняної води	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻
SO ₂	Запах сірки, яка горить	SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
NO ₂	Червоно-бура пара	NO ₂ ⁻
H ₂ S	Запах гнилого білка (тухлих яєць)	SO ₃ ²⁻ , S ²⁻
CH ₃ COOH	Запах оцту	CH ₃ COO ⁻
Br ₂	Екстрагуванням бензену (жовтий органічний шар)	Br ⁻
HCl	Задушливий газ, помутніння розчину при дії AgNO ₃	Cl ⁻
I ₂	Екстрагуванням бензену (оранжевий органічний шар)	I ⁻
O ₂	Спалах тліючої скіпки	Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , H ₂ O ₂

2. Стан речовини – твердий (кристалічний, аморфний, порошок).
3. Забарвлення: рожеве- сполука мангану(II), зелене – сполука ніколу(II) або хрому(III), синьо-блакитне – сполука купрум(II), червоне- сполука кобальту(II), жовто-зелене – сполука феруму(II).
4. Запах (наприклад, запах аміаку мають амонійні солі, запах йоду – йодиди, запах гідроген сульфіді – сульфіді, запах сечовини – сечовина, тіосечовина)
5. Проба на забарвлення полум'я.
6. Забарвлення та випробовування реакції водного розчину досліджуваної речовини.
7. Відношення до води. Для розчинення беруть 8-10 мл дистильованої води. Якщо досліджувана речовина повністю розчиняється у воді за звичайних умов з утворенням прозорого розчину, то це свідчить про те, що в розчині немає станум(II)-, стибій(III)-, бісмут(III)-, меркурій(II) - і димеркурій(I)-катіонів, оскільки останні гідролізують з утворенням осадів.

Виявлення катіону

Аналіз солі розпочинають, виходячи з даних, отриманих у попередніх дослідках. Переводять сіль у розчин. Якщо сіль розчинна у воді, то перевіряють наявність нітрит-аніона. У присутності нітрит-аніона до розчину додають кристали NH_4Cl і нагрівають до повного вилучення нітритів. За допомогою групового реактиву встановлюють аналітичну групу, до якої він належить, а за допомогою аналітичних реакцій встановлюють індивідуальність катіону.

Виявлення аніону

Аналіз аніонів розпочинають, виходячи з даних, отриманих у попередніх дослідженнях. Після переведення солі в розчин аналіз розпочинають з виконання проби на наявність іонів важких металів (катіонів II - V груп).

У випадку, коли встановлено присутність катіонів II-V груп, а також коли зразок нерозчинний у воді, проводять содовий витяг і отримують фільтрат натрієвих солей аніонів I-III груп із внесеними іонами CO_3^{2-} . Коли в розчині відсутні катіони II-V груп, то аналіз на присутність аніонів проводять за схемою аналізу суміші аніонів I-III груп.

Складання формули солі

Після виявлення катіона й аніона складають формулу досліджуваної солі.

Завдання для самоаналізу та самоперевірки

1. Напишіть рівняння, які виражають хімічні реакції при дробному ході аналізу суміші аніонів I аналітичної групи.
2. Пояснити дію групового реагента на II групу аніонів.
3. Вкажіть способи розділення фосфат-, сульфит- і силікат-аніонів. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій.
4. Вкажіть, які з наведених сполук солодкі та гіркі на смак: NaCl , KCl , NH_4Cl , Na_2SO_3 , MgSO_4
5. Поясніть, чому при зберіганні водний розчин калій бромід буріє. Напишіть рівняння відповідних хімічних реакцій

6. Напишіть рівняння, які відображають реакції при дробному ході аналізу суміші аніонів дркгої групи аніонів

7. Напишіть формули сульфідів, які забарвлені у жовтий, чорний, червоний колір.

8. Поясніть реакцію середовища водних розчинів солей калій хлориду, натрій йодиду і натрій сульфїду

9. Напишіть рівняння реакцій, які дозволяють виявити нітрит-аніони у присутності нітрат-аніона. Вкажіть умови, ознаки, тип реакцій.

Рекомендовна література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – С. 174-183
2. Ю.К. Онищенко, Т.О.Онищенко, О.Ю.Кусяк, Н.В.Кусяк. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Житомир: ЖДУ ім.. І.Франка. – 2014. -220 с.
3. И.К.Цитович. курс аналитической химии. - .М: Высшая школа. – 1985. - 340 с.
4. Робочий журнал для лабораторного практикуму з якісного аналізу.

Кількісний аналіз

Тема 7. Предмет, методи кількісного аналізу

Лекція 11. Сучасна класифікація методів кількісного аналізу.

Мета. Дати класифікацію методів кількісного аналізу, показати їх важливість і актуальність у сучасній хімії

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності науковця та працівника хімічної лабораторії при виконанні досліджень по визначенню фізичних і хімічних властивостей сполук.

План:

1. Завдання кількісного аналізу, його наукове і практичне значення.
2. Основні стадії хімічного аналізу. Вибір методу аналізу. Відбір проб для аналізу.
3. Аналітичні вимірювальні прилади, терези.
4. Правила розрахунків та похибки аналізу.

Завдання кількісного аналізу. Класифікація методів кількісного аналізу.

Завданням кількісного аналізу є визначення кількісного вмісту окремих елементів у сполуках (або окремих речовин у сумішах), концентрації або маси речовини.

За допомогою кількісного аналізу встановлюють кількісний склад і структуру речовин та їх ідентичність певному зразку, визначають кількість розчиненої речовини в певному об'ємі розчину. Кількісний аналіз пов'язаний з оцінкою місцезнаходження корисних копалин для металургії і хімічної промисловості, має значення для біології і агрохімії, ґрунтознавства, фізіології рослин.

Кількісний аналіз – це сукупність хімічних і фізичних методів визначення відносної кількості елементів, іонів чи хімічних сполук у досліджуваній речовині. Для свідомого застосування методів кількісного аналізу потрібне ґрунтовне знання багатьох теоретичних розділів хімії. Методи кількісного аналізу базуються на теоретичних положеннях закономірності процесів кристалізації і утворення малорозчинних сполук, явищ спів осадження, умов рівноваги між іонами в водних розчинах, протікання окисно-відновних реакцій.

Залежно від маси речовини, яку беруть для аналізу, у кількісному аналізі виділяють мікрометоди (наважка 0,1 г і більше), напівмікрометоди (наважка 0,01 - 0,1 г), мікрометоди (10^{-3} – 0,01 г), ультра мікрометоди (10^{-6}) і субмікрометоди (10^{-9}).

За характером речовин, які аналізують, розрізняють аналіз металів, аналіз води, газовий аналіз, фазовий аналіз, силікатний аналіз, елементний та функціональний аналіз органічних сполук і т.д.

Сучасні методи кількісного аналізу класифікують за вимірюваними параметрами (властивостями): масою речовини, об'ємом розчину реактива, інтенсивністю спектральних ліній елементів, поглинання видимого, інфрачервоного або ультрафіолетового світла, розсіювання світла, адсорбційних властивостей сорбентів, електричної провідності, величиною дифузного струму, радіоактивності тощо.

Методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізичні та фізико-хімічні.

До хімічних належать гравіметричний та титриметричний аналізи.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу умовно називають інструментальними.

Крім того, існують методи розділення сумішей (або іонів). До них відносять хроматографію, екстракцію, дистиляцію, фракційне осадження та інші.

Аналітичні вимірювальні прилади, терези

В кількісному аналізі основним приладом є ваги. На вагах вимірюють масу речовин. Результати аналізу, одержані будь-яким методом, відносять до певної речовини, наприклад виражені у вигляді масової частки. Тому, приступаючи до аналізу, беруть наважку речовини, тобто відважують порцію, яку потім досліджують.

Важливою вимогою кількісного аналізу є одержання достатньо точних результатів. Аналітичні ваги, які використовують в кількісному аналізі зазвичай дозволяють важити речовини масою не більше 100-200 г, з точністю до 0,0002 г, тобто 0,2 мг.

Чутливість вагів виражається по відхиленню стрілки від нульової точки при збільшенні навантаження на 1 мг. Чим більше відхилення стрілки при цьому, тим більша чутливість вагів. Зазвичай чутливість вагів становить 0,3 мг на одну поділку шкали при навантаженні до 10 г.

Правильність вагів характеризується величиною розбіжності між результатами зважування на них та справжньою масою тіла.

Під *точністю* вагів розуміють величину розбіжностей між результатами повторних зважувань на них одного й того ж тіла. Наприклад, якщо точність звичайних аналітичних вагів становить 0,0002 г, це означає, що при правильній роботі результати повторних зважувань на них можуть відрізнитися від першого зважування не більше ніж на 0,0002 г.

Основні стадії хімічного аналізу. Вибір методу аналізу. Відбір проб для аналізу

Кількісне визначення хімічним методом складається з трьох основних етапів:

1. Відмірювання певної кількості речовини для аналізу – зважування або вимірювання її об'єму.

2. Проведення певної хімічної реакції, внаслідок якої компонент, який визначають, перетворюється на сполуку з певними хімічними і фізичними властивостями.

3. Вимірювання показника якоїсь фізичної властивості системи, за величиною якого роблять висновки про кількісний вміст визначуваного компонента.

Важливим завданням підготовки речовини до аналізу є одержання середньої проби – проби, яка дійсно характеризує середній склад досліджуваної речовини. Ця операція має достатньо важливе значення, оскільки від неї залежить відповідність одержаних результатів дійсному складу досліджуваного об'єкту. При неправильно відібраній середній пробі самий точний і ретельний аналіз втрачає свою цінність.

Середня проба повинна містити як можна більше порцій речовини, взятих довільно з різних точок досліджуваної партії. Для цього відібрану первинну середню пробу з частинками великих розмірів подрібнюють і ділять на частини *квартиванням*. Пробу розкладають рівним шаром так, щоб вийшов квадрат. Його ділять на чотири трикутника, вміст двох протилежних трикутників відкидають, а два інших змішують,

після чого далі подрібнюють. Квартування повторюють доти, доки не залишиться біля 25 г речовини. Із одержаного матеріалу в подальшому беруть наважки для аналізу.

Правила проведення розрахунків

Значущі цифри та правила заокруглення

Експериментальні дані та результати розрахунків у хімічному аналізі прийнято виражати лише *значущими цифрами*. Значущими називають усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних. Тому результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри.

При оцінці недостовірності результатів вимірювань необхідно враховувати реальні можливості методу чи методики. Як статистичний критерій може виступати, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У випадку відсутності таких відомостей, недостовірність приймають рівною ± 1 в останній значущій цифрі.

Якщо за першою недостовірною цифрою слідує цифра 5, то результат заокруглюють до найближчого парного числа. Наприклад, число 10,245 слід заокруглити до 10,24, а число 10,255 — до 10,26.

Рекомендується заокруглювати кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нулі, що стоять на початку числа, завжди не значущі і лише вказують на місце коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,0002 містить лише одну значущу цифру. Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,306 є

три значущі цифри. Нулі в кінці числа можуть бути значущими та не значущими. Наприклад, у числі 4000,0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть означати значущу цифру, а можуть вказувати на порядок величини. Наприклад, у числі 70 значущих цифр може бути одна (7) або дві (7 та 0). У таких випадках з метою запобігання невизначеності слід представити число у *нормальному вигляді*, тобто у вигляді добутку числа, яке містить лише значущі цифри, на 10^n , де n – так званий *порядок* числа. Наприклад, якщо в числі 600 одна значуща цифра, то його слід записати як $6 \cdot 10^2$, якщо три — $6,00 \cdot 10^2$.

Надалі нулі в кінці числа вважаємо значущими, а *порядок* числа вказуватимемо, використовуючи його нормальний вигляд.

Додавання і віднімання. Значимість суми або різниці визначається значимістю числа з *найменшою кількістю десяткових знаків*. Так, при додаванні чисел 28,3; 5,1 та 0,46 значимість суми визначається недостовірністю числа 5,1, тому її значення 33,88 слід заокруглити до десятих: 33,9.

Числа, які містять степені, перетворюють, зводячи показники степенів доданків до *найбільшого*. Наприклад, при додаванні чисел $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $2,5 \cdot 10^{-3}$ їх потрібно звести до чисел одного (другого) порядку, тобто представити як $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $0,25 \cdot 10^{-2}$. Найменшу кількість десяткових знаків (один) має перший доданок. Тому в результаті ($6,25 \cdot 10^{-2}$) слід залишити один десятковий знак: $6,2 \cdot 10^{-2}$.

Множення та ділення. Для оцінки значимості добутку (або частки) зазвичай користуються таким правилом: *кількість значущих цифр у добутку чисел (або частці)*

визначається їх кількістю у числі з *найменшою 7 кількістю значущих цифр*. Наприклад: $2,56 / 2,3 = 1,1130... \approx 1,1$; $0,004 / 2,34 = 0,01709... \approx 0,02$; $2,4$

Піднесення до степеня. При піднесенні числа до степеня відносна недостовірність результату збільшується у число разів рівне показнику степеня. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється, до кубу – потроюється. Кількість значущих цифр при піднесенні до квадрату не збільшується. Наприклад: $1,22 = 1,44 \approx 1,4$.

Отримання квадратного кореня. Відносна недостовірність результату отримання кореня вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого виразу, тому в деяких випадках після отримання кореня кількість значущих цифр збільшується. Наприклад, $2,00 = 1,414$. В отриманому результаті недостовірним є третій знак після коми (відносна недостовірність числа 2,00 становить $1 \cdot 10^{-2}$, а результату – $1 \cdot 10^{-2/2} \approx 0,005$). Значущих десяткових знаків у результаті на один більше, ніж у підкореневого виразу.

Логарифмування. При логарифмуванні кількість значущих цифр у дробовій частині мантиси (кількість *значущих десяткових знаків*) дорівнює кількості *значущих цифр* у не степеневій частині числа, що стоїть під знаком логарифма. Наприклад, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$ (один значущий десятковий знак), $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$ (два значущі десяткові знаки), $\lg 3,13 \cdot 10^{-2} = -1,504$. Абсолютна недостовірність логарифма приблизно в 2,5 рази менша відносної недостовірності числа під логарифмом. Наприклад, якщо логарифм відомий з точністю $1 \cdot 10^{-2}$, то відносна похибка величини під знаком логарифма не менша, ніж $2,5 \cdot 10^{-2}$. При розрахунку антилогарифмів у не степеневій частині результату *залишають стільки значущих цифр, скільки значущих десяткових знаків* було у виразі під знаком антилогарифма (у *показнику степеня*). При цьому кількість значущих цифр зазвичай зменшується. Наприклад, $\text{ant}\lg 10,23 = 10^{10,23} = 1,698... \cdot 10^{10} \approx 1,7 \cdot 10^{10}$; $\text{ant}\lg (-5,7) = 10^{-5,7} = 1,995... \cdot 10^{-6} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ (жирним шрифтом виділено значущі цифри).

Класифікація помилок у кількісному аналізі

Під час 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) вимірюваної 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 передбачені. Ці похибки можуть бути компенсовані додатковим числом паралельних визначень. Випадкові похибки впливають на *відтворюваність* аналітичного визначення. Відтворюваність характеризує ступінь наближення результатів одиничних визначень або ж відхилення окремих результатів відносно середнього арифметичного. Відтворюваність встановлюють за допомогою статистичної обробки

результатів визначень;

3) *систематичні похибки* - постійні за знаком і приблизно однакові за величиною. Ці похибки можуть бути передбачені і 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)*.

Абсолютна похибка Δ визначається як різниця між справжнім результатом x (дає викладач) та одержаним значенням y : $\Delta = x_{\text{спр}} - y_{\text{знайд}}$.

Відносна похибка розраховується як відношення абсолютної похибки до справжнього значення: $\alpha, \% = \frac{\Delta}{x_{\text{спр}}} \cdot 100\%$. Відносна похибка не має знака.

Завдання для самоаналізу та самоперевірки

1. Хімічний посуд, що використовується в титриметричному та гравіметричному аналізах. Його призначення.
2. Причини виникнення систематичних, випадкових похибок та промахів. Методи усунення систематичних похибок.
3. Розрахувати відносну похибку при визначенні сірки в кам'яному вугіллі, якщо замість 3,12 % знайдено 3,05 %.

Рекомендована література.

1. А.С. Середа. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: Фітосоціоцентр. – 2006. - С. 134-186
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 372-404.
3. Яцимирський В.К., Павленко В.О. та ін. Хімія. – К.; Ірпінь: Перун. – 2010. – 432 с.

Тема 8. Гравіметричний аналіз

Лекція 12. Загальна характеристика гравіметричних методів аналізу

Мета. Розкрити суть гравіметричного аналізу, дати порівняння з титриметричними методами аналізу. Пояснити основні етапи гравіметричного аналізу, навчити проводити розрахунки за результатами аналізу.

Професійна спрямованість. Застосування понять і термінів теми у майбутній професійній діяльності

План:

1. Суть гравіметричного аналізу. Основні методи. Основні операції гравіметричного аналізу. Переваги і недоліки гравіметричного аналізу.
2. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу
3. Осаджувана і гравіметрична форми. Вибір осаджувача. Повнота осадження
4. Механізм процесу осадження. Осади кристалічні і аморфні.
5. Причини забруднення осадів та способи їх очистки
6. Розрахунки в гравіметричному аналізі

Класифікація методів гравіметричного аналізу

Гравіметричний або ваговий аналіз оснований на визначенні маси досліджуваної речовини.

Існують дві групи гравіметричних методів: методи відгонки і методи осадження.

В методах *відгонки* визначувану складову частину досліджуваного об'єкта відганяють при нагріванні. Методи відгонки можуть бути прямими і непрямими. Їх використовують лише тоді, коли проба містить леткий компонент або коли визначуваний компонент за тією чи іншою реакцією може перетворюватися у летку сполуку. Прямим методом визначають кристалізаційну воду в кристалогідратах, висушуючи їх при певній температурі, наприклад у $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(к)} \xrightarrow{t} \text{BaCl}_{2(к)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, вміст карбон діоксиду в карбонатах, зважуючи сіль до і після прожарювання, наприклад: $\text{CaCO}_{3(к)} \xrightarrow{t} \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$

Зважуючи зразок солі до і після висушування, за різницею мас (зменшення маси зразка солі), знаходять масу кристалізаційної води або вуглекислого газу.

В методах *осадження* наважку досліджуваної речовини переводять у розчин, після чого визначуваний елемент осаджують у вигляді будь-якої малорозчинної сполуки. Утворений осад відділяють фільтруванням, ретельно промивають, прожарюють (або висушують) і точно зважують. За масою осаду і його формулою розраховують вміст в ньому визначуваного елемента і виражають вміст цього елемента у відсотках від наважки. Отже, основні етапи гравіметричного аналізу такі: переведення наважки досліджуваної речовини у розчин; осадження; фільтрування; промивання; прожарювання (або висушування); зважування і розрахунки.

Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу

Стакани в гравіметричному аналізі використовують скляні з носиком переважно об'ємом 100, 200, 400 мл.

Лабораторний посуд, що використовують в гравіметричному аналізі



ексикатор



хімічний стакан



бюкс



тиглі



Бюхнера



Лійки

скляна



Годинникове скло

Для фільтрування рекомендується використовувати *лійки скляні* різного типу: а) з відрізаним кінчиком, б) для гарячого фільтрування, в) фарфорові лійки Бюхнера.

Лійка для гарячого фільтрування має подвійні стінки, між якими наливають воду. Використовують для фільтрування гарячих рідин, які не повинні охолоджуватися під час фільтрування. Лійка Бюхнера (пристрій для відсмоктування) має сітчасте дно, на яке перед фільтруванням кладуть дві смужки фільтрувального паперу. За участю вакуум-насосу, приєднаного до лійки, відсмоктують рідину, а осад залишається на фільтрі.

Годинникові скельця (діаметр 4-6 см) використовують для взяття наважки або для накривання стаканів або лійок (діаметр 9-11 см)

Бюкси – це стакани з пришліфованою скляною кришкою. Їх використовують для зважування та зберігання рідин і речовин, нестійких на повітрі.

Фарфорові тиглі використовують для прожарювання осадів.

Ексикатори являють собою товстостінний скляний посуд, який закривається пришліфованою кришкою, шліфовані краї якої змазують вакуумним мастилом або вазеліном. В нижній частині ексикатора міститься водовіднімаюча (гігроскопічна) речовина: щойно прожарений кальцій оксид або кальцій хлорид або концентрована сульфатна кислота. Над поглиначем розміщується фарфорова пластина, на яку можна розміщувати тиглі, годинникові скельця, бюкси.

Лабораторне обладнання для гравіметричного аналізу



Тигельні щипці



Муфельна піч



Сушильна шафа



Технічні ваги



Аналітичні ваги

Сушильні шафи в лабораторії мають бути оснащені терморегулятором, що дозволяє встановлювати будь-яку температуру. Сушильні шафи використовують для висушування речовин та осадів під час аналізу.

Муфельні печі використовують для прожарювання осадів при великих температурах. Конструкція муфельної складається з вогнетривкої маси, що дозволяє досягати високих температур і підтримувати їх протягом довгого часу.

Тигельні щипці застосовують для перенесення гарячих і холодних тиглів. Щипці мають плоскі загнуті догори кінчики, якими захоплюють за край тигля.

Лабораторні ваги — точні ваги, які застосовують для статичного вимірювання маси у лабораторіях будь-яких підприємств і організацій. Високоточні лабораторні ваги ще називають аналітичні. Їх використовують для визначення маси твердих, сипучих і рідких речовин з точністю 0,1 мг (10^{-4} г). Деякі аналітичні ваги мають спеціальний (I) клас точності.

Осаджувана і гравіметрична форми

Найважливішим етапом гравіметричного аналізу є осадження досліджуваного компонента у вигляді малорозчинної сполуки.

Формою осадження (осаджувана форма) називається та сполука, у вигляді якої визначуваний компонент осаджується з розчину. Наприклад, після осадження іонів Ba^{2+} дією сульфатної кислоти, або іонів Fe^{3+} дією амоній гідроксиду, утворюються осади барій(II) сульфату $BaSO_4$ і ферум(III) гідроксиду $Fe(OH)_3$. Ці сполуки є формою осадження.

Вимоги до форми осадження

1. Форма осадження повинна бути достатньо малорозчинною, без чого не можливе досягнення практично повного осадження визначуваного елемента (іона). Сполуки з добутком розчинності, більшим за 10^{-8} в якості осаджуваної форми, як правило, не використовуються.

2. Бажано, щоб структура осаду давала можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання від домішок. Дуже зручні для роботи крупнокристалічні осади. Вони майже не забивають пори фільтра і, маючи слабо розвинену поверхню, мало адсорбують сторонні речовини з розчину. Дуже дрібнокристалічні осади, такі, як $BaSO_4$ або CaC_2O_4 , при неправильному проведенні осадження легко проходять крізь пори фільтра, що у ваговому аналізі недопустимо.

Аморфні осади, особливо драглисті, як $Al(OH)_3$ мають дуже розвинену поверхню і тому значно адсорбують сторонні речовини і важко відмиваються від них. Фільтрування таких осадів відбувається дуже повільно.

3. Необхідно, щоб форма осадження достатньо легко і повністю переходила у гравіметричну.

В повній мірі всім вимогам жоден з осадів не відповідає. Але користуючись теоретичними поняттями про властивості розчинів і осадів можна створити такі умови осадження, при яких дані вимоги будуть задоволені в максимально можливій мірі.

Гравіметричною формою називають сполуку, у вигляді якої проводять зважування елемента, що визначається, для одержання кінцевого результату аналізу. Наприклад, після прожарювання осаду $BaSO_4$ склад його не змінився, тому гравіметричною формою також буде сполука $BaSO_4$, а осад $Fe(OH)_3$ під час прожарювання розклався з утворенням Fe_2O_3 . Тому гравіметричною формою у цьому випадку буде сполука ферум(III) оксид.

Отже, не завжди форма осадження і гравіметрична форми осаду співпадають. Наприклад, після осадження Ca^{2+} дією іона CO_3^{2-} утворюється форма осадження $CaCO_3$, яка після прожарювання переходить у гравіметричну форму CaO внаслідок хімічних перетворень під час прожарювання: $CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$.

Вимоги до гравіметричної форми

1. Склад сполуки повинен відповідати точній хімічній формулі.

2. Достатньо хімічна стійкість гравіметричної форми: не допустима зміна її складу внаслідок поглинання водяних парів або CO_2 з повітря, окиснення або відновлення, розкладу та інших процесів після прожарювання.

3. Бажано, щоб вміст визначуваного елемента в гравіметричній формі був як можна меншим, а відносна молекулярна маса сполуки як можна більшою. При цьому похибки визначення менше вплинуть на кінцевий результат аналізу. Наприклад, під час визначення хрому краще використовувати як гравіметричну форму сполуку BaCrO_4 ніж Cr_2O_3 , а при визначення іонів Ag^+ краще підходить сполука AgCl ніж Ag_2CrO_4 .

Під час гравіметричного визначення на етапі осадження іонів важливе значення має повнота осадження. В кількісному аналізі осадження вважається практично повним, коли кількість осаджуваного іона, що залишилась у розчині, знаходиться за межами точності зважування, тобто не перебільшує 0,0002 г, або $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Абсолютно нерозчинних у воді сполук не існує, тому величина ДР завжди більше нуля. Тому, теоретично жодне осадження не буває абсолютно повним.

На повноту осадження і властивості утворених осадів впливають такі умови: 1) концентрація (кількість) осаджувача; 2) температура; 3) концентрація сторонніх солей.

Вимоги до осаджувача

1. Вигідно, щоб осаджувач був речовиною легкою. В такому випадку відбувається легке видалення його захоплених іонів під час висушування або прожарювання осаду. Так, для осадження Ba^{2+} краще використовувати сполуку $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а не сполуку Na_2SO_4 . Це пояснюється легшим видаленням з осаду під час висушування амоній катіонів порівняно з натрій катіонами, які могли забруднити осад під час його формування.

2. Осаджувач має бути достатньо специфічним реактивом, тобто, щоб він осаджував по можливості лише визначуваний іон.

У випадку, коли не вдається підібрати специфічний реактив, використовують *маскування* заважаючих іонів, тобто зв'язування їх у достатньо стійкі комплекси, які не осаджуються даним реактивом. (В.И.Алексеев "Количественный анализ", стор. 94-98).

3. Необхідно вибирати такий осаджувач (органічна або неорганічна сполука), який утворює з визначуваними іонами як можна менш розчинну сполуку, яка характеризується найменшим ДР.

Утворення незабруднених крупнокристалічних осадів є необхідною умовою одержання точних результатів в гравіметричному аналізі. Отже, очевидно, концентрація сторонніх іонів у розчині має бути мінімальною. Щоб отримати під час аналізу чисті осадки необхідно зрозуміти процеси, які відбуваються під час утворення осадів і супроводжуються їх забрудненням.

Умови утворення кристалічних осадів

Багато кристалічних осадів (наприклад, BaCrO_4 , BaSO_4 , CaC_2O_4 та багато інших) є дрібнокристалічними, часточки яких проходять крізь пори фільтра і фільтрат одержують каламутний. Тому важливим є добиватися утворення крупнокристалічних осадів, які швидко осідають на дно склянки, під час фільтрування не забивають пори

фільтра і маючи малу поверхню, менше ніж дрібнокристалічні і аморфні осадки адсорбують сторонні іони з розчину.

Враховуючи все сказане вище, очевидним є те, що осадження потрібно вести так, щоб в умовах формування осаду відносно перенасичення було за можливістю малим. З формули $(Q-S)/S$ випливає, що чим більшою буде розчинність утворюваного осаду, тим меншим буде відносно перенасичення, тим менша кількість первинних кристалів буде виникати і тим більшими будуть вони. Таким чином, під час одержання крупнокристалічних осадків необхідно в процесі осадження збільшувати розчинність осаду і знижувати концентрації іонів осаджувача і осаджуваних іонів. *Знижують концентрації* реагуючих іонів: 1) розведенням розчинів перед осадженням; 2) повільним (краплинами) додаванням осаджувача при постійному перемішуванні. Перемішування необхідне для того, щоб в окремих місцях розчину не збільшувалась концентрація осаджувача, тобто не виникало місцевого перенасичення; 3) зв'язування осаджуваного іону в комплексну сполуку середньої стійкості. Для *збільшення розчинності* (S) осадків в процесі осадження збільшують температуру розчину або додають будь-які сполуки, що збільшують розчинність. Після сформування осаду, його розчинність необхідно знизити, щоб осадження було повним.

Наприклад, під час осадження барій сульфату додають хлоридну кислоту, яка збільшує розчинність його внаслідок утворення іонів HSO_4^- -іонів. До кінця осадження цю збільшену розчинність BaSO_4 знову знижують додаванням надлишку осаджувача.

В більшості випадків після додавання осаджувача необхідно залишити утворений осад на декілька годин (до наступного дня) для дозрівання. Під час стояння осадків відбувається їхнє «старіння». Під старінням розуміють всі необоротні структурні зміни, які відбуваються в осаді з моменту його утворення. Коли осад знаходиться під маточним розчином, відбувається ряд процесів, які призводять до збільшення, вдосконалення кристалів і одержання їх у чистій, вільній від домішок формі. Під час дозрівання (або старіння) відбувається розчинення дрібних кристалів осаду і зростання за їх рахунок більш великих кристалів.

Правила осадження кристалічних осадків:

- 1) вести осадження з достатньо розведеного розчину розведеним розчином осаджувача;
- 2) додавати осаджувач дуже повільно, краплинами (особливо на початку осадження);
- 3) безперервно перемішувати розчин скляною паличкою для уникнення впливу сильних місцевих перенасичень під час додавання осаджувача;
- 4) вести осадження з гарячого розчину (іноді нагрівають і розчин осаджувача);
- 5) додавати під час осадження речовини, що збільшують розчинність осаду.
- 6) фільтрувати осад лише після охолодження розчину;

Умови утворення аморфних осадків

Аморфні осадки (наприклад, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CoS , MnS та інші) під час осадження виникають в результаті коагуляції початково утвореного колоїдного розчину і можуть знову переходити у розчин. Тому необхідно створювати такі умови, які б сприяли коагуляції колоїдного розчину. Згадаємо, що стійкість колоїдних розчинів обумовлена

наявністю у колоїдних часточок однойменних електричних зарядів і сольватної (гідратної) оболонки.

Отже, процес коагуляції колоїдних розчинів може бути визваний додаванням будь-якого електроліту, протилежно заряджені іони якого, адсорбуючись на поверхні часточок, нейтралізують заряд колоїдних часточок і дають можливість їм злипатися. Додавання електролітів достатньо високої концентрації веде ще й до руйнування сольватних оболонок, внаслідок чого відбувається коагуляція золя (яка називається висолюванням). Коагуляції також сприяє збільшення температури розчину.

Якщо аморфні осади одержувати з розведених розчинів, то вони повільно осідають на дно, сильно адсорбують сторонні іони з розчину, утворюються дуже крихкими і об'ємистими. Навпаки, якщо осаджувати з концентрованих розчинів, такі осади швидше осідають, легше відмиваються від домішок, утворюються більш щільними з меншою поверхнею.

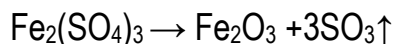
Правила осадження аморфних осадів:

- 1) вести осадження з гарячих концентрованих розчинів;
- 2) осаджувати в присутності будь-якого електроліта-коагулянта. Як коагулянт використовують або солі амонію, або кислоти;
- 3) швидко додавати розчин концентрованого осаджувача;
- 4) фільтрувати одразу після осадження.

Причини забруднення осадів

Осади, що утворюються в процесі аналізу захоплюють з розчину різні домішки. Забруднення осаду речовинами, які мали б повністю залишатися в розчині з причини їхньої розчинності, називається *співосадженням*.

Явище співосадження розчинних сполук можна показати на такому досліді. Якщо на розчин, що містить суміш BaCl_2 з FeCl_3 , подіяти сульфатною кислотою, то мала б осаджуватись сіль барій сульфату. Сіль ферум(III) сульфату розчинна і мала б залишатися у розчині. В дійсності, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ теж частково осаджується. В цьому можна впевнитись після фільтрування, промивання і прожарювання осаду, забарвлення якого виявляється не чисто білим (колір BaSO_4), а забарвленим в коричневатий колір ферум(III) оксиду, що утворився в результаті розкладання під час прожарювання:



Співосадження один з основних джерел похибок в гравіметричних визначеннях. Тому аналітику потрібно постійно приймати заходи щодо зменшення співосадження сторонніх іонів і осаджувача.

Але співосадження може грати і позитивну роль під час аналізу. В аналітичній хімії нерідко концентрація визначуваного компонента в розчині настільки мала, що не дозволяє провести його осадження. Тоді проводять співосадження визначуваного мікрокомпонента з будь-яким колектором (носієм). Таким способом користуються в методі концентрування рідкісних та мікроелементів. Наприклад, під час аналізу води важливе значення має визначення вмісту в ній свинцю. Між тим концентрація Pb^{2+} -іонів у воді настільки незначна, що величина добутку розчинності навіть найменш розчинної сполуки PbS не може бути досягнута. Щоб осадити Pb^{2+} необхідно у багато

разів збільшити концентрацію його у розчині шляхом випаровування розчину або провести співосадження його з осадом CaCO_3 (колектор), який утворюється під час додавання до води розчину натрій карбонату. Разом з кальцій карбонатом співосаджується практично всі присутні у воді плюмбум(II) іони. Якщо утворений невеликий осад розчинити у мінімальній кількості ацетатної або хлоридної кислоти, то утвориться розчин, в якому концентрація Pb^{2+} -іонів на декілька порядків вища ніж у вихідній воді. В такому розчині визначення свинцю не викликає ускладнень.

Існує декілька типів співосадження. З точки зору аналітичної хімії розрізняють адсорбцію, окклюзію та ізоморфізм.

Під час *адсорбції* забруднююча речовина знаходиться на поверхні твердої фази, яка в цьому випадку називається *адсорбентом*. Адсорбція є процес оборотній, оскільки поряд з нею відбувається протилежний процес *десорбції*, тобто перехід адсорбованих іонів або молекул з поверхні адсорбента в розчин.

Під час *окклюзії* забруднююча сполука знаходиться всередині часточок осаду. Отже, окклюзія відрізняється від адсорбції тим, що співосажені домішки знаходяться не на поверхні, а всередині часточок осаду.

Отже, щоб зменшити забруднення за рахунок співосадження часто використовують *настаювання*; кристалічний осад разом з маточним розчином витримують тривалий час (від 0,5 до 10...20 год), протягом якого в системі розчин - осад відбуваються фізико-хімічні процеси, які називаються *старінням осадів*. В процесі старіння відбувається рекристалізація первинних часточок, розчинення дрібних і зростання великих кристалів, оскільки розчинність кристалів із зменшенням їх розмірів збільшується. При цьому проходить також обмінна адсорбція, суть якої полягає в заміні іонів, що не видаляються під час прожарювання осаду, на іони, що видаляються (наприклад, іони амонію).

Найкращим засобом боротьби із забрудненням осаду є *переосадження*, або повторне осадження. Для цього осад фільтрують, промивають на фільтрі, розчиняють в кислоті і знову осаджують. Вміст домішок в одержаному таким способом осаді різко зменшується.

Промивання осадів

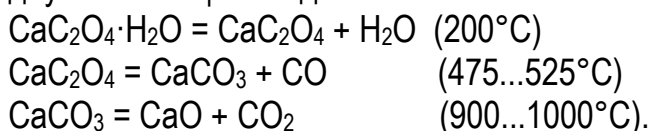
Крупнокристалічні, що добре фільтруються, осади, промивають безпосередньо на фільтрі. Осад на фільтрі промивають *невеликими порціями* промивної рідини, тому що при однаковому загальному об'ємі промивних вод багатократно промивання невеликими порціями є більш ефективним, ніж при меншому числі раз великими порціями рідини.

Аморфні драглисті осади перед перенесенням на фільтр промивають *декантацією*: зливають прозору рідину над осадом через фільтр і знову перемішують осад з промивною рідиною і знову її зливають. Промивання декантацією часто використовують під час переосадження.

Як промивну рідину тільки в окремих випадках використовують воду. Зазвичай беруть розчин солі амонія, що має спільний іон з осадом, розведений розчин аміаку або нітратної кислоти або будь-якого іншого електроліту. Під час вибору промивної рідини враховується розчинність осаду, можливість гідролізу під час промивання і здатність осаду до *пептизації*. (див. Колоїдні розчини). Щоб зменшити втрати під час промивання за рахунок розчинності, в промивну рідину вводять електроліт, що має

спільний (одноіменний) іон з осадом. За правилом добутку розчинності присутність у розчині спільного іону буде зменшувати розчинність осаду. Осади, що гідролізуються, промивають розчином реагента, що пригнічує гідроліз або неводним розчинником (часто спиртом). Схильні до пептизації осади - розчином солі амонію або іншим електролітом. Інколи як промивну рідину застосовують насичений розчин сполуки, що випала в осад. Наприклад, осад $PbSO_4$ промивають насиченим розчином цієї сполуки.

На заключній стадії аналізу осад (форму осадження) після фільтрування і промивання висушують (при $150^\circ C - 200^\circ C$) або прожарюють (при $400^\circ C - 800^\circ C$) і отримують в результаті такої термічної обробки гравіметричну форму - сполуку, придатну до зважування. Висушування і прожарювання осаду продовжують до тих пір, доки його маса не стане сталою. Це і критерієм досягнутої повноти перетворення форми осадження в гравіметричну форму і вказує на повноту видалення всіх летких домішок - розчинника, адсорбованих солей амонію і т.ін. Осади, одержані в результаті реакції з органічними осаджувачами (8-оксихінолін, диметилдіоксим та інші), частіше висушують, осади неорганічних сполук, як правило, прожарюють. В залежності від фізико-хімічних властивостей осаду під час прожарювання він залишається незмінним як $BaSO_4$, $AgCl$ та інші або хімічно перетворюється. Наприклад, осад ферум гідроксиду переходить в оксид: $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$. Або перетворення кальцій оксалату відбуваються ще складніше:



Розрахунки в гравіметричному аналізі

Якщо m - маса гравіметричної форми, наприклад $BaSO_4$, а в результаті аналізу необхідно визначити масу сульфуру S , то результат можна розрахувати з простої пропорції. Позначивши молярну масу $BaSO_4$ як $M(BaSO_4)$, молярну масу S як $M(S)$, складемо пропорцію:

з $M(BaSO_4)$ г барій сульфату одержується $A(S)$ г сульфуру
з m г барій сульфату одержується x г сульфуру
Вирішуючи цю пропорцію, одержуємо

$$x = m(BaSO_4) \cdot \frac{M(S)}{M(BaSO_4)}$$

Відношення молярної маси визначуваного компонента до молярної маси гравіметричної форми називають *фактором перерахунку*, або гравіметричним фактором (множником) і позначають буквою F . Отже, $F = \frac{M(S)}{M(BaSO_4)}$.

І в загальному вигляді можна записати $x = mF$.

Під час розрахунку гравіметричного фактору необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти в хімічних формулах визначуваної речовини і гравіметричної форми, з тим щоб число атомів досліджуваного компонента в чисельнику і знаменнику дроби було однаковим.

Наприклад, для розрахунку вмісту Mg за масою MgP_2O_7 фактор перерахунку буде дорівнювати

$$F = \frac{2M(Mg)}{M(MgP_2O_7)}$$

При аналізах, що мають практичне значення, розраховують процентний вміст (%) елемента в певній наважці (g) досліджуваної сполуки $\% = \frac{mF \cdot 100}{g}$.

Оскільки масу осаду знаходять з чотирма значущими цифрами, то і фактор перерахунку, і всі результати аналізу мають містити чотири значущі цифри.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Суть гравіметричного аналізу. Основні методи та операції гравіметричного аналізу. Переваги і недоліки методу.
2. Які умови потрібно створювати для одержання кристалічних і аморфних осадів.
3. Які є причини забруднення осадів.
4. Промивання осадів: вибір рідини для промивання різних осадів. Об'єм промивної рідини і способи промивання.
5. Класифікація осаджувачів в гравіметричному аналізі. Правило вибору осаджувача.
6. Знайдено, що суміш аргентум хлориду і аргентум броміду містить 66,35 % аргентуму. Який вміст броміду?
7. Яка маса сульфуріду міститься в 5,6720 г бврій сульфату.
8. Розрахувати гравіметричний фактор для визначення хлору в аргентум хлориді, аргентуму в аргентум сульфаті, ферум(III) оксиду в ферум(III) ортофосфаті.

Рекомендована література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз. – К.: ЦУЛ. - 2002. – 524 с.
2. Ярославцев А.А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. – М.: Высшая школа. - 1973. – 240 с.
3. В.Н.Алексеев. Количественный анализ. – М.: Высшая школа. – 1973.- 585 с.

Тема 9. Титриметричні методи аналізу

Лекція 13. Загальна характеристика титриметричного аналізу

Мета. Розкрити суть і основні положення титриметричного аналізу, основні етапи і техніку проведення аналізу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять та основних положень, що можуть бути застосовані у організації роботи майбутніх фахівців в аналітичній лабораторії.

План:

1. Загальні відомості. Суть титриметричного аналізу. Вимоги, які ставляться до реакцій у титриметричному аналізі.
2. Вирази концентрації розчинів у титриметричному аналізі.
3. Мірний посуд, що використовують у титриметричному аналізі
4. Класифікація титриметричних методів
5. Способи приготування розчинів у титриметричному аналізі.
6. Точка еквівалентності. Кінцева точка титрування

7. Розрахунки у титриметричному аналізі. Класифікація методів титриметричного аналізу.

Суть титриметричного аналізу

При титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реагента, що витрачається на проведення реакції, концентрація (або титр) якого завжди точно відома. Таким чином, в титриметричному (об'ємному) аналізі кількісне визначення хімічних речовин здійснюється найчастіше шляхом точного вимірювання об'ємів розчинів двох речовин, що вступають між собою в реакцію.

Під титром зазвичай розуміють число грамів або міліграмів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину. Наприклад, вираз «титр H_2SO_4 дорівнює 0,0049 г/мл» означає, що кожен мілілітр даного розчину сульфатної кислоти містить 0,0049 г H_2SO_4 . Титр позначається літерою Т із зазначенням формули відповідної речовини. Так, в даному випадку: $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0049 \text{ г / мл}$.

Розчин, титр якого точно відомий, називається титрованим. Від слова титр в титриметричному аналізі походить ряд термінів, наприклад титрування.

Титрування – процес установлення точної концентрації досліджуваного розчину за допомогою іншого розчину (титранту), концентрація якого відома і є точною. При титруванні точно вимірюють об'єми досліджуваного розчину (градуйованою піпеткою або піпеткою Мора) і робочого розчину (бюреткою). Закінчення хімічної реакції фіксується за допомогою індикаторів (зовнішніх і внутрішніх).

Бюретка - циліндрична градуйована скляна трубка з краном або гумовим затвором для точного дозування та відмірювання невеликих кількостей рідини. Великі поділки нанесені через кожен мілілітр, а дрібні — через 0,1-0,2 мл. Бюретками вимірюють об'єми титранту при титруванні. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25 та 50 мл.

Піпетка - мірний або дозуючий пристрій у вигляді трубки, або ємність з трубкою, яка має носик з малим отвором для обмеження швидкості витікання рідини.

Точка еквівалентності - момент титрування, під час якого титрант і досліджуваний розчин прореагували в еквівалентних (однакових) кількостях.

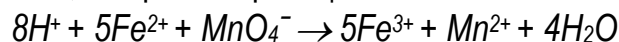
Точка кінця титрування – момент титрування, під час якого змінюються певні властивості розчину (зміна забарвлення індикатора, помутніння тощо).

Точка еквівалентності часто не співпадає з точкою кінця титрування.

Одна з найбільш істотних особливостей титриметричного аналізу в тому, що *при титруванні використовують не надлишок реагенту, а кількість його, що точно відповідає рівнянню реакції і хімічно еквівалентна кількості досліджуваної речовини.*

Саме на еквівалентності ґрунтується обчислення результатів аналізу.

Необхідно досить точно встановити момент настання еквівалентності або, як кажуть, *фіксовану точку еквівалентності*. У деяких випадках таке фіксування виявляється можливим завдяки тому, що забарвлений реагент в процесі реакції змінює своє забарвлення. Наприклад, якщо підкислений сульфатною кислотою розчин FeSO_4 титрувати розчином KMnO_4 , то протікає реакція:



При цьому забарвлення кожної краплі KMnO_4 , яку додають майже миттєво зникає. Це обумовлено відновленням Fe^{2+} -іонами інтенсивно забарвлених MnO_4^- іонів до майже безбарвних Mn^{2+} -іонів. Але як тільки всі іони феруму Fe^{2+} будуть окиснені до Fe^{3+} , одна зайва крапля KMnO_4 забарвить розчин в блідо-малиновий колір; це показує, що точку еквівалентності вже перейдено і титрування потрібно закінчити. Таким чином, його закінчують не строго в точці еквівалентності, а дещо "перетитровують", тобто з останньою краплею титрованого розчину вводять невеликий надлишок KMnO_4 . Точка кінця титрування не збігається з точкою еквівалентності. Внаслідок цього виникає деяка похибка, звана помилкою титрування. Так як титрований розчин KMnO_4 дуже розбавлений і надлишок його не перевищує однієї краплі, ця помилка мала і нею можна знехтувати.

При титруванні хлоридів розчином AgNO_3 згідно реакції $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

додавати титрований розчин AgNO_3 продовжують до припинення випадання осаду AgCl . Зручніше, для полегшення фіксування точки еквівалентності додати до розчину NaCl кілька крапель розчину K_2CrO_4 . Відомо, що Ag^+ осаджує як Cl^- , так і CrO_4^{2-} . Однак розчинність AgCl ($1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) значно менше розчинності Ag_2CrO_4 ($6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), і концентрація іонів CrO_4^{2-} мала, тому в першу чергу досягається добуток розчинності AgCl , який і випадає у вигляді білого осаду. І тільки тоді, коли практично всі Cl^- іони будуть осаджені, буде досягнуто величини добутку розчинності аргентум хромату, який почне виділятися у вигляді цегляно-червоного осаду. Момент початку утворення Ag_2CrO_4 при введенні в розчин однієї зайвої краплі розчину AgNO_3 встановити дуже легко, оскільки чисто-білий до того осад набуває червонувато-бурого відтінку.

Речовини, в яких подібно $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ спостерігаються будь-які легко помітні зміни при титруванні (наприклад, зміна забарвлення, випадання осаду тощо) і тим самим дозволяють фіксувати точку еквівалентності, називаються індикаторами.

До них відносяться, наприклад, лакмус, фенолфталеїн, метиловий оранжевий і деякі інші речовини, що використовують в реакціях нейтралізації.

Відомі також індикатори для реакцій окиснення—відновлення і осадження. Детальніше різні індикатори та хімізм їх дії розглянуті у відповідних розділах титриметричного аналізу. Варто зауважити тільки, що далеко не для кожної реакції відомі необхідні індикатори. Разом з тим навіть за наявності індикаторів застосування їх не завжди можливе. Зазвичай не можна титрувати з індикаторами сильно забарвлені або мутні розчини, оскільки зміну забарвлення індикатора стає важко відрізнити.

В таких випадках точку еквівалентності іноді фіксують за зміною деяких фізичних властивостей розчину при титруванні. На цьому принципі ґрунтуються електротитриметричні методи аналізу. Так, наприклад, кондуктометричний метод, при якому точку еквівалентності встановлюють, вимірюючи електропровідність розчину; потенціометричний метод, оснований на вимірюванні окисно-відновного потенціалу розчину та ін.

Алгоритм характеристики методу об'ємного аналізу

1. Основне хімічне рівняння методу
2. Титрант, методика приготування його розчину. Розрахунки наважки
3. Вихідна речовина, методика приготування її розчину. Розрахунки наважки
4. Стандартизація титранту. Хімізм, розрахунки. Хімічні реакції

5. Індикатор, фіксування кінця титрування. Спосіб дії індикатора. Можливі хімічні реакції
6. Умови титрування (середовище, температура, каталізатори)
7. Способи титрування (пряме, непряме)
8. Аналіз досліджуваної речовини: методики, хімічні реакції, розрахунки

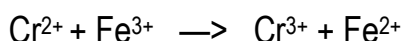
Вимоги до реакцій у титриметричному аналізі

1. Робочий і досліджуваний розчини повинні реагувати в еквівалентних співвідношеннях.
 2. Можливість тим чи іншим способом фіксувати точку еквівалентності
 3. Кількісний хід реакції аж до рівноваги, яка характеризується відповідною величиною константи рівноваги реакції. Ця константа повинна бути достатньо велика або, іншими словами, константа рівноваги оборотної реакції — мала, інакше точне титрування стає неможливим.
 4. Для титриметричного аналізу можна застосовувати тільки ті реакції, які протікають з достатньою швидкістю. Точно фіксувати точку еквівалентності реакцій, які йдуть повільно вкрай важко або навіть неможливо; розчин обов'язково буде перетитрований.
 5. Необхідно, щоб титрований розчин реагенту витрачався виключно на реакцію з досліджуваною речовиною. Іншими словами, при титруванні *не повинні відбуватися побічні реакції*, що роблять точне обчислення результатів аналізу неможливим. Також неприпустимо наявність у розчині речовин, що заважають перебігу реакції або перешкоджають фіксуванню точки еквівалентності.
- Зазначені вимоги до реакцій обмежують область застосування титриметричного аналізу.

Способи титрування в об'ємному аналізі

Метод прямого титрування. В цьому випадку досліджуваний розчин титрують розчином титранта (або навпаки) у присутності індикатора до досягнення кінцевої точки титрування.

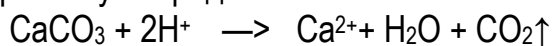
Метод заміщення. Цей метод застосовують тоді, коли з тих чи інших причин важко визначити точку еквівалентності, наприклад при роботі з нестійкими речовинами. Так, при визначенні Cr^{2+} , який легко окиснюється киснем повітря і який при безпосередньому титруванні окисником визначити важко, аналіз проводять так: до певного об'єму солі хрому (II) додають надлишок титрованого розчину солі феруму (III), відбувається реакція:



У результаті реакції утворюється еквівалентна вмісту Cr^{2+} кількість Fe^{2+} , титрування якого окисниками труднощів не викликає. Таким чином, іони Cr^{2+} заміщають на іони Fe^{2+} , які відтитровують, і тим самим визначають вміст Cr^{2+} .

Метод зворотного титрування (титрування по залишку). Цей метод застосовують, коли немає відповідного індикатора або коли головна реакція протікає

не дуже швидко. Наприклад, для визначення CaCO_3 наважку речовини обробляють надлишком титрованого розчину хлоридної кислоти:



Частину HCl , що залишилася після реакції (залишок) титрують розчином луку і тим самим визначають кількість, що не прореагувала в реакції з CaCO_3 . Знаючи взятую кількість HCl , розраховують вміст CaCO_3 в пробі.

Яким би з методів не проводилося визначення, завжди передбачається:

- 1) точне вимірювання об'ємів одного або двох реагуючих розчинів;
- 2) наявність титрованого розчину, за допомогою якого проводять титрування;
- 3) обчислення результатів аналізу.

Метод піпеткування. Наважку вихідної (або аналізованої) речовини розчиняють у мірній колбі, доводять водою до мітки і ретельно перемішують розчин, багаторазово перевертаючи закриту корком мірну колбу. Піпеткою відбирають окремі порції розчину, що містять *аліквотну* частину наважки, і титрують їх.

Метод окремих наважок. Беруть окремі, близькі за величиною наважки вихідної (або аналізованої) речовини і, розчинивши кожну з них у довільному об'ємі води, повністю титрують одержані при цьому розчини.

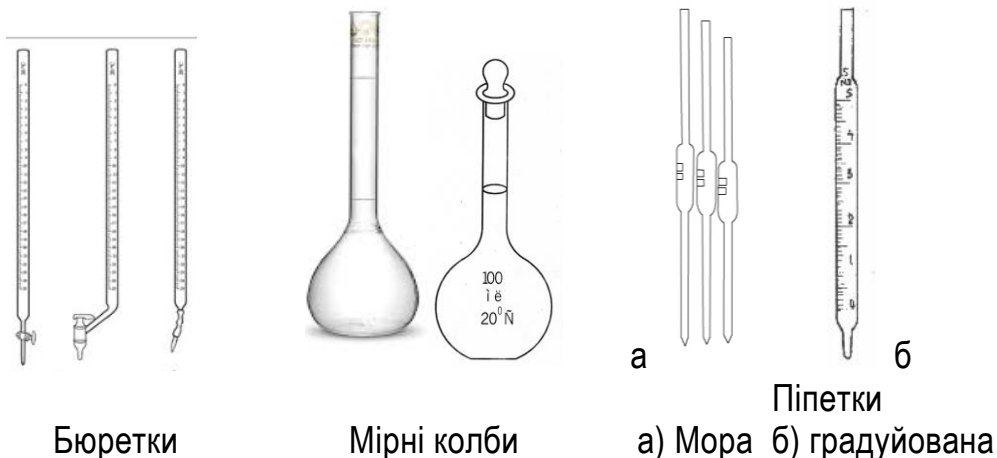
Метод окремих наважок, при якому об'єм вимірюють тільки один раз (бюреткою), повинен давати більш відтворювані результати, ніж метод піпеткування, при якому об'єм вимірюють три рази (мірної колбою, піпеткою і бюреткою). Що стосується методу піпеткування, то він вимагає меншої затрати часу внаслідок зменшення кількості зважувань.

Мірний посуд, що використовують у титриметричному аналізі

Важливими умовами при виконанні титриметричного аналізу є вміння виготовляти робочі розчини точно відомої концентрації, правильне встановлення точки еквівалентності, правильний вибір а індикатора, а також вміння точно вимірювати об'єми розчинів, які витрачаються на титрування.

Для точного вимірювання об'ємів розчинів у титриметричному аналізі використовують мірні колби, піпетки і бюретки. Кожний з цих видів посуду має цілком певне призначення.

Точний вимірювальний посуд



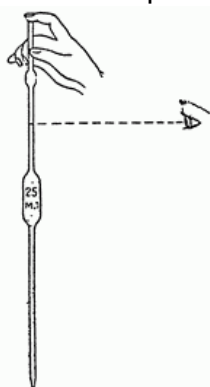
Мірні колби – це колби з довгими шийками, на яких є риска, що відповідає об'єму колби. На шийці колби позначено її місткість, яка відповідає дійсності при 20°C. Мірні колби різної місткості використовують для приготування розчинів. Наважку вихідної речовини розчиняють в стакані або обережно переносять у мірну колбу. Старанно промивають стакан, наливають обережно воду у колбу до риски на шийці. Останні порції води треба добавляти дуже обережно, поки нижній меніск рідини в колбі торкнеться риски. Для цього зручно користуватися піпеткою або крапельницею. При спостереженні рівня меніска око спостерігача повинно бути на одному рівні з рисою колби. Довівши об'єм розчину до риски, колбу закривають корком і ретельно перемішують розчин.

З колби розчин для титрування відбирають піпеткою. Об'єм розчину, який відбирають піпеткою називають аліквотою (аліквотний об'єм).

Піпетки призначені для відбирання певного об'єму розчину і відповідно до цього калібровані на виливання. Піпетка з поділками, нанесеними по всій її довжині (градуйована піпетка), не зовсім точна, використовується для приблизного відмірювання розчинів. Більш точними є піпетки з розширенням, які мають на тонкій шийці одну риску (піпетки Мора). Найбільш поширені піпетки Мора місткістю 5, 10, 20, 25 і 50 мл. Втягують розчин у піпетку за допомогою дозатора або гумової груші трохи вище поділки, знімають дозатор або грушу і закривають отвір піпетки вказівним пальцем. Зайвий розчин виливають, обережно зменшуючи тиск пальця на отвір піпетки і доводять нижній меніск розчину до лінії поділки. При цьому поділка на шийці піпетки має бути на рівні очей.

При виливанні розчину кінчик піпетки повинен торкатися до стінок посудини, щоб розчин не розбризкувався. Не слід видувати розчин, який залишився у кінчику піпетки.

Бюретки призначені для титрування – повільного додавання робочого розчину до розчину досліджуваної речовини. Бюретка являє собою скляну трубку з краном або гумовою трубкою і нанесеними по всій її довжині поділками. Бюреткою можна вимірювати об'єми з точністю до 0,02 мл.



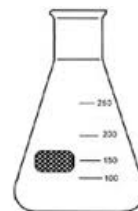
Неточний вимірювальний посуд



Мірний циліндр



Мірні стакани



Конічна колба (Ерленмеєра)

Мірні циліндри не призначені для точного вимірювання об'ємів. Тому їх використовують лише для відмірювання об'ємів будь-яких додаткових реактивів, а також під час приготування розчинів методом приблизної наважки.

Для титрування використовують *конічні колби (колби Ерленмеєра)* які мають плоске дно, конічний корпус і циліндричне горло. Колба названа за іменем німецького хіміка Еміля Ерленмеєра, який створив її в 1861 р.

Колба Ерленмеєра зазвичай має бічні риски - градуювання, щоб бачити приблизний об'єм, а також має пляму з заґрунтованого скла або із спеціальної грубої білої емалі, на якій можна зробити позначку олівцем. Вона відрізняється від лабораторної склянки конічною формою і вузьким горлом.

В *мірних стаканах* можна зважувати кристалічні речовини, відміряти воду для промивання піпеток і бюреток.

Класифікація методів титриметричного аналізу

Методи титриметричного аналізу можна класифікувати за характером хімічної реакції, що лежить в основі визначення речовин, і за способом титрування.

За характером хімічної реакції титриметричні визначення можна поділяти на методи:

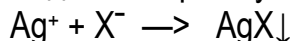
- метод кислотно-основного титрування (нейтралізації);
- методи осадження та комплексоутворення;
- метод окиснення-відновлення.

Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації). Сюди відносяться визначення, основані на взаємодії кислот і основ, тобто на реакції нейтралізації:

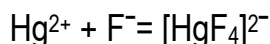


Методом кислотно-основного титрування (нейтралізації) визначають кількість кислот (алкаліметрія) або основ (ацидиметрія) у досліджуваному розчині, кількість солей слабких кислот і слабких основ, а також речовин, які реагують з цими солями. Застосування неводних розчинників (спирти, ацетон і т.п.) дозволило розширити коло речовин, які можна визначати даним методом.

Методи осадження і комплексоутворення. Сюди відносяться титриметричні визначення, основані на осадженні того чи іншого іона у вигляді малорозчинної сполуки або зв'язування його в малодисоційований комплекс. Наприклад, *аргентометрія*, яка застосовується для кількісного визначення галогенідів або іонів аргентуму і оснований на реакціях осадження аргентум галогенідів:



(де X – іони Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻) або *флуорометрія*, оснований на реакціях комплексоутворення, в яких лігандом є F⁻- іон:



Методи окиснення — відновлення (редоксиметрія). Ці методи оснований на реакціях окиснення і відновлення. Їх називають за назвою титрованого розчину реагента, наприклад: *перманганатометрія*, в якій використовуються реакції окиснення калій перманганатом KMnO₄; *йодометрія*, в якій використовуються реакції окиснення йодом або відновлення I⁻ - іонами; *дихроматометрія*, в якій використовуються реакції окиснення калій дихроматом K₂Cr₂O₇; *броматометрія*, в якій використовуються реакції окиснення калій броматом KBrO₃.

До методів окиснення - відновлення відносяться також *цериметрія* (окиснення Ce^{4+} -іонами), *ванадометрія* (окиснення VO_3^- -іонами), *титанометрія* (відновлення Ti^{3+} -іонами).

Способи приготування розчинів

Приготування титрованих розчинів

Титрованими розчинами називаються розчини точно відомої концентрації.

1. *За точно взятою наважкою.* Беруть на аналітичних вагах точну наважку відповідної речовини, розчиняють її у мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до мітки. Знаючи масу розчиненої речовини (m) і об'єм отриманого розчину (V), обчислюють його титр $T = \frac{m}{V}$ або молярну концентрацію еквівалента $C_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V}$

Титровані розчини, отримані таким чином, називаються *розчинами з приготовленим титром*, або стандартними (точними) розчинами. Їх застосовують у титриметрії як стандартні розчини для кількісного визначення тих чи інших речовин і для встановлення титрів інших розчинів.

Описаний спосіб приготування титрованих розчинів не можна застосовувати для приготування титрованих розчинів таких речовин, як HCl , NaOH і т. д. Дійсно, точна концентрація водних розчинів HCl завжди невідома. Отже, навіть взявши точну наважку цього розчину, не можна розрахувати, скільки грамів гідроген хлориду вона містить. Те ж саме відноситься і до NaOH , який поглинає з повітря CO_2 і пари води, внаслідок чого його маса змінюється. Тому кількість NaOH у взятій наважці також не буде точно відома.

З цих прикладів випливає, що описаним вище способом можна готувати титровані розчини тільки тих речовин, які задовольняють таким *вимогам*:

а) *Речовина має бути хімічно чиста*, тобто не повинна містити сторонніх домішок у таких кількостях, які можуть вплинути на точність аналізу (не більше 0,05-0,1%).

б) *Склад речовини повинен строго відповідати формулі.* Наприклад, кристалогідрати повинні містити рівно стільки води, скільки відповідає їх формулам.

в) *Речовина має бути хімічно стійкою (при зберіганні і в твердому вигляді, і в розчині)*, бо інакше легко порушується відповідність її складу формулі, про яку говорилося вище.

г) *Бажана велика молярна маса еквівалента речовини*, що дозволяє збільшити точність встановлення молярної концентрації еквівалента розчину.

Речовини, що задовольняють зазначеним вимогам називаються *вихідними* або *стандартними*, оскільки користуючись ними, встановлюють титри всіх інших речовин.

2. *З фіксаналу.* Для отримання титрованих розчинів на практиці часто користуються наявними у продажу «фіксаналами». Вони являють собою запапані в скляну ампулу точно зважені кількості різних твердих речовин або точно відміряні об'єми титрованих розчинів, необхідні для виготовлення 1 л розчину точно відомої нормальності, наприклад 0,1 н., 0,05 н. і т.д. Приготування титрованого розчину фіксаналу зводиться до того, щоб кількісно перенести вміст ампули в мірну колбу ємністю 1 л, після чого розчинити речовину і отриманий розчин довести до мітки водою. Для перенесення речовини з ампули в мірну колбу в горло мірної колби вставляють лійку, оснащену

вістрям, об яке пробивають тонке дно попередньо ретельно вимитої ампули. Щоб повністю видалити з ампули речовину, далі пробивають загостреною скляною паличкою стінку ампули в заглибленні, що знаходиться у верхній її частині. Через утворений отвір ретельно ополіскують середину ампули струменем води з промивалки, промивають лійку і, видаливши її, доводять об'єм рідини в колбі водою до мітки.

Приготування розчинів із встановленим титром

За приблизною наважкою. Якщо речовина не задовольняє перерахованим вимогам до вихідних (стандартних) речовин, то спочатку готують її розчин приблизно потрібної молярної концентрації еквівалента. Паралельно з цим готують титрований розчин якої-небудь підходящої вихідної речовини. Далі один з розчинів відтитровують іншим і, знаючи концентрацію розчину вихідної речовини, обчислюють точну концентрацію приготованого розчину.

Наприклад, концентрацію розчину NaOH встановлюють в результаті титрування ним розчину оксалатної кислоти. Ця кислота може бути отримана хімічно чистою і строго відповідати своїй формулі $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ шляхом перекристалізації. Відповідно до цього концентрацію її розчину знаходять діленням величини точної наважки на об'єм розчину і молярну масу еквіваленту.

Титровані розчини, концентрацію яких знаходять (як для NaOH) в результаті титрування або ваговим аналізом розчину, називаються *стандартизованими розчинами*, розчинами з встановленим титром, іноді їх називають «робочими» розчинами.

Звідси ясно, яке велике значення мають у титриметричному аналізі вихідні речовини. Чим краще вони відповідають перерахованим вище вимогам, тим точніше можуть бути встановлені концентрації «робочих» розчинів (тобто титрованих розчинів, що застосовуються при визначеннях) і тим менше буде похибка цих визначень.

Концентрацію робочих розчинів не завжди встановлюють за вихідними речовинами. Наприклад, встановити концентрацію розчину NaOH можна також шляхом титрування його розчином HCl, концентрація якого встановлена за відповідною вихідною речовиною. Такий метод зручний у тому відношенні, що при ньому зменшується число вихідних речовин і, отже, економиться час, що витрачається на їх очищення. Проте він менш точний, тому що похибки, що допускаються при встановленні окремих концентрацій, при цьому сумуються.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Загальні прийоми титрування. Порівняння точності методів піпетування і окремих наважок.
2. Класифікація індикаторів у титриметрії.
3. Закон еквівалентів та використання його у розрахунках.
4. Класифікація хімічного посуду та його призначення у титриметрії.
5. Виготовлені і встановлені робочі розчини. Стандарт-титри (фіксанали).

Рекомендована література

1. А.С. Середа. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: Фітосоціоцентр. – 2006. - С. 134-186

2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 405-427.
3. В.П.Васильев. Аналітическая химия. Т.1. - Гравиметрический и титриметрический методы анализа. - М.: Высшая школа. - 1989. С. 191-209
4. В.Н.Алексеев. Количественный анализ. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 232-313

Лекція 14. Методи кислотно-основного титрування (нейтралізації)

Мета. Розкрити основні поняття кислотно-основної взаємодії, ввести поняття точки еквівалентності, робочого розчину, індикатори. Навчити розраховувати і будувати криві титрування.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності дослідника та організації робочого місця в хімічній лабораторії.

План:

1. Суть методу кислотно-основного титрування. Робочі розчини. Точка еквівалентності. Кінцева точка титрування.
2. Ацидиметрія. Встановлення титру робочих розчинів
3. Алкаліметрія. Основні положення та приклади застосування.
4. Індикатори. Теорії індикаторів. Інтервал переходу. Показник переходу індикатора рК. показник титрування рТ.
5. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину скачка титрування.
6. Індикаторні помилки титрування
7. Застосування кислотно-основного титрування

Робочі розчини методів нейтралізації

До методів кислотно-основного титрування (нейтралізація) відносять всі визначення, в основі яких лежить реакція:



Основними робочими розчинами в цих методах є розчини кислоти (HCl або H₂SO₄) і розчини лугів (NaOH або KOH).

У методах нейтралізації можна, користуючись титрованим розчином якої-небудь кислоти, проводити кількісне визначення лугів (*ацидиметрія*) або, користуючись титрованим розчином лугу, кількісно визначати кислоти (*алкаліметрія*), а також вміст деяких кислих і основних солей та солей, що гідролізують.

Ацидиметрія

1. Основне рівняння методу: $OH^- + H^+ = H_2O$. Під час титрування розчину лугу розчином кислоти OH^- іони зв'язуються H^+ -іонами і концентрація їх в розчині поступово збільшується, а рН розчину зменшується. За деякого певного значення рН досягається точка еквівалентності і титрування в цей момент повинно бути припинено.

2. Титранти - 0,1 н; 0,05 н розчини HCl, H₂SO₄

Ці речовини не відповідають вимогам, які пред'являються до стандартних речовин, оскільки концентровані кислоти гігроскопічні й леткі. Тому їх титровані розчини не

можна готувати, виходячи з точної наважки речовини, їх готують шляхом розведення концентрованих кислот у циліндрах. Приготовлені розчини, не мають точної концентрації, тому вони називаються розчини з установленим титром. Їх титр установлюють за розчинами вихідних (стандартних) речовин.

В якості стандартних речовин для встановлення титру кислот частіше всього застосовують натрій тетраборат (буру) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або безводний натрій карбонат (соду) Na_2CO_3 . Ці речовини можуть бути отримані практично вільними від домішок, суворо відповідають своїм формулам. Розчини їх мають сильнолужну реакцію і можуть титруватися кислотами.

Приготування робочого розчину кислоти. Попередньо проводять розрахунок об'єму концентрованого розчину кислоти, який необхідно взяти для розведення.

1) Розраховують масу речовини HCl або H_2SO_4 у розведеному розчині (Секв \approx 0,1н) за формулою $m = C_{\text{екв}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot M_{\text{екв}}$. $M_{\text{екв}}(\text{HCl})=36,5$ $M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) =49$ г/моль екв.

2) Перераховують масу речовини на масу концентрованого розчину з певною масовою часткою $m(p\text{-ну})=m(\text{реч}) : w$.

3) Оскільки розчини зручніше не зважувати, а відміряти об'єми, розраховують об'єм концентрованого розчину кислоти за формулою $V = m(p\text{-ну}) : \rho$. Концентровані кислоти не є вихідними речовинами, тому їх розчини можна готувати у мірному циліндрі.

Приготування розчину вихідної речовини. У стаканчику беруть наважку бури або натрій карбонату на аналітичних вагах, розраховану за формулою

$$m = C_{\text{екв}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot M_{\text{екв}}$$

$$f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = f_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2.$$

У стакані розчиняють дистиллятом (у випадку з бурою беруть гарячий дистиллят) і розмішують чистою паличкою до повного розчинення солі. Одержаний розчин кількісно перенесуть у мірну колбу і доводять до мітки дистиллятом. Розраховують концентрацію (моль екв/л) стандартного розчину вихідної речовини.

Встановлення концентрації робочого розчину кислоти

При взаємодії розчину кислоти з розчином бури або соди в точці еквівалентності утворюється дуже слабка кислота H_3BO_3 ($K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$) або H_2CO_3 ($K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$), завдяки чому середовище стає слабокислим, тому титрування слід проводити з сильним індикатором, наприклад, метиловим оранжевим (рТ = 4).

У попередньо підготовлену бюретку заливають розчин кислоти. Піпеткою Мора відміряють аліквотний об'єм розчину вихідної речовини і вміщують його у колбу Ерленмейєра. Туди ж додають 2-4 краплини 0,1 % водного розчину метилового оранжевого. При цьому розчин у колбі набуває жовтого забарвлення. Розчин вихідної речовини поступово титрують робочим розчином кислоти до зміни забарвлення рідини в колбі з жовтого на червоне.

Титрування проводять декілька разів, але не менше трьох. За трьома близькими значеннями об'єму кислоти розраховують середній об'єм і концентрацію розчину робочого розчину кислоти за формулою:

$$C_{\text{кислоти}} = C_{\text{вихречов}} \cdot \frac{V_{\text{вихречов}}}{V_{\text{(кислоти)сер.}}}, \text{ моль екв/л}$$

Алкаліметрія

1. Основне рівняння методу: $H^+ + OH^- = H_2O$. Якщо титрувати розчин будь-якої кислоти розчином лугу, то OH^- іони лугу зв'язують H^+ іони кислоти і концентрація їх поступово зменшується, а рН розчину зростає. За деякого певного значення рН досягається точка еквівалентності і додавання лугу повинно бути припинено.

2. Титранти- 0,1 н; 0,05 н розчини NaOH, KOH. Приготувати ці титр анти за точною наважкою не можна, оскільки луги дуже гігроскопічні і містять домішки. Тому готують розчини за методом приблизної наважки.

Для встановлення титру лугів найчастіше користуються оксалатною кислотою $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ або бурштиною кислотою $H_2C_4H_4O_4$. Обидві ці кислоти - тверді кристалічні речовини. Після перекристалізації вони також виходять досить чистими, суворо відповідними своїм формулам. Бурштинова кислота в якості стандартної речовини зручніше оксалатної, оскільки вона не містить кристалізаційної води.

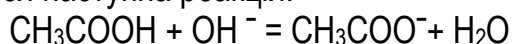
У різних випадках титрування доводиться закінчувати при різних значеннях рН, що залежить від природи реагуючих між собою кислоти і основи (а також від їх концентрацій).

Наприклад, титрування сильної кислоти (НС1) сильною основою (NaOH) відбувається за схемою $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

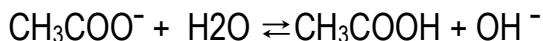
У цьому випадку при досягненні точки еквівалентності кількість доданого лугу буде еквівалентна кількості кислоти, яку титрують, в цей момент в розчині буде тільки утворена в результаті реакції сіль (NaCl) без будь-якого надлишка кислоти або лугу. Солі сильних кислот і сильних основ не гідролізують, і тому їх розчини мають нейтральну реакцію (рН=7).

Отже, і в точці еквівалентності в розглянутому випадку рН повинен дорівнювати 7. Те ж саме буде, очевидно, і при титруванні іншої сильної кислоти будь-яким лугом, а також при титруванні лугу сильною кислотою.

Однак якщо сильну кислоту замінити слабкою, наприклад оцтовою кислотою, то при титруванні відбуватиметься наступна реакція:



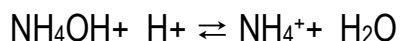
В точці еквівалентності в розчині буде присутня сіль CH_3COONa , гідроліз якої відбувається за схемою:



спричинить значно більшу концентрацію OH^- іонів в розчині.

Відповідно, закінчувати титрування необхідно вже не при рН=7, як у випадку титрування НС1, а при рН > 7.

Точно так само з'ясуємо, що при титруванні слабких основ сильними кислотами, наприклад



в точці еквівалентності реакція розчину спричиняється гідролізом NH_4^+ , що призводить до накопичення H^+ іонів. Отже, в цьому випадку рН в точці еквівалентності повинен бути менше 7.

Індикатори в методах кислотно-основного титрування

Як відомо, реакція нейтралізації не супроводжується видимими змінами, наприклад зміною забарвлення розчину. Тому для фіксування точки еквівалентності доводиться додавати до титрованого розчину відповідний індикатор.

Вище вказувалося, що ознакою досягнення точки еквівалентності слугує набуття розчином певного значення рН. Індикаторами в методі кислотно-основного титрування слугують речовини, забарвлення яких змінюється залежно від зміни величини рН. Тому ці речовини називають кислотно-основними індикаторами. Забарвлення кожного з індикаторів змінюється в певному вузькому інтервалі значень рН, причому цей інтервал залежить тільки від властивостей даного рН - індикатора і зовсім не залежить від природи реагуючий між собою кислоти і основи.

До індикаторів висуваються наступні вимоги:

- 1) забарвлення індикатора при близьких значеннях рН повинно помітно відрізнятися;
- 2) зміна кольору індикатора повинна відбуватися різко в невеликому інтервалі значень рН;
- 3) забарвлення індикатора повинно бути по можливості більш інтенсивним;
- 4) кількість лугу або кислоти, необхідне для зміни забарвлення індикатора, повинна бути на стільки малою, щоб не спотворювались результати титрування;
- 5) зміна забарвлення індикатора повинна бути цілком оборотним процесом.

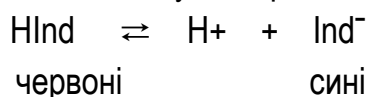
Всі ці вимоги сильно обмежують вибір індикаторів. Незважаючи на велику кількість відомих речовин, що володіють індикаторними властивостями, число індикаторів, що широко застосовуються не перевищує двадцяти. *Дуже велике значення має правильний вибір індикатора при титруванні.* Зробити правильний вибір індикатора для титриметричного аналізу можна лише добре знаючи теорію індикаторів.

Теорії індикаторів

Значення індикаторів для титриметричного аналізу було оцінено хіміками давно. Однак аж до кінця минулого століття дослідження індикаторів носили суто емпіричний характер і не зачіпали суті тих фізико-хімічних процесів, які відбуваються при зміні забарвлення індикаторів. Причиною цього була відсутність загальної хімічної теорії, яка могла б слугувати основою для розробки вчення про індикатори і дозволила б розглядати все різноманіття отриманого експериментального матеріалу з одного спільної точки зору. Такою теорією виявилась теорія, яка виникла в 1887 р. теорія електролітичної дисоціації С. Ареніуса, і вже через 7 років після її виникнення (в 1894 г.) Оствальдом була створена так звана *іонна теорія індикаторів*.

Згідно з цією теорією, *індикатори в методі кислотно-основного титрування являють собою такі слабкі органічні кислоти або основи, в яких неіонізовані молекули і іони мають різне забарвлення.*

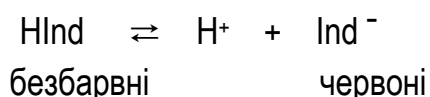
Наприклад, за цією теорією лакмус містить особливу (азолітмінову) кислоту, неіонізовані молекули якої червоного, а аніони — синього кольору. Якщо будь-яку індикаторну кислоту позначати схематично через HInd, а аніони її — через Ind⁻. Тоді іонізацію лакмусу можна представити наступним рівнянням:



При розчиненні лакмусу у воді його неіонізовані молекули, перебуваючи в розчині разом з іонами, надають розчину проміжного, тобто фіолетового забарвлення. Якщо до цього фіолетового розчину лакмусу додати краплю кислоти, наприклад HCl, то наведена вище рівновага зміститься вліво. Іншими словами, введені H⁺- іони зв'яжуть більшу частину присутніх в розчині аніонів Ind⁻ в неіонізовані молекули HInd, і розчин почервоніє.

Навпаки, якщо до розчину лакмусу додати луг, то його OH⁻- іони будуть зв'язувати H⁺- іони індикатора в неіонізовані молекули H₂O. В результаті цього рівновага іонізації індикатора зміститься вправо, тобто в бік накопичення в розчині аніонів Ind⁻, і розчин посиніє.

У лакмуса обидві форми його забарвлені (тобто молекули HInd та іони Ind⁻). Такі індикатори називаються *двоколірними*. Існують також *одноколірні* індикатори, у яких забарвлена лише одна з форм, інша ж безбарвна. До них відноситься, наприклад, фенолфталеїн, в кислих розчинах безбарвний, а в лужних має червоне забарвлення. Враховуючи, що цей індикатор являє собою слабку кислоту і що неіонізовані молекули його повинні накопичуватися в кислому, а аніони в лужному розчинах, можна на підставі даної теорії процес іонізації фенолфталеїну представити так:



За аналогією можна пояснити з точки зору іонної теорії індикаторів і зміну забарвлення основних індикаторів. Якщо неіонізовані молекули такого індикатора позначити через IndOH, а катіони - через Ind⁺, то іонізація індикатора в розчинах зображується схемою: IndOH \rightleftharpoons Ind⁺ + OH⁻

Додаючи до розчину луг, рівновагу іонізації індикатора зміщують вліво, і розчин набуває забарвлення неіонізованих молекул IndOH. При підкисленні (тобто зв'язуванні OH⁻-іонів) воно зміщується вправо, і розчин набуває забарвлення катіонів Ind⁺.

Отже, іонна теорія індикаторів дуже просто і наочно пояснює причину зміни забарвлення індикаторів під впливом введення в розчин H⁺ або OH⁻. Важливою перевагою її є також та обставина, що вона допускає кількісну інтерпретацію. Однак вона не пояснює всіх властивостей індикаторів. Наприклад, виявилось, що забарвлення органічних сполук залежить від будови їх молекул і що, відповідно, змінитися вона може тільки в результаті будь-якої внутрішньої молекулярного перегрупування, що змінює будову індикаторів.

У результаті ряду досліджень виникла інша, так звана *хромофорна теорія індикаторів*.

Свою назву ця теорія одержала тому, що забарвлення органічних сполук пояснюється наявністю в молекулах особливих атомних груп (які містять зазвичай подвійні зв'язки), що називаються *хромофорами*.

До хромофорів відноситься нітрогрупа O = N →, здатна перетворюватися в групу HO—N→, і азогрупа —N = N—, що переходить за відомих умов в групу =N—NH—, і згідно *хромофорної теорії*, дуже часто виявляється причиною зміни забарвлення індикаторів. Крім перерахованих вище груп до хромофорів належать і кілька близько розташованих один до одного карбонільних груп >C = O або подвійних зв'язків тощо.

На забарвлення органічних сполук впливає також присутність іншого роду груп, що називаються *ауксохромами*. На відміну від хромофорів ауксохроми самі по собі не

здатні забарвлювати сполуку, але, будучи перебуваючи з хромофорами, вони підсилюють їх дію, поглиблюючи викликану ними інтенсивність забарвлення.

Найважливішими ауксохромами є групи -OH і -NH₂, а також їх похідні, що містять різні радикали, наприклад групи -OCH₃, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, тощо

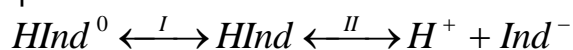
Зміна забарвлення індикаторів є, згідно хромофорної теорії, наслідком ізомерного перетворення, тобто внутрішньомолекулярного перегрупування, що змінює будову індикатора.

З усього сказаного ясно, що в процесі розвитку науки обидві теорії були об'єднані в одну *іонно-хромофорну теорію індикаторів*.

Інтервал переходу індикаторів

Зміна забарвлення кислотно-основних індикаторів відбувається при введенні в розчин H⁺ - і OH⁻-іонів. Але введення цих іонів змінює рН розчину.

Зв'язок між забарвленням того чи іншого індикатора і величиною рН розчину не важко встановити, виходячи з іонно - хромофорної теорії індикаторів. Дійсно, відповідно до цієї теорії в розчині кислотних індикаторів є наступний ланцюг пов'язаних одна з одною рівноваг:



У цій схемі через HInd⁰ позначена одна з таутомерних форм індикатора, через HInd - інша таутомерна форма і через Ind⁻ - аніони, утворені HInd. Оскільки в сильноокислих розчинах практично весь індикатор присутній у вигляді молекул HInd⁰, а в сільнолужних розчинах - у вигляді аніонів Ind⁻, перші можна назвати кислотною формою, а другі - лужною формою індикатора.

$$\frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd^0]} = K_{іоніз} \quad \text{або} \quad \frac{[H^+] \cdot C_{луж.ф}}{C_{кисл.ф}} = K$$

Величина *K* називається *константою іонізації індикатора*.

Око людини має обмежену здатність до сприйняття забарвлень і зазвичай перестає помічати присутність однієї із забарвлених форм індикатора, якщо концентрація приблизно в 10 разів менша за концентрацію іншої форми. Внаслідок цього забарвлення будь-якого індикатора змінюється не при будь-якій зміні рН, а лише в межах певного інтервалу значень рН, що називається *інтервалом переходу індикатора*.

Інтервал переходу простягається зазвичай на одну одиницю рН в той і інший бік від величини рK індикатора, тобто інтервал переходу рН ≈ рK ± 1.

Наприклад, у фенолфталеїну, константа іонізації якого дорівнює 10⁻⁹, інтервал переходу повинен лежати між рН 8 і рН 10, що і спостерігається в дійсності. При цьому аж до рН 8 буде спостерігатися забарвлення кислотної форми індикатора, тобто розчин буде безбарвним, а починаючи з рН 10 - забарвлення лужної форми, тобто червоне. В інтервалі ж від рН 8 до рН 10 безбарвний розчин поступово приймає яскраво-червоне забарвлення.

У метилового оранжевого одну із забарвлених форм око перестає помічати в той момент, коли концентрація її всього в 4 рази менше, ніж концентрація іншої форми. Тому інтервал переходу цього індикатора значно вужче, ніж у більшості інших індикаторів, і лежить в межах рН від 3,0 до 4,4.

При рН 3,0 або менше око бачить забарвлення кислотної форми індикатора (тобто рожеве), а при рН 4,4 або більше - забарвлення лужної форми (жовте). У середині ж зазначеного інтервалу значень рН забарвлення метилового оранжевого поступово переходить з рожевого в жовте, так що кожному значенню рН в цьому інтервалі відповідає певний відтінок забарвлення.

Те значення рН, при якому індикатор змінює своє забарвлення і завершують титрування, називається його показником титрування і позначається через рТ.

Багато індикатора при титруванні застосовувати не рекомендується. Майже завжди достатнім є додавання 1-2 краплі його на 25 мл титрованого розчину.

Індикатори, які змінюють забарвлення в кислому середовищі відносяться до сильних індикаторів, які змінюють забарвлення в лужному середовищі – слабкі. Індикатори, які змінюють забарвлення в інтервалі рН від 5 до 8 мають середню силу

Нижче наведені деякі характеристики і величини для чотирьох найбільш поширених індикаторів:

Індикатор	Забарвлення індикатора		Інтервал рН переходу	рТ	Сила індикатора
	лужне середовище	кисле середовище			
Метилловий оранжевий	жовтий	червоний	3,0-4,4	4,0	Сильний
Метилловий червоний	жовтий	червоний	4,4-6,2	5,5	Сильний
Лакмус	синій	червоний	5,0-8,0	7,0	Середній
Фенолфталеїн	малиновий	безбарвний	8,2-10,0	9,0	Слабкий

Криві кислотно-основного титрування

Криві титрування в методі кислотно-основного титрування є графічним зображенням зміни рН розчину при поступовому додаванні робочого розчину до певної кількості досліджуваного розчину. Для спрощення обчислень (що не призводить до помітних помилок) не враховують розведення розчину в процесі його титрування, а також користуються поняттям «концентрація», а не «активність».

Точка еквівалентності може знаходитися в нейтральному, кислому або лужному середовищах в залежності від природи титрованих речовин. Для того щоб правильно вибрати індикатор, потрібно знати, як змінюється рН у процесі титрування, поблизу точки еквівалентності, яке значення рН має розчин в точці еквівалентності. Щоб відповісти на всі ці питання вдаються до розрахунку та побудові кривих титрування.

Для побудови кривої титрування необхідно знати величини рН в певні моменти титрування і намалювати графік у координатах рН титрованого розчину – об'єм титранта. Обраховують рН в певні моменти титрування до точки еквівалентності, у точці еквівалентності і після точки еквівалентності.

Алгоритм побудови кривої титрування

- а) розрахувати рН того розчину, який титрують
- б) розрахувати рН розчину до точки еквівалентності в який додано 10; 50; 90; 99; 99,9 мл титранта
- в) розрахувати рН розчину в точці еквівалентності
- г) розрахувати рН розчину, який титрують після точки еквівалентності (додано 100,1; 101; 110 мл титранта)
- д) визначити межі рН початку і кінця скачка титрування
- е) визначити який індикатор краще підходить для даного титрування
- ж) визначити помилку титрування за умовою задачі

а) Титрування сильних кислот сильними основами (або навпаки)

Для побудови кривої титрування сильних кислот сильною основою обчислюють рН в момент до початку титрування і до точки еквівалентності за формулою:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{кислоти}}$$

У точці еквівалентності у розчині знаходиться сіль сильної кислоти і сильної основи – продукт реакції. рН такої солі дорівнює 7.

Після точки еквівалентності у розчині знаходиться надлишок лугу, яким титрують, тому рН розраховують за формулою:

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{основи}}$$

Для побудови кривої титрування титрування сильної основи сильною кислотою формули для обчислення ті ж самі. Але спочатку до точки еквівалентності обчислюють рН основи, а після точки еквівалентності рН кислоти.

Для спрощення обчислень будемо вважати, що загальний об'єм розчину при титруванні не змінюється. Насправді цей об'єм до кінця титрування збільшується вдвічі. Очевидно, помилка в обчисленні величини рН без урахування збільшення об'єму дорівнює $\lg 2$, тобто приблизно 0,3. Така помилка в даному випадку на висновках не відіб'ється, і тому з нею можна не рахуватися.

Припустимо, наприклад, що 100 мл 0,1 н розчину HCl титрують 0,1 н розчином NaOH. До початку титрування рН 0,1 н розчину хлоридної кислоти дорівнює 1. Наступні значення рН розчину розраховують у момент коли до 100 мл 0,1 н розчину HCl додано 90 мл 0,1 н розчину NaOH. При цьому 0,9 (тобто 90%) усієї кількості кислоти буде нейтралізовано. Вільної кислоти залишиться в 10 разів менше, ніж її було до початку титрування. А оскільки змінами об'єму нехтують, то можна вважати, що концентрація вільної кислоти ($C_{\text{кисл.}}$) стане в 10 разів менше, ніж була спочатку, тобто буде дорівнювати 0,01 моль/л. Отже, рН розчину в цей момент буде приблизно дорівнювати 2.

Коли до титрованого розчину додають 99 мл NaOH, концентрація вільної HCl зменшується ще в 10 разів, тобто до 0,001 моль / л, а рН розчину зростає приблизно до 3. Так само знайдемо, що при додаванні 99,9 мл NaOH. $C_{\text{кисл.}}$ понизиться до 0,0001 моль / л, а рН зростає приблизно до 4.

Коли до 100 мл взятої для титрування HCl додають рівно 100 мл розчину NaOH тієї ж нормальності, то в розчин вводять якраз еквівалентну що була кислоті кількість лугу, тобто досягають точки еквівалентності. У цей момент розчин буде містити тільки утворену в результаті реакції сіль NaCl. Оскільки ж остання не піддається гідролізу, рН розчину буде дорівнювати 7. Саме в цей момент слід закінчувати титрування. Однак

для того, щоб отримати уявлення про хід зміни рН в тих випадках, коли титрують луг кислотою, продовжимо обчислення аж до 100%-вого надлишку NaOH.

Припустимо, що додано лугу на 0,1 мл більше, ніж потрібно, тобто 100,1 мл. Оскільки концентрація NaOH така ж, як у HCl, ця надлишкова кількість (0,1 мл) лугу повинна створити таку ж концентрацію OH⁻- іонів в розчині, яку концентрацію H⁺- іонів створював надлишок HCl, що дорівнює 0,1 мл.

Відповідно, [OH⁻] в цей момент буде дорівнювати приблизно 10⁻⁴, [H⁺]=10⁻¹⁰ і рН=10. Так само знайдемо, що при використанні 1 мл надлишку лугу [OH⁻]=10⁻³, [H⁺] = 10⁻¹¹ і рН = 11 і т.д.

При побудові кривих титрування на осі абсцис відкладають наявний в різні моменти титрування об'єм титранта кислоти або лугу, а на осі ординат - відповідні їм величини рН розчину. Хід кривої зліва направо характеризує зміну рН при титруванні кислоти лугом. Навпаки, справа наліво - відповідає зміні рН при титруванні лугу кислотою.

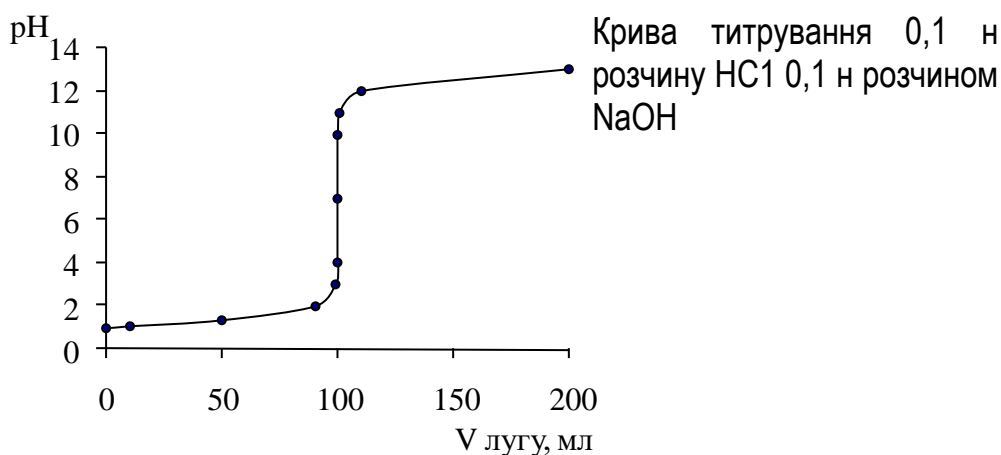
Отримані результати представлені в таблиці, а також у вигляді кривої титрування, зображеної на рисунку.

Зміна рН при титруванні 100 мл 0,1 н розчину HCl 0,1 н розчином NaOH

V _{NaOH} , мл	C _{екв} HCl, мольекв/л	C _{екв} NaOH, мольекв/л	[H ⁺] мольекв/л	[OH ⁻] мольекв/л	рН
0	0,1		10 ⁻¹	10 ⁻¹³	1
90	0,01		10 ⁻²	10 ⁻¹²	2
99	0,001		10 ⁻³	10 ⁻¹¹	3
99,9	0,0001		10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	4
100 (точка екв.)			10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	7
100,1		0,0001	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10
101,0		0,001	10 ⁻¹¹	10 ⁻³	11
110		0,01	10 ⁻¹²	10 ⁻²	12
200		0,1	10 ⁻¹³	10 ⁻¹	13

Розглядаючи криву титрування 0,1 н розчину хлоридної кислоти 0,1 н розчином натрій гідроксиду, перш за все помічаємо, що точка еквівалентності збігається в даному випадку з точкою нейтралізації (рН 7). Далі звертає на себе увагу надзвичайно різкий стрибок рН поблизу кінця титрування. Справді, в той час як при додаванні майже всього (99,9 мл) лугу рН змінюється всього на 3 одиниці (від 1 до 4), перехід від 0,1 мл надлишку кислоти до 0,1 мл надлишку лугу (тобто 99,9 мл до 100,1 мл доданого NaOH) тягне за собою зміну рН на цілих 6 одиниць (від 4 до 10). Якщо ж, як це зазвичай буває на практиці, титрують не 100 мл розчину, а 25 мл, то вказана зміна рН, що відповідає зниженню концентрації H⁺- іонів в мільйон разів (!); відбувається від додавання не 0,2 мл, а 0,2: 4 = 0,05 мл розчину NaOH. Ця кількість його відповідає всього 1-2 краплях розчину. Не важко зрозуміти, що наявність скачка рН в кінці титрування дуже вигідна. Отже, різкій зміні рН розчину від останніх 1—2 крапель лугу повинна відповідати різка зміна відношення C_{кисл.}/C_{лугу}, а відповідно, і різка зміна

забарвлення індикатора. Якби скачка рН на кривій титрування не було, то забарвлення розчину змінювалось би повільно і поступово і було б невідомо, в який момент потрібно закінчувати титрування. Отже, точне титрування було б неможливим.



З усього цього неважко вивести основне *правило вибору індикатора*: для кожного титрування можна застосовувати тільки ті індикатори, показники титрування яких лежать в межах стрибка рН на кривій титрування. Наприклад, при титруванні 0,1 н розчинів сильних кислот сильними основами (або навпаки) практично абсолютно однакові результати дадуть всі індикатори, починаючи від метилового оранжевого (рТ = 4,0) і до тимолфталейну (рТ = 10).

Навпаки, при застосуванні такого індикатора, як тропеолін рТ = 2, розчин HCl був би недотитрований приблизно на 10 мл, що абсолютно неприпустимо.

Якщо концентрації титрованих розчинів дорівнюють 0,01 н, стрибок рН на кривій титрування буде менше за величиною, а саме лежить в межах від 5 до 9. Тому метиловий оранжевий (рТ = 4) і тимолфталейн (рТ = 10) тут застосовувати не можна. Навпаки, метиловий червоний, лакмус, фенолфталейн і т. п. індикатори підійдуть і в цьому випадку. Таким чином, величина стрибка рН при титруванні сильних кислот сильними основами (або навпаки) залежить від концентрації титрованих розчинів.

б) Титрування слабких кислот сильними основами (або навпаки)

Перейдемо тепер до титруванню слабких кислот сильними основами. При обчисленні рН вже не можна концентрацію H^+ - іонів прирівнювати до загальної концентрації кислоти в розчині, оскільки основна її кількість у розчині існує у вигляді неіонізованих молекул і тільки незначна частина іонізує з утворенням H^+ . Тому при обчисленні рН тут виходять з рівняння константи іонізації відповідної слабкої кислоти. Для розрахунку кривої титрування необхідно вивести три формули:

а) розрахунок рН до титрування, тобто в розчині слабкої кислоти:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HAn} - \frac{1}{2} \lg C_{HAn} \quad , \text{де } pK_{HAn} = -\lg K_{HAn}$$

б) розрахунок рН до точки еквівалентності, коли в розчині присутня слабка кислота і її сіль (кислотний буфер):

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{C_{HAn}}{C_{An^-}}$$

в) розрахунок рН в точці еквівалентності, коли в розчині знаходиться тільки сіль слабкої кислоти і сильної основи:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAn} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

г) розрахунок рН після точки еквівалентності, коли в розчині присутній надлишок лугу:

$$pH = 14 + \lg C_{основи}$$

Розглянемо тепер як приклад титрування оцтової кислоти лугом. Припустимо, що 100 мл 0,1 н. розчину CH_3COOH титрують 0,1 н. розчином $NaOH$. Оскільки $K_{CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $pK_{CH_3COOH} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = -(0,24 - 5) = 4,76$.

За наступною формулою знаходимо рН 0,1 н розчину оцтової кислоти:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 2,38 + 0,5 = 2,88$$

Така величина рН відповідає початковій точці кривої титрування.

Перейдемо до розрахунку значень рН у процесі титрування CH_3COOH .

Перш за все розрахуємо, якою буде величина рН розчину в той момент, коли відтитровано 50% оцтової кислоти (тобто до розчину додано вдвічі менше лугу, ніж потрібно за рівнянням реакції, саме 50 мл лугу на 100 мл кислоти). Відтитрована частина кислоти перетворилася на сіль. Тому відношення $C_{кисл}/C_{соли}$ дорівнює відношенню числа мілілітрів невідтитрованої кислоти до числа мілілітрів відтитрованої кислоти (або дорівнює числу мілілітрів доданого лугу). Отже, в даний момент

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{50}{50} = 4,76$$

Таким чином, у той момент, коли відтитрована якраз половина всієї слабкої кислоти, рН розчину дорівнює $pK_{кисл}$. Потрібно відзначити, що в процесі титрування до точки еквівалентності розчин є буферною сумішшю (кислота + сіль кислоти), що визначає повільну і поступову зміну рН у процесі титрування.

Особливий практичний інтерес викликає область стрибка на кривій титрування. Вона лежить в межах значень рН від моменту, коли залишалася 0,1 мл невідтитрованої вільної оцтової кислоти до моменту, коли додано 0,1 мл надлишку лугу. Отже, для моменту початку стрибка

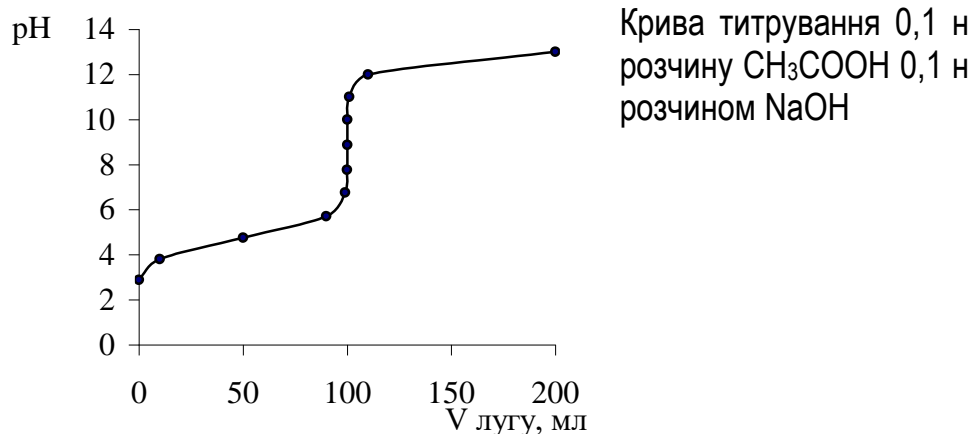
$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 4,76 - (-3) = 7,76$$

Обчислимо за формулою рН в точці еквівалентності при титруванні 0,1 н. розчину CH_3COOH 0,1 н. розчином $NaOH$ (або навпаки). Оскільки зміною об'єму при титруванні нехтують, концентрацією солі ($C_{соли}$) вважаємо рівною початковій концентрації кислоти, тобто 0,1 н. Тоді

$$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 7 + 2,38 - 0,5 = 8,88$$

Переходимо тепер до обчислення рН для тих моментів титрування, коли до розчину додано надлишок NaOH. Останній присутній у розчині разом з утвореною в результаті реакції сіллю CH_3COONa , розчини якої мають лужну реакцію і тому, здавалося б, повинні підвищувати створюваний рН. У дійсності підвищення настільки незначне, що ним можна знехтувати. Іншими словами, можна припустити, що величина рН визначається виключно присутнім в розчині вільним лугом NaOH, тобто концентрацію OH^- можна вважати рівною загальній концентрації NaOH. В кінці стрибка надлишок NaOH дорівнює 0,1 мл 0,1 н. розчину в об'ємі 100 мл. На 1 л це становитиме 1 мл 0,1 н. розчину, а в ньому міститься 0,1: 1000, тобто 10^{-4} , моль OH^- . Відповідно, концентрація OH^- дорівнює 10^{-4} моль/л, концентрація H^+ складає $10^{-14}:10^{-4} = 10^{-10}$ моль/л і рН розчину дорівнює 10. Таким чином, виходить те ж саме значення рН, що й у випадку титрування 0,1 н. розчину HCl . Також співпадуть і всі наступні точки кривої титрування і кривої, розглянутої вище (див. рис.).

На підставі отриманих даних будемо, як зазвичай, криву титрування:



Результати обчислень значень рН наведені в таблиці.

Порівнюючи цю криву з кривою титрування 0,1 н. розчину HCl , бачимо, що:

а) точка еквівалентності вже не збігається тут, як у випадку HCl , із значенням рН - 7, а знаходиться в області рН > 7, саме при рН 8,88;

б) стрибок рН на кривій титрування менше, ніж при титруванні HCl , а саме перебуває в області від рН = 7,76 (при 0,1 мл надлишку кислоти) до рН = 10 (при 0,1 мл надлишку луку);

в) при титруванні оцтової кислоти з чотирьох найбільш уживаних індикаторів може бути застосований лише один фенолфталеїн, оскільки лише його рТ = 9 лежить в межах стрибка титрування. Що стосується метилового оранжевого, то забарвлення його, що відповідає рН 4, з'являється в той момент, коли відтитровані всього 15% від загальної кількості CH_3COOH (див. табл.). Зрозуміло, що застосування цього індикатора при титруванні оцтової кислоти неприйнятно.

Величини рН при 2, 15 і 31 мл NaOH обчислені для зіставлення їх з областю переходу метилового оранжевого; при побудові кривої титрування ці дані можна опустити.

Також непридатним в цьому випадку виявляється і метиловий червоний з рТ=5,5.

Причина зазначеного вище зменшення стрибка на кривій титрування оцтової кислоти в порівнянні з кривою титрування хлоридної кислоти полягає в наступному: CH_3COOH

як слабка кислота створює в розчині значно меншу концентрацію H^+ , ніж HCl . Тому і стрибок на кривій титрування починається тут при більш високому значенні рН (7,76), ніж для HCl (рН 4). Закінчується ж він в обох випадках однаково (при рН 10), оскільки титрують одним і тим же розчином лугу.

Зі сказаного випливає, що чим слабше титрована кислота, тим менше стає стрибок рН кривої титрування..

Зміна рН при титруванні 100 мл 0,1 н розчину CH_3COOH 0,1 н розчином $NaOH$

Додано $NaOH$, мл	Надлишок, мл		$C_{кисл}/C_{соли}$	Обчислення	рН
	к-ти	лугу			
0	100,0	-	-	$pH=4,76/2-1/2lg0,1$	2,88
2,0	98,0	-	98/2	$pH = 4,76 - lg 98 + lg 2$	3,07
15,0	85,0	-	85/15	$pH = 4,76 - lg 85 + lg 15$	4,01
31,0	69,0	-	69/31	$pH = 4,76 - lg 69 + lg 31$	4,41
50,0	50,0	-	50/50	$pH = 4,76 - lg 50 + lg 50$	4,76
90,0	10,0	-	10/90	$pH = 4,76 - lg 10 + lg 90$	5,71
99,0	1,0	-	1/99	$pH = 4,76 - lg 1 + lg 99$	6,76
99,9	0,1	-	0,1/99	$pH = 4,76 - lg 0,1 + lg 99,9$	7,76
100 (т. екв)	-	-	-	$pH=7+4,76/2+1/2lg0,1$	8,88
100,1	-	0,1	-	$[OH^-]=10^{-4}; [H^+]=10^{-10} pH=10$	10
101,0	-	1,0	-	$[OH^-]=10^{-3}; [H^+]=10^{-11} pH=11$	11
110,0	-	10,0	-	$[OH^-]=10^{-2}; [H^+]=10^{-12} pH=12$	12
200,0	-	100,0	-	$[OH^-]=10^{-1}; [H^+]=10^{-13} pH=13$	13

в) Титрування слабких основ сильними кислотами (або навпаки)

Припустимо, що титрують 100 мл 0,1 н розчину NH_4OH ($K=1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK=4,76$) 0,1 н розчином HCl . В початковій точці титрування присутній 0,1 н розчин слабкої основи NH_4OH , рН якого обчислюють за рівнянням:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - \frac{1}{2} K_{осн} + \frac{1}{2} \lg C_{осн}$$

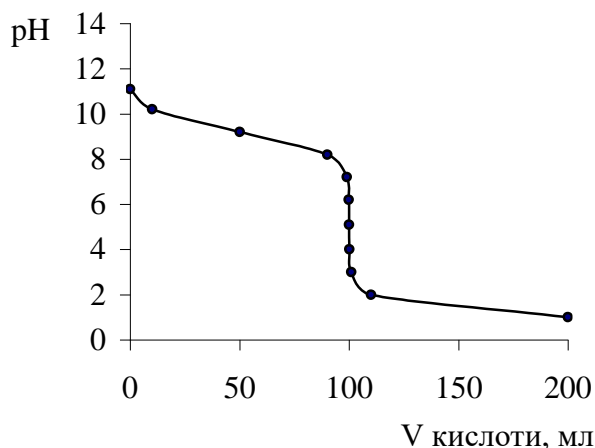
У процесі титрування в розчині до точки еквівалентності утворюється основна буферна суміш. Для проміжних точок титрування, коли поряд з невідтитрованою основою, що залишилась NH_4OH в розчині присутня утворена в результаті реакції сіль NH_4Cl (основний буферний розчин), рН можна розрахувати за формулою

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_{соли}}$$

В точці еквівалентності, коли в розчині присутня сіль NH_4Cl , що гідролізує: рН розраховують за формулою:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$$

Слід звернути увагу на ту обставину, що ця формула відрізняється від виведеної раніше для рН розчинів солей слабких кислот і сильних основ тільки тим, що у попередній формулі члени $\frac{1}{2} pK$ і $\frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ додавали до 7, оскільки одержувана величина рН повинна бути більше 7. В даному випадку вона менше 7, і тому вказані члени доводиться віднімати від 7. Для точок титрування, відповідаючих додаванню надлишку HCl , величина рН обчислюється за загальною концентрацією її в розчині вже відомим з попереднього способом.



Крива титрування 0,1 н розчину NH_4OH 0,1 н розчином HCl

З кривої титрування видно, що

а) точка еквівалентності лежить в області значень рН < 7 (рН 5,11);

б) область стрибка рН знаходиться в межах від рН 6,23 до рН 4,00, тобто змінюється всього на 2,24 одиниці рН, в той час як при титруванні 0,1 н їдкою натру 0,1 н хлоридною кислотою вона становила 6 одиниць рН.

Отже, чим слабкше титрована основа, тим менше стрибок рН на кривій титрування і тим більш обмежений вибір індикаторів. Дуже слабкі основи з $K < 10^{-7}$ так само як і дуже слабкі кислоти, не можна точно відтитрувати через відсутність стрибка рН.

До розглянутого титрування можна застосувати всі ті індикатори, які мають величину рТ, що лежить в межах від 6,23 до 4,0 зокрема метиловий оранжевий (рТ=4,0) і метиловий червоний (рТ=5,5), але не можна титрувати з фенолфталеїном (рТ = 9).

г) Титрування слабких кислот слабкими основами (або навпаки)

При титруванні слабких кислот слабкими основами (або навпаки) кислотна частина кривої титрування відповідає титруванню слабкої кислоти сильною основою. Лужна частина кривої титрування збігається з кривою титрування слабкої основи сильною кислотою.

Для точки еквівалентності величину рН розраховують за формулою:

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

Так, в розглянутому випадку, оскільки $pK_{\text{кисл}} = 4,76$ і $pK_{\text{осн}} = 4,76$

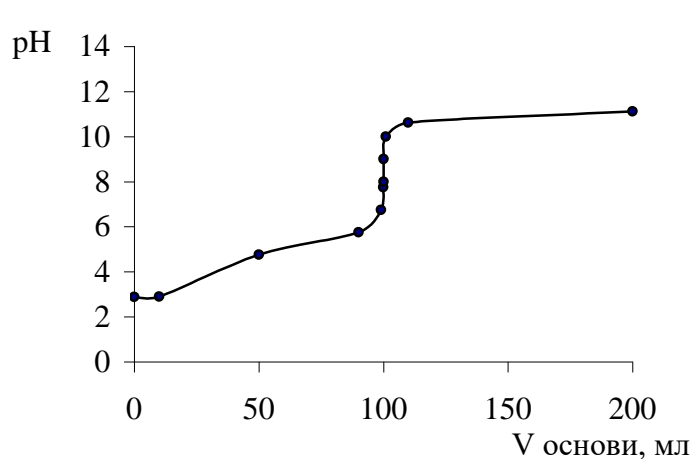
$$pH = - 1/2 pK_{\text{H}_2\text{O}} + 2,38 - 2,38 = 7,00$$

Незалежно від концентрації солі рН розчину в точці еквівалентності дорівнює 7, тобто збігається з точкою нейтралізації. Проте це відбувається лише за умови, якщо $pK_{\text{кисл}} = pK_{\text{осн}}$, тобто якщо між собою реагують кислота і основа однакової сили.

Якщо кислота сильніше (тобто, якщо $pK_{\text{кисл}} < pK_{\text{осн}}$), то рН розчину солі менше 7, тобто розчин має кислу реакцію. В іншому випадку $pH > 7$, тобто розчин солі буде мати лужну реакцію.

Оскільки випадок, який розглядається не представляє практичного інтересу, обчислення кривої титрування опущено й наведено тільки криву титрування

Побудова кривої титрування 0,1н розчину CH_3COOH 0,1 н розчином NH_4OH (або навпаки)



Як видно з рисунку стрибок рН тут відсутній зовсім. Це значить, що точно провести таке титрування не можна, так як забарвлення індикатора буде змінюватися не різко, а поступово. Звідси випливає, що *при титруванні за методом кислотно-основного титрування принаймні одна з реагуючих речовин повинна бути сильним електролітом*. Тому незалежно від того, що титрують, сильні чи слабкі кислоти і основи, завжди в якості робочих розчинів застосовують розчини сильних основ або сильних кислот.

На завершення розглянемо випадок, коли титрований розчин поряд з обумовленою кислотою або основою містить які-небудь сторонні речовини, що впливають на величину рН в точці еквівалентності. Припустимо, наприклад, що титрують розчин натрій гідроксидом, у якому крім HCl є також NH_4Cl . З яким індикатором слід проводити зазначене титрування? Щоб відповісти на це питання, звернемо увагу на ту обставину, що в точці еквівалентності розчин крім NaCl містить також NH_4Cl , який надає йому кислу реакцію. Отже, точка еквівалентності буде тут лежати не при рН 7, а при рН < 7 , як це спостерігалось б при титруванні HCl розчином аміаку. Тому й індикатор слід взяти той же, тобто метиловий оранжевий або метиловий червоний.

При титруванні суміші NaOH з CH_3COONa необхідно застосовувати той самий індикатор, що і при титруванні оцтової кислоти натрій гідроксидом, тобто фенолфталеїном, так як рН розчину в точці еквівалентності визначається в обох випадках у присутності однієї і тієї ж речовини – CH_3COONa .

Індикаторні помилки титрування

Вище було показано, що рТ індикатора, що відповідає точці кінця титрування, як правило, не збігається з рН розчину в точці еквівалентності. Це викликає індикаторну помилку титрування. Внаслідок розбіжності рТ обраного індикатора і рН титрованого розчину в точці еквівалентності розчин зазвичай або дещо перетитровують, або, навпаки, недотитровують. В результаті після закінчення титрування розчин містить деякий надлишок вільної кислоти або вільного лугу. Якщо значення рТ менше ніж рН в точці еквівалентності, то помилка викликана надлишком H^+ - іона і називається протонною помилкою « H^+ - помилкою». Якщо, навпаки, рТ більше, ніж в точці еквівалентності, то помилка викликана надлишком OH^- - іонів і називається гідроксидною помилкою « OH^- - помилкою». Якщо титрують не сильні, а слабкі кислоти і основи, коли кислота або основа присутні практично в неіонізованій формі, то говорять про «кислотну помилку», або « HA_n -помилку», відповідно — про «основну помилку», або « $MeOH$ -помилку».

Приклад 1. Яка індикаторна помилка титрування 0,1 н. розчину HCl 0,1 н. розчином $NaOH$ з метиловим оранжевим?

Розв'язок. Точка еквівалентності досягається в розглянутому випадку при рН 7, а закінчується титрування з метиловим оранжевим при рН 4. Це означає, що розчин по закінченні титрування буде містити деяку кількість надлишкової HCl . Оскільки ця кислота сильна, вона викличе H^+ - помилку.

Приклад 2. Вирішити те ж завдання для титрування з фенолфталеїном.

Розв'язок. Застосовуючи фенолфталеїн, закінчують титрування при рН 9, тобто розчин HCl буде дещо перетитрований. Оскільки титрант сильна основа, то виникне OH^- - помилка:

Приклад 3. Визначити помилку титрування 0,1 н. розчину оцтової кислоти 0,1 н. розчином натрій гідроксиду з метиловим оранжевим.

Розв'язок. Для з'ясування типу помилки обчислимо рН розчину в точці еквівалентності:

$$pH = 7 + \frac{4,76}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,74$$

Оскільки титрування з метиловим оранжевим закінчується при рН 4, в розчині після закінчення титрування буде присутня надлишкова CH_3COOH . А оскільки це кислота слабка, вона викличе HA_n - помилку.

Приклад 4. Розв'язати ту ж саму задачу для випадку титрування CH_3COOH з фенолфталеїном.

Розв'язок. Оскільки рН в точці еквівалентності дорівнює 8,74, а рТ фенолфталеїну дорівнює 9,0, з цим індикатором розчин CH_3COOH буде дещо перетитрований. Оскільки титрант - луг, тут доведеться рахуватися з OH^- -помилкою:

Приклад 5. Чому дорівнює індикаторна помилка титрування 0,1 н. розчину NH_4OH 0,1 н. розчином HCl з індикаторами: а) фенолфталеїном, б) метиловим

Розв'язок. а) Величина рН в точці еквівалентності дорівнює:

$$pH = 7 - \frac{4,76}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 5,27$$

Показник титрування фенолфталеїну 9; в розчині залишиться невідтитрованою деяка кількість NH_4OH , тому прийдеться рахуватися з MeOH - помилкою:

б) При титруванні NH_4OH з метиловим оранжевим титрування закінчується при рН 4,0 замість рН 5,27, тому доведеться рахуватися з H^+ - помилкою.

Застосування кислотно-основного титрування в аналізі

- а) Визначення вмісту натрій гідроксиду і натрій карбонату при спільній присутності.
- б) Визначення аміаку у його водному розчині
- в) Визначення кислотності хліба, ґрунтів, природних вод.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Робочі розчини методів кислотно-основного титрування. Способи виготовлення робочих розчинів методів нейтралізації.
2. Вимоги до вихідних речовин методів нейтралізації. Спосіб приготування розчинів з вихідних речовин.
3. Класифікація індикаторів методів кислотно-основного титрування. Їх важливі характеристики.
4. Що таке ауксохроми і хромофори.
5. В чому суть іонної теорії індикаторів
6. Які причини виникнення індикаторних помилок.
7. Які фактори впливають на показники індикаторів.
8. Яке існує правило вибору індикатора.

Рекомендована література

1. А.С. Сегеда. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: Фітосоціоцентр. – 2006. - С. 134-186
2. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 405-427.
3. В.П.Васильєв. Аналитическая химия. Т.1. - Гравиметрический и титриметрический методы анализа. - М.: Высшая школа. - 1989. С. 191-209
4. В.Н.Алексеев. Количественный анализ. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 232-313

Лекція 15. Методи окисно-відновного титрування (оксидиметрії)

Мета. Розкрити основні теоретичні положення окисно-відновної взаємодії, показати залежність редокс-потенціалу від різних факторів. Розкрити суть методу окисно-відновного титрування

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у навчальному плані ЗОШ при вивченні основних законів хімії

План:

1. Загальна характеристика окисно-відновних методів і реакцій, придатних для об'ємного аналізу. Класифікація методів окисно-відновного титрування.
2. Молярна маса еквівалента в оксидиметрії
3. Індикатори оксидиметрії. Класифікація та використання
4. Побудова кривих окисно-відновного титрування

Загальна характеристика методів окисно-відновного титрування

Всі методи окисно-відновного титрування базуються на реакціях окиснення-відновлення і використовуються для кількісного визначення відновників, окисників та речовин, які не мають окисно-відновних властивостей, але взаємодіють з окисником або відновником в еквівалентних кількостях з утворенням осаду або комплексної сполуки.

На даний час розроблено близько 50 методів окисно-відновного титрування. Кожний окремий метод має свої специфічні особливості щодо стандартних речовин, способів їх приготування та способами фіксування кінцевої точки титрування.

Від назви титранту в методах оксидиметрії походять назви методів титрування. Отже методи окисно-відновного титрування класифікують по типу титранта: перманганатометрія (титрант KMnO_4), йодометрія (титрант I_2), дихроматометрія (титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), хроматометрія (титрант K_2CrO_4) і т.д.

Особливість окисно-відновних реакцій у титриметрії в тому, що взаємодіють не лише відновник і окисник, а й середовище (кислота, луг, молекули води); реакції є багатостадійними; швидкість їх менша, ніж швидкість кислотно-основних реакцій; більшість їх є оборотними.

В методах окисно-відновного титрування використовують пряме, зворотне та непряме титрування.

Молярна маса еквівалента в редоксиметрії

Молярна маса окисника або відновника залежить від числа електронів n , що приєднується або віддається в ході реакції і чисельно дорівнює відношенню молярної маси речовини до числа приєднаних або втрачених електронів (n)

$$M_{\text{екв}}(X) = \frac{M(X)}{n}$$

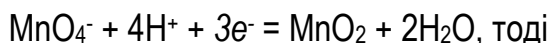
Наприклад, в кислому середовищі іони MnO_4^- відновлюється до Mn^{2+} - іонів згідно реакції:



Тому молярна маса еквівалента калій перманганату в цій реакції дорівнює 1/5 молярної маси

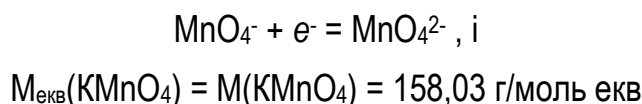
$$M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль екв}$$

В нейтральному або слабкокислому середовищі відновлення відбувається до манган(IV) оксиду - MnO_2 :



$$M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г/моль екв}$$

В лужному середовищі перманганат-іон відновлюється до манганат-іону MnO_4^{2-} за реакцією:



Індикатори в редоксиметрії

В редоксиметрії використовують індикатори двох типів:

I. Індикатори, що вступають у специфічну взаємодію з окисником або відновником.

Наприклад, *крохмаль* в присутності йоду утворює з ним адсорбційно-комплексні сполуки синього кольору; *роданід іон (SCN⁻)*- утворює з Fe^{3+} комплекси $[FeSCN]^{2+}$ або $[Fe(SCN)_2]^+$ червоного кольору.

II. Індикатори, в яких зміна забарвлення пов'язана з величиною редокс потенціалу розчину, який титрують. Їх називають окисно-відновними або редокс-індикаторами.

а) оборотні індикатори б) необоротні індикатори.

Редокс-індикатори - це речовини, які здатні зворотньо окиснюватись і відновлюватись, при цьому окиснена і відновлена форми їх мають різне забарвлення. Потенціал таких індикаторів залежить від співвідношення їх окисненої і відновленої форм:

$$Ind_{\text{ок}} + ne^- \leftrightarrow Ind_{\text{від}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{[Ind_{\text{ок}}]}{[Ind_{\text{від}}]}$$

Щоб забарвлення редокс-індикатора змінювалося під час титрування різко і індикаторна помилка титрування була незначною, інтервал переходу індикатора повинен знаходитися в межах скачка потенціалів на кривій титрування.

Інтервал переходу редокс-індикатора pT лежить у межах, коли концентрація однієї форми індикатора в 10 разів більша від концентрації іншої форми.

Потенціал, при якому видно забарвлення відновленої форми індикатора ($Ind_{\text{від}}$) описується рівнянням:

$$\varphi_1 = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{1}{10} = \varphi^0 - \frac{0,058}{n}$$

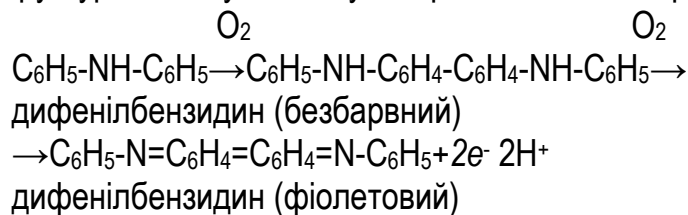
Потенціал, при якому видно забарвлення окисненої форми індикатора ($Ind_{\text{ок}}$) описується рівнянням:

$$\varphi_2 = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{10}{1} = \varphi^0 + \frac{0,058}{n}$$

Отже, *інтервал переходу індикатора* лежить між значеннями двох потенціалів, один з яких на $\frac{0,058}{n}$ більший, інший - на $\frac{0,058}{n}$ менший за величину його стандартного потенціалу:

$$pT_{\text{ind}} = \varphi_{\text{ind}}^0 \pm \frac{0,058}{n}$$

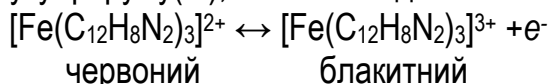
Наприклад, *дифеніламін* ($\varphi^0=0,76$ В) - безбарвна речовина, яка під час окиснення переходить у безбарвну форму дифенілбензидина, яка окиснюється із зміною структури молекули і набуває фіолетового забарвлення.



Інтервал переходу дифеніламіну лежить в межах від величини $\varphi_1=0,76 - \frac{0,058}{2} = 0,73\text{В}$

до величини $\varphi_2=0,76 + \frac{0,058}{2} = 0,79$ В. Цей індикатор використовують під час титрування калій дихроматом, дуже розведеним розчином калій перманганату.

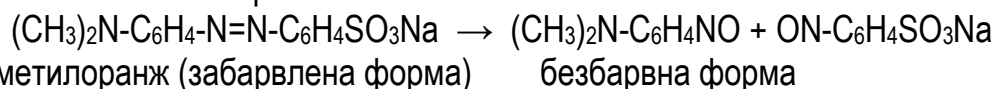
Окисно-відновний індикатор *фероїн* ($\varphi_0=1,06$ В) - комплексна сполука о-фенантроліну з іонами феруму(II) червоного кольору. Під час окиснення фероїн утворює комплексну сполуку феруму(III), яка має блідо-блакитне забарвлення.



Цей індикатор використовують під час титрування сильними окисниками KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Дифеніламін і фероїн відносяться до оборотних окисно-відновних індикаторів.

В оксидиметрії використовують також *необоротні* окисно-відновні індикатори, до яких належать метиловий оранжевий, метиловий червоний, конго червоний та інші. Ці індикатори в точці еквівалентності необоротньо окиснюються надлишком окисника і змінюють своє забарвлення.



Під час титрування за методом окиснення-відновлення, можливі окремі випадки, коли можна обійтися без індикаторів. Таке *безіндикаторне титрування* можливе, наприклад, під час окиснення різних відновників перманганатом у кислому середовищі (перманганатометрія). В цьому випадку фіолетове забарвлення MnO_4^- -іону зникає за рахунок відновлення його до майже безбарвного Mn^{2+} -іону. Без індикатору також можна титрувати відновники розчином йоду (йодометрія). В цьому випадку темно-буре забарвлення I_2 зникає в результаті відновлення до блідо-жовтого іону I^- .

Криві окисно-відновного титрування

Як видно з рівняння Нернста, потенціал системи φ залежить від стандартного редокс-потенціалу φ^0 і від кількісного співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм елемента. Отже, під час титрування відбувається зміна їх концентрації, що веде до зміни потенціалу системи. Ця зміна потенціалу відбувається нерівномірно, біля точки еквівалентності спостерігається найбільш різка зміна

потенціалу, що пояснюється найбільш різкою зміною співвідношення $\frac{[Oк]}{[Від]}$ в мільйон разів порівняно з початковим.

Отже, *криві окисно-відновного титрування* - це графічне зображення зміни редокс-потенціалу φ титрованого розчину від об'єму доданого до нього робочого розчину окисника або відновника.

Правило.

1. На початку титрування і до точки еквівалентності, коли маємо надлишок титрованої речовини, величину потенціалу розраховують по рівнянню Нернста за цією речовиною.

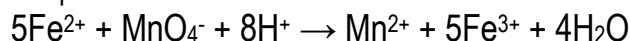
2. В точці еквівалентності (т.е.) потенціал системи розраховують на основі стандартних потенціалів відновника і окисника і константи рівноваги даної реакції.

3. Після точки еквівалентності величину потенціалу розраховують за надлишком титранта по рівнянню Нернста.

Як приклад, розрахуємо і побудуємо криву титрування 100 мл 0,1 н розчину солі феруму(II) 0,1 н розчином калій перманганату в кислому середовищі. Молекулярне рівняння цієї реакції:



Іонне рівняння цієї реакції:



У даному випадку відбувається титрування відновника Fe^{2+} окисником MnO_4^-

В будь-який момент титрування розчин завжди містить дві окисно-відновні пари: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

Відповідно для розрахунку величин потенціалів φ маємо два рівняння Нернста:

1. До точки еквівалентності потенціал розраховують за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Кількість утворених під час реакції іонів Fe^{3+} до т.е. буде дорівнювати кількості введеного перманганат-іону.

2. В точці еквівалентності потенціал розраховують за рівнянням

$$\varphi = \frac{b \cdot \varphi_{ок}^0 + a \cdot \varphi_{від}^0}{a + b}, \text{ де}$$

$\varphi_{ок}^0$ - стандартний потенціал пари, яка є окисником; $\varphi_{від}^0$ - стандартний потенціал пари, яка є відновником; а і b - стехіометричні коефіцієнти біля них відповідно.

3. Після точки еквівалентності потенціал розраховують за рівнянням:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

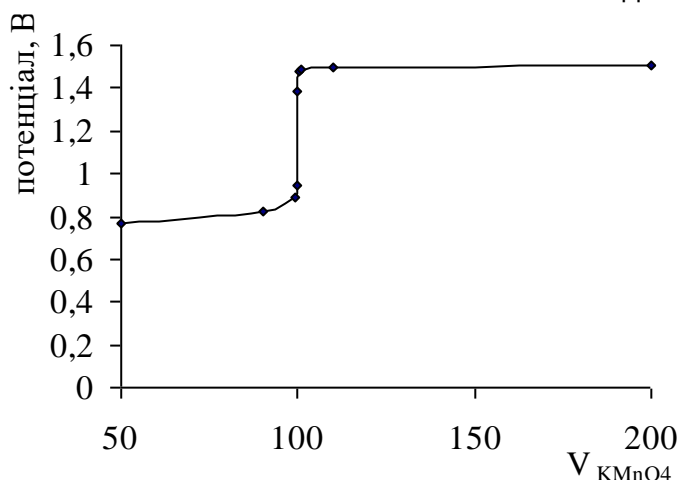
Криві редоксиметричного титрування в загальному, мають такий самий вигляд, як і криві титрування в методі осадження і кислотно-оновного титрування. Поблизу точки еквівалентності тут також спостерігається різкий стрибок потенціалу, а інші ділянки кривої ідуть полого, що ще раз підтверджує незначний вплив зміни концентрації на потенціал пари.

Зміна величини окисно-відновного потенціалу при титруванні
100 мл 0,1 н розчину FeSO₄ 0,1 н розчином KMnO₄

Додано KMnO ₄ V, мл	Іони, що в надлишку	Розрахункова формула	E, В
50,0	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{50}{100 - 50}$	0,77
90,0	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{90}{100 - 90}$	0,828
99,0	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{99}{100 - 99}$	0,886
99,9	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg \frac{99,9}{100 - 99,9}$	0,944
100,0	Fe ³⁺ / Mn ²⁺	$\frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,52}{1 + 5}$	1,387
100,1	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{100}$	1,475
101,0	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{1 \cdot 0,1}{100}$	1,487
110,0	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{10 \cdot 0,1}{100}$	1,498
200,0	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \cdot \lg \frac{100 \cdot 0,1}{100}$	1,510

Точка еквівалентності не лежить посередині стрибка, оскільки в цій реакції стехіометричні коефіцієнти дорівнюють 1 і 5.

Наявність стрибка на кривій титрування можна використати для точної фіксації точки еквівалентності за допомогою індикаторів



У той же час, криві редоксиметричного титрування звичайно не залежать від розведення розчину, оскільки в рівняння Нернста входить відношення концентрацій окисненої і відновленої форм, яке з розведенням розчину не змінюється.

Питання для самоконтролю та самоперевірки.

1. Що необхідно знати під час складання окисно-відновних реакцій.
2. Які індикатори називають редокс-індикаторами. Які вони мають властивості.
3. Що таке окисно-відновні потенціали, як вони розраховуються і що характеризують.
4. На чому основано розрахунки молярної маси еквівалента окисників і відновників.

Рекомендована література

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. С. 427-445.
2. В.П.Васильєв. Аналитическая химия. Т.1. - Гравиметрический и титриметрический методы анализа. - М.: Высшая школа. - 1989. С. 268-276
3. В.Н.Алексеев. Количественный анализ. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 343-387
4. А.С. Сегеда. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: Фітосоціоцентр. 2006.–560 с.

Лекція 16. Методи окисно-відновного титрування. Перманганатометрія

Мета. Розкрити особливості перманганатометрії. Показати переваги та недоліки методу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані в професійній діяльності в аналізі відновників при визначенні хімічних речовин, медпрепаратів і при аналізі с/г виробництв.

План:

1. Загальна характеристика перманганатометрії. Умови титрування.
2. Робочий розчин перманганатометрії. Приготування та умови зберігання. Спосіб стандартизації
3. Вихідні речовини перманганатометрії. Їх приготування та концентрації.
4. Приклади застосування методу перманганатометрії.

Перманганатометрія

Перманганатометричний метод аналізу оснований на реакції окиснення відновників перманганат-іоном у кислому середовищі.

Основне рівняння методу: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

Калій перманганат є сильним окисником: стандартний окисно-відновний потенціал його в парі з іонами Mn^{2+} дорівнює 1,52 В. Це дозволяє визначати за допомогою титрування перманганатом не тільки такі сильні відновники як іони Fe^{3+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , але й слабші іони V^{4+} . Але те, що пара MnO_4^-/Mn^{2+} має великий потенціал призводить до труднощів при титруванні в присутності хлоридної кислоти. Потрібно вживати певних заходів, щоб уникнути побічної реакції - окиснення хлорид іонів кислоти до вільного хлору.

Індикатори. Титрування проводять без участі індикаторів, оскільки сам робочий розчин має інтенсивне забарвлення.

Робочий розчин перманганометрії. Приготування та умови зберігання.

Титрантом або робочим розчином є кристалічна речовина з червоно-фіолетовими кристалами калій перманганат. Калій перманганат не належить до вихідних речовин, оскільки завжди містить певні домішки манган(IV) оксиду, якого важко позбутися. Крім того, концентрація розчину з часом змінюється внаслідок відновлення під впливом світла та інших факторів. Тому розчин калій перманганату готують методом приблизної наважки, попередньо розрахувавши масу, яку потрібно зважити для приготування 0,02-0,05 н розчину. Молярна маса еквівалента калій перманганату дорівнює 1/5 молярної маси, оскільки кожен перманганат-іон приєднує 5 електронів:

$$M_{\text{екв}} \text{KMnO}_4 = 158/5 = 31,6 \text{ г/моль екв}$$

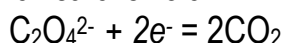
Точну концентрацію (титр) розчину калій перманганату встановлюють через 7 - 10 днів після приготування розчину, або безпосередньо перед титруванням відновників.

Необхідно пам'ятати, що розчин калій перманганату окиснює гуму, коркові пробки, папір та інші речовини, тому необхідно уникати зіткнення розчину з ними. Зберігати розчин калій перманганату необхідно в темноті або в склянках з темного скла.

Вихідні речовини перманганометрії.

Титр розчину визначають по безводному калій оксалату $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або дигідрату оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що є вихідними речовинами методу перманганометрії.

Окиснення $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ іонів відбувається за схемою:



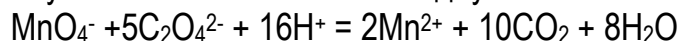
Відповідно, молярні маси еквівалента $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнюють

$$M_{\text{екв}} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134/2 = 67 \text{ г/моль екв}$$

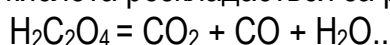
$$M_{\text{екв}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 127/2 = 63,5 \text{ г/моль екв}$$

Розчини $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ готують за точною наважкою, попередньо розрахувавши наважку, необхідну для приготування 0,05 н розчину.

Далі проводять титрування розчину вихідної речовини розчином калій перманганату. Взаємодія перманганату з оксалатною кислотою відбувається за таким рівнянням:



Титрування проводять таким чином: в конічну колбу піпеткою Мора відміряють розчин оксалатної кислоти або калій оксалату, підкислюють 2н сульфатною кислотою, нагрівають до 70°C. Не можна допускати, щоб розчини закипіли, оскільки при нагріванні до 100°C оксалатна кислота розкладається за рівнянням:



З бюретки краплями додають робочий розчин перманганату в колбу з гарячим розчином оксалату. Під час титрування кожен наступну краплину додають лише після того, як зникає забарвлення від попередньої краплини. Перші краплини розчину KMnO_4 знебарвлюються доволі повільно. Але коли утворюється небагато Mn^{2+} , що є

каталізатором для даної реакції, подальше знебарвлення відбувається практично миттєво. Титрування проводять доти, доки у розчині є оксалатна кислота. Необхідно вловити момент, коли одна надлишкова краплина робочого розчину перманганату забарвить весь розчин в блідо-рожевий колір, який не зникає протягом 30 сек.

Концентрацію і титр калій перманганату розраховують за рівняннями:

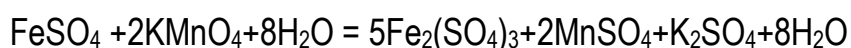
$$C_{\text{екв KMnO}_4} = \frac{C_{\text{екв H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} \quad (\text{моль-екв/л})$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{C_{\text{екв KMnO}_4} \cdot M_{\text{екв KMnO}_4}}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

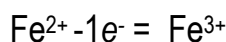
Застосування перманганатометрії в хімічному аналізі

а) Визначення масової частки ферум(II) в солі Мора.

Метод полягає в титруванні розчину солі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ робочим розчином калій перманганату, хімічна реакція якого має вигляд:



В солі Мора іон Fe^{2+} окиснюється до Fe^{3+} і втрачає 1 електрон:



Тому молярна маса еквівалента солі Мора і іонів Fe^{2+} дорівнює молярній масі

$$M_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{Fe}^{2+}) = 56 \text{ г/моль екв}$$

$$M_{\text{екв}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392 \text{ г/моль екв}$$

Оскільки концентрація робочого розчину 0,05 моль екв/л, то і наважку солі Мора розраховують так, щоб її розчин був теж приблизно 0,05 н.

Титрування аліквотного об'єму гарячого розчину солі Мора проводять в присутності 2н розчину сульфатної кислоти до появи слабкого малинового забарвлення від надлишкової краплини робочого розчину KMnO_4 .

Масову частку Fe^{2+} розраховують за рівнянням

$$\omega\% = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{екв Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{солі}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} \cdot m_{\text{солі}}} \quad \text{де}$$

V_{KMnO_4} – об'єм розчину калій перманганату, відміряний бюреткою, мл

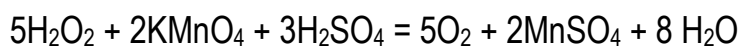
C_{KMnO_4} - концентрація розчину калій перманганату, моль екв/л

$V_{\text{Fe}^{2+}}$ - об'єм розчину солі Мора, відміряний піпеткою Мора (аліквота), мл

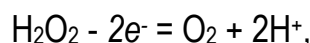
$V_{\text{солі}}$ – об'єм досліджуваного розчину солі Мора, приготовлений з наважки солі, л

$m_{\text{солі}}$ – наважка досліджуваної солі Мора, взята на аналітичних вагах, г

б) Визначення гідроген пероксиду базується на реакції



Гідроген пероксид відіграє роль відновника, він окиснюється до O_2



$$\text{відповідно } M_{\text{екв}} \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль екв}$$

Титрування гідроген пероксиду розчином калій перманганату проводять у присутності 2 н розчину сульфатної кислоти до появи блідо-рожевого забарвлення розчину від однієї надлишкової краплини титранта. Розрахунок концентрації H_2O_2 у розчині проводять за формулою згідно закону еквівалентів

$$C_{\text{екв H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{екв KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}, \text{ моль екв/л}$$

Розрахунок масової частки гідроген пероксиду у технічному зразку проводять аналогічно, як у попередньому прикладі.

$$\omega\% = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{екв H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{зразка}}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot m_{\text{зразка}}} \text{ де}$$

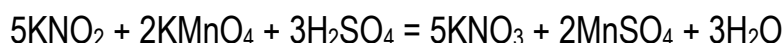
V_{KMnO_4} – об'єм розчину калій перманганату, витрачений на титрування, відміряний бюреткою, мл

C_{KMnO_4} - концентрація розчину калій перманганату, моль екв/л

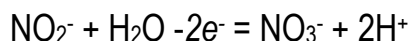
$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - об'єм розчину гідроген пероксиду, відміряний піпеткою Мора (аліквота), мл

$V_{\text{зразка}}$ – об'єм досліджуваного зразка гідроген пероксиду, приготовлений з наважки, л
 $m_{\text{зразка}}$ – наважка досліджуваного зразка гідроген пероксиду, взята на аналітичних вагах, г

в) *Визначення маси нітрит-аніонів* базується на реакції:



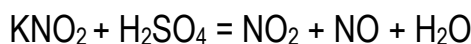
Оскільки NO_2^- - іони окиснюються до NO_3^- -іонів за рівнянням:



і втрачають два електрони, тому молярна маса еквівалента нітриту дорівнюватиме половині молярної маси:

$$M_{\text{екв}}(\text{KNO}_2) = \frac{M_{\text{KNO}_2}}{2} = \frac{69}{2} = 34,5 \text{ г/моль екв}$$

Оскільки титрування проводять у присутності кислоти, пряме титрування підкислених розчинів нітритів перманганатом не дає правильних результатів. Причиною цього є те, що сильні кислоти витискують з нітритів слабкішу нітритну кислоту, яка досить легко розкладається, утворюючи нітроген(I) та нітроген(II) оксиди:



Тому порядок титрування в даному аналізі зворотний: підкислений розчин нітриту титрують не перманганатом, а, навпаки- підкислений сульфатною кислотою розчин калій перманганату титрують розчином нітриту при нагріванні до температури 40°C. Під час такого титрування відбувається миттєва взаємодія між KNO_2 і $KMnO_4$ і можна уникнути розкладу нітриту в присутності кислоти. За результатами титрування проводять розрахунок концентрації і масової частки нітрит-іонів за вище приведеними формулами

$$C_{екв NO_2^-} = \frac{C_{екв KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{V_{NO_2^-}}, \text{ де}$$

V_{KMnO_4} – об'єм розчину калій перманганату, відміряний піпеткою Мора, мл

$V_{NO_2^-}$ - об'єм нітриту, витрачений на титрування, відміряний бюреткою, мл

$$m(NO_2^-) = \frac{C_{екв KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{екв NO_2^-} \cdot V_{соли}}{\dots}, \text{ де}$$

V_{KMnO_4} – об'єм розчину калій перманганату, відміряний піпеткою Мора, мл

$V_{NO_2^-}$ - об'єм нітриту, витрачений на титрування, відміряний бюреткою, мл

$V_{соли}$ – об'єм досліджуваного розчину нітриту, приготовлений з наважки солі, л

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Які речовини і чому можуть бути визначені методом перманганатометрії?
2. Чому перманганатометричне титрування оксалат-іонів передбачає нагрівання розчину?
3. Редокс-потенціал калій перманганату. Умови титрування в перманганатометрії.
4. Методи титрування відновників калій перманганатом.
5. Особливість визначення нітрит-аніонів перманганатометрією
6. Недоліки та проблеми при титруванні калій перманганатом.

Рекомендована література.

1. В.Н.Алексеев. Количественный анализ. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 343.
2. А.С. Сегеда. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: Фітосоціоцентр. – 2006. – 560 с.

Лекція 17. Методи окисно-відновного титрування. Йодометрія.

Мета. Розкрити суть та особливості методу йодометричного титрування. Переваги та недоліки методу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності фахівців у аналізі препаратів різних виробництв.

План:

1. Загальна характеристика йодометричного методу аналізу.
2. Молярна маса еквівалента йоду і тіосульфату в йодометрії
3. Умови йодометричного визначення окисників і відновників
4. Стандартизація робочих розчинів йоду та натрій тіосульфату
5. Застосування йодометрії в аналізі.

Загальна характеристика йодометричного методу аналізу

Йодометричний метод аналізу оснований на окисно-відновних процесах, пов'язаних з відновленням I_2 до I^- іонів або з окисненням I^- іонів до I_2 .

Основне рівняння методу: $I_2 + 2e^- = 2I^-$ при визначенні відновників

$2I^- - 2e^- = I_2$ при визначенні окисників

Стандартний потенціал пари $I_2/2I^-$ відносно невеликий 0,54 В. З цього слідує, що на відміну від таких окисників як $KMnO_4$ і $K_2Cr_2O_7$ вільний йод є відносно слабким окисником. Навпаки, йодид іони значно сильніші відновники ніж Cr^{3+} і Mn^{2+} . Звідси слідує можливість подвійного використання окисно-відновних властивостей пари $I_2/2I^-$ в титриметричному аналізі.

В йодометрії використовують пряме, зворотне і титрування замісника.

Індикатор. Як індикатор використовують водний розчин крохмалю з масовою часткою 0,1-0,2%, який утворює з йодом змішану комплексно-адсорбційну сполуку синього кольору.

Переваги перед перманганатометрією:

- невеликий окисно-відновний потенціал редокспари $I_2/2I^-$;
- не залежить від рН і присутності комплексоутворювачів;
- проста методика приготування йоду;
- можна титрувати кислоти;
- можна проводити титрування в неводних розчинах.

Недоліки йодометрії:

- оборотність реакції;
- леткість йоду;
- необхідність витримування реакційної суміші протягом певного часу (через малу швидкість реакції);
- побічні процеси в сильноокислому середовищі і при освітленні:
 $4KI + O_2 + H_2O = 2I_2 + 4KOH$
 $4KI + O_2 + H_2O = 2I_2 + 4KCl + 2H_2O$
- не можна титрувати в лужному середовищі:
 $I_2 + 2NaOH = NaI + NaIO + H_2O$

Як індикатор використовують водний розчин крохмалю з масовою часткою 0,1-0,2%, який утворює з йодом змішану комплексно-адсорбційну сполуку синього кольору. Під час титрування в присутності крохмалю кінець реакції визначають по виникненню синього забарвлення, яке не зникає. Можна також титрувати розчин йоду тіосульфатом до зникнення синього забарвлення від однієї краплі останного. Готують розчин крохмалю, заварюючи 0,2 г його в 100 г води.

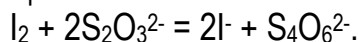
Робочі розчини йодометрії. Способи їх приготування та умови стандартизації.

Робочими розчинами в йодометрії є 0,02 н і 0,05 н розчини йоду і натрій тіосульфату.

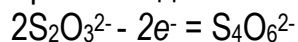
Розчин йоду використовують для прямого титрування відновників і розчин натрій тіосульфату – для визначення окисників і для зворотного титрування відновників.

Йодид-йони під впливом окисників переходять в елементарний йод. Йод, що виділився, титрують робочим розчином натрій тіосульфату. Якщо до розчину йоду в присутності крохмалю додавати цей або інший відновник, то кінець реакції може бути виявлений по зникненню синього забарвлення розчину.

При цьому відбувається реакція:



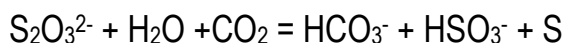
Оскільки два тіосульфат аніони втрачають два електрони:



Молярна маса еквівалента натрій тіосульфату дорівнює молярній масі речовини п'ятиводного кристалогідрату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:

$$M_{екв}(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248 \text{ г/моль екв}$$

Розчин натрій тіосульфату готують за приблизною наважкою, тому що кристали тіосульфату не стійкі на повітрі і хімічний склад не завжди відповідає хімічній формулі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Точну концентрацію приготовленого розчину встановлюють лише через 10 днів після приготування. Зберігають розчин $Na_2S_2O_3$ в бутлях, захищених від карбон діоксиду трубкою з натронним вапном, щоб уникнути розкладу тіосульфату за реакцією:



Титрований розчин йоду готують з точної наважки, яку розчиняють в концентрованому розчині KI, через погану його розчинність у воді. В такому розчині утворюється комплексний іон червоно-бурого кольору $[I_3^-]$. Зберігають розчин в бутлях з темного скла або у темному місці. Оскільки в йодометрії йод вступає у реакцію і приєднує два електрони, відновлюючись до іодид-іонів згідно реакції $I_2 + 2e^- = 2I^-$, тому молярна маса еквівалента дорівнює половині молярної маси I_2 .

$$M_{екв}(I_2) = M(I_2)/2 = A(I) = 127 \text{ г/моль екв}$$

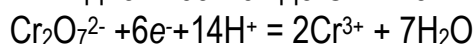
Концентрацію приготовленого розчину розраховують за формулою:

$$C_{екв} = \frac{m_{I_2}}{M_{еквI_2} \cdot V}$$

Вихідні речовини йодометрії і умови їх використання

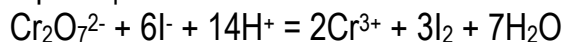
Титр натрій тіосульфату, приготовленого за приблизною наважкою встановлюють за вихідною речовиною калій дихроматом методом зворотного титрування – методом заміщення. Калій дихромат можна легко отримати в хімічно чистому вигляді шляхом перекристалізації. Він не містить кристалізаційну воду. Оскільки безпосередньо титрування окисників натрій тіосульфатом не проводять, при встановленні точної концентрації натрій тіосульфату використовують додатковий розчин калій йодиду.

Попередньо готують 0,02 н розчин калій дихромату методом точної наважки. Калій дихромат сильний окисник, в присутності відновників у середовищі 2н сульфатної кислоти приєднує 6 електронів і відновлюється до Cr^{3+} - іонів:

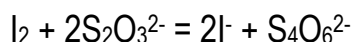


Тому молярна маса еквівалента калій дихромату дорівнює 1/6 молярної маси
 $M_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294/6 = 49 \text{ г/моль екв}$

Титрування проводять наступним чином. У колбу для титрування вносять відміряні мірним циліндром певні об'єми розчину NaI та 2 н розчину сульфатної кислоти. Додають відміряним піпеткою Мора об'єм стандартного розчину калій дихромату. При цьому у колбі відбувається реакція:



Через 2-3 хв йод, що утворився титрують робочим розчином натрій тіосульфату без індикатора до переходу забарвлення в *світло-жовте* (солом'яне). При цьому відбувається наступна реакція:



Наприкінці титрування, коли у розчині залишилось небагато йоду (розчин світло-жовтого кольору), додають 1-2 краплі розчину крохмалю і продовжують титрувати до *знебарвлення* розчину. Оскільки в процесі титрування утворюються Cr^{3+} -катіони, тому розчин в кінці титрування стане не безбарвним, а матиме слабе зеленувате забарвлення.

При стандартизації натрій тіосульфату калій дихромат взаємодіє з калій іодидом і утворюється йод у кількості, еквівалентній кількості калій дихромату:

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

Одержавши не менше 3 близьких даних титрування, розраховують $V_{\text{сер}}$ та концентрацію розчину тіосульфату:

$$C_{\text{екв Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{екв K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Застосування йодометрії

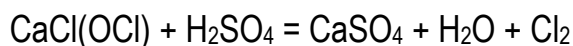
Визначення окисників.

Кількісне визначення окисників методом йодометрії зводиться до наступного: до підкисленого розчину окисника додають надлишок нетитрованого розчину KI. У результаті реакції окисник витісняє з KI еквівалентну кількість вільного йоду, який потім відтитровують у присутності крохмалю робочим розчином натрій тіосульфату. За об'ємом витраченого титрованого розчину натрій тіосульфату можна точно визначити кількісний вміст окисника в досліджуваному розчині.

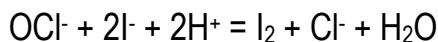
$$C_{\text{екв окисника}} = \frac{C_{\text{екв Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{окисника}}}$$

Наприклад, визначення активного хлору у хлорному вапні методом непрямого титрування з робочим розчином натрій тіосульфату. Хлорне вапно являє собою суміш,

основною складовою якої є подвійна сіль складу $\text{CaCl}(\text{OCl})$ або CaOCl_2 . Якщо на цю сполуку подіяти кислотою, то виділяється хлор



Хлор, що виділяється реагує з іодид-іонами додаткового розчину йодометрії (KI). Тому визначення активного хлору основане на відповідній реакції



Йод, що виділяється (його кількість еквівалентна кількості активного хлору у вапні) титрують тіосульфатом в присутності крохмалю. Масу хлору у наважці розраховують за формулою

$$m = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3},$$

де $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2}$ - складний титр натрій тіосульфату за хлором, г/мл

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - об'єм витраченого на титрування робочого розчину, мл

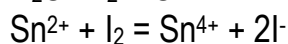
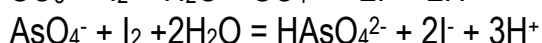
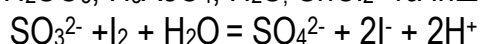
Визначення відновників

Для кількісного визначення вмісту відновників $\text{I}_2^0 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

Відновники переводять вільний йод у безбарвні йодид-йони. Якщо розчин якого-небудь відновника титрувати розчином йоду, то після закінчення реакції розчин у присутності крохмалю від однієї надлишкової краплі розчину йоду здобуває сине забарвлення.

Визначення відновників проводять а) - безпосереднім титруванням розчином йоду або б) - способом зворотного титрування.

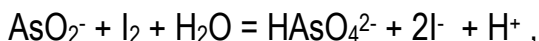
а) При безпосередньому титруванні відновників розчином йоду відбувається відновлення останнього до йодид-іонів. При цьому можна визначати такі відновники: солі H_2SO_3 , H_3AsO_4 , H_2S , SnCl_2 та інші



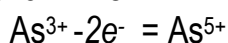
За об'ємом витраченого титрованого розчину йоду можна точно визначити кількісний вміст відновника в досліджуваному розчині.

$$C_{\text{екв відновника}} = \frac{C_{\text{екв I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{відновника}}}$$

Наприклад, визначення арсену в розчині натрій арсеніту проводять робочим розчином йоду прямим титруванням. При цьому титруванні відбувається реакція за схемою:



еквівалент As дорівнює $1/2$ атомної маси, тобто $75/2 = 37,5$ г/моль еkv, оскільки під час реакції іони As^{3+} окиснюються до іонів As^{5+} :

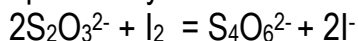


Концентрацію і масу арсену розраховують за формулами:

$$C_{екв AsO_2^-} = \frac{C_{екв I_2} \cdot V_{I_2}}{V_{AsO_2^-}}$$

$$m(As) = C_{екв(AsO_2^-)} \cdot V_{(AsO_2^-)} \cdot M_{екв(As)}$$

б) До точно відміряного об'єму розчину відновника додають у надлишку точно відміряний об'єм титрованого розчину йоду, а потім надлишок йоду відтитрують робочим розчином натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$. Останній кількісно окиснюється йодом до тетратіонату



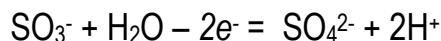
Розрахунки визначень в оксидиметрії виконують так само, як і при кислотно-основних титруваннях

$$n_{екв відновника} = C_{екв I_2} \cdot V_{I_2} - C_{екв Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

Наприклад, визначення сульфідів відбувається за реакцією



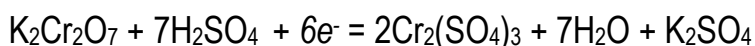
Використовують метод зворотного титрування. Сульфід спочатку обробляють надлишковим об'ємом розчину йоду, надлишок якого відтитрують тіосульфатом. Окиснення сульфїту відбувається за схемою:



Отже, молярна маса еквівалента сульфїту дорівнює 1/2 молярної маси.

Хроматометрія

В основі цього методу лежать реакції окиснення дихроматом

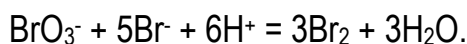


Молярна маса еквівалента дихромату дорівнює 1/6 молярної маси калій дихромату, тобто $294/6 = 49$ г. Оскільки відновлення $Cr_2O_7^{2-}$ -іонів до Cr^{3+} іонів відбувається за участю H^+ іонів, хроматометричне титрування проводять в кислих розчинах. Як індикатор використовують дифеніламін, в присутності якого забарвлення розчину в т.е. набуває синьо-фіолетового забарвлення.

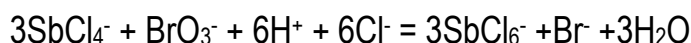
Броматометрія

Визначення основанийі на реакції $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$.

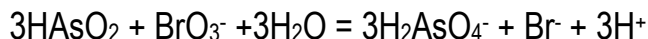
Перша надлишкова краплина бромату окиснює бромід-іон з утворенням вільного броду



$M_{екв} KBrO_3 = 167/6 = 27,8$ г. В броматометрії найчастіше використовують кислотно-основні індикатори: метиловий оранжевий і метиловий червоний. Робочий розчин 0,1н розчин $KBrO_3$, який готують за точною наважкою. Застосовують цей метод для визначення стибїю(III)



і арсену(III)



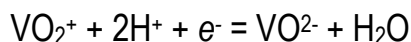
Титрування ведеться до знебарвлення метилового оранжевого.

Цериметрія

В основі титрування лежить реакція $\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$. Робочі розчини $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ або CeO_2 готують за точною наважкою. Власне жовте забарвлення іону Ce^{4+} дозволяє проводити титрування деяких речовин без використання індикатора. Однак використання індикаторів (фероїн, метиловий оранжевий, метиловий червоний) збільшує точність аналізу.

Ванадатометрія

Під загальною назвою ванадатометрії об'єднані методи, основані на титруванні сполуками ванадію різної валентності. Найбільш практичне значення мають сполуки ванадію(V), які відновлюються в залежності від умов: до V(II), V(III) або V(IV). В кислих розчинах реагуючою часткою ванадію(V) є іон ванадил VO_2^+ або поліванадати



Використовують індикатор фенілантранілову кислоту.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Йодометрія. Робочі розчини. Вихідні речовини. Індикатори.
2. Визначення відновників методом йодометричного титрування.
3. Робочі розчини, вихідні речовини і індикатори, що використовуються при визначенні окисників методом йодометрії.
4. Переваги та недоліки методів окисно-відновного титрування.

Рекомендована література:

1. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. 360 с.
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.

Лекція 18. Методи осадового титрування

Мета. Дати загальну характеристику методам осадового титрування, показати переваги та недоліки.

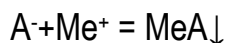
Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності фахівців хіміків при аналізі препаратів різних виробництв.

План:

1. Загальна характеристика та класифікація методів осадового титрування.
2. Фіксування кінцевої точки титрування в осадовому титруванні. 3. Аргентометрія. Переваги та недоліки методу.
4. Основні положення роданометрії. Застосування методу в аналізі.
5. Меркурометрія. Переваги та недоліки методу.

Загальна характеристика та класифікація методів осадового титрування

В основі методів осадження лежать реакції, продуктами яких є малорозчинні сполуки:



Ці методи застосовують досить рідко, оскільки осад часто утворюється досить повільно, особливо біля точки еквівалентності; осад здатний адсорбувати іони, які є у розчині, і тому наприкінці титрування неможливо побачити різкої зміни кольору індикатора. Крім того, на фоні осаду (каламунтність розчину) важко спостерігати зміну кольору. Усе це обмежує коло реакцій, які можна використовувати в методі осадження. Тому в методі осадового титрування використовують лише ті *реакції*, які відповідають наступним *вимогам*:

- осад має бути практично нерозчинним: ДР сполук має бути якомога меншим;
- утворення осаду повинно відбуватись достатньо швидко;
- на результати титрування не повинні впливати явища адсорбції (співосадження);
- має бути можливість встановлення точки еквівалентності.

Вперше метод осадження був застосований для визначення аргентум-іонів. Пізніше його використовували головним чином для визначення галогенідів і роданідів розчином аргентум нітрату (аргентометрія). Хоч аргентум-іони і регенерують (відновлюють) після використання, проте їх багато втрачається, тому ці методи втрачають актуальність і замінюються меркуриметричними.

На даний час найбільше використання одержали методи, в яких утворюються малорозчинні солі аргентуму – *аргентометрія*, димеркурію – *меркурометрія* або нерозчинні роданіди – *роданометрія*:

Способи фіксування кінцевої точки титрування в методах осадження

Кінець титрування в методах осадження можна визначати за допомогою індикаторів, а також без них. Тому методи поділяють на безіндикаторні та індикаторні. До безіндикаторних методів належать: метод однакового помутніння (Гей-Люссака) і метод титрування до точки просвітління. Методи Мора і Фаянса (аргентометрія), метод Фольгарда (роданометрія) та деякі інші – індикаторні методи.

Безіндикаторні методи

Метод Гей-Люссака.

Можна використовувати при визначенні хлоридів розчином аргентум нітрату. Для цього відбирають дві однакові проби наприкінці титрування і додають в одну розчин $AgNO_3$, в іншу – розчин $NaCl$ такої ж концентрації. Якщо розчин недотитрований і в ньому знаходиться надлишок хлорид-іонів, то помутніння під час додавання $AgNO_3$ буде більшим, ніж при додаванні $NaCl$. Якщо, навпаки, розчин перетитрований, то $NaCl$ викличе більше помутніння, ніж $AgNO_3$. Титрування закінчують коли одержують однакові інтенсивності помутніння обох проб. Це дуже точний спосіб, але потребує навичок у роботі.

Титрування до точки просвітління.

Цей метод можна використовувати при визначенні бромідів та йодидів, які утворюють з розчином AgNO_3 сирні осад. Під час титрування наступну порцію робочого розчину додають лише тоді, коли розчин над осадом просвітліє. Закінчують додавати робочий розчин в той момент, коли наступна порція AgNO_3 не викликає утворення нових порцій осаду.

Індикаторні методи

Загальних індикаторів методу осадження немає. Їх вибирають залежно від умов і порядку титрування. При застосуванні методу осадження індикаторами можуть бути речовини, які біля точки еквівалентності утворюють забарвлені розчинні або малорозчинні сполуки, або адсорбційні забарвлені речовини.

Індикатори поділяють на дві групи: 1) індикатори-реагенти, 2) адсорбційні індикатори.

До індикаторів-реагентів відносять калій хромат, залізо амонійні галуни та інші. Суть їхньої дії полягає у тому, що вони так само, як і досліджуваний розчин, взаємодіють з робочим розчином з утворенням осадів, забарвлення яких відрізняється від основного осаду або розчину. Крім забарвлення, цей осад повинен мати більшу розчинність, ніж основний осад (тобто утворюватись пізніше). З цих способів найбільше практичне застосування мають метод Мора і Фольгарда.

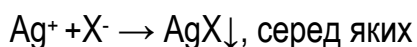
Дія флюоресцеїну, еозину як адсорбційних індикаторів основана на тому, що у точці еквівалентності індикатор адсорбується на поверхні осаду, надаючи йому відповідне забарвлення. Такі індикатори застосовують у тих випадках, коли осад, що утворюється не мають власного забарвлення. До таких способів титрування належить метод Фаянса.

Усі ці способи буде розглянуто у розділах, що стосуються окремих методів осадового титрування.

Аргентометрія

Титрантом (робочим розчином) у аргентометрії є 0,05 н розчин аргентум нітрату AgNO_3 , який з галогенід- та деякими іншими аніонами може утворювати малорозчинні сполуки.

Основне рівняння методу:



AgCl , AgCN , AgSCN мають біле забарвлення, AgBr - біло-жовте, AgI -жовтувате.

Робочий розчин. Для приготування 1 л 0,05 н робочого розчину необхідно зважити $m=1 \text{ л} \cdot 0,05 \text{ моль екв/л} \cdot 170 \text{ г/моль екв} = 8,49 \text{ г}$ солі AgNO_3 . Зберігають розчин в темних склянках. В продажу цієї солі з класифікацією "х.ч." немає, тому робочий розчин готують за приблизною наважкою.

Вихідна речовина. Точну концентрацію розчину аргентум нітрату встановлюють за розчином вихідної речовини натрій хлориду. Для приготування 250 мл 0,05 н розчину NaCl , на аналітичних вагах зважують $m=0,05 \text{ моль екв/л} \cdot 0,25 \text{ л} \cdot 58,5 \text{ г/моль екв} = 0,73 \text{ г}$ солі натрій хлориду з точністю до 0,0002 г і титрують розчином аргентум нітрату у присутності індикатора калій хромату. Кінець титрування фіксують по методу Мора.

Застосування методу аргентометрії.

1. Визначення концентрації хлорид-іонів у природній воді в нейтральному середовищі методом Мора.

2. Визначення масової частки хлорид-іонів у технічному зразку кам'яної солі по методу Мора.

Способи фіксування точки еквівалентності в аргентометрії

Як індикатори, в аргентометрії використовують розчин калій хромату (K_2CrO_4) або речовини, здатні адсорбуватися на утвореному осаді (адсорбційні індикатори).

Метод Мора. Цим способом можна титрувати розчини хлоридів, бромідів, аргентум-іонів.

Досліджувані іони титрують розчином аргентум нітрату у присутності індикатора калій хромату K_2CrO_4 . Кінець титрування визначається по утворенню цегляно-червоного осаду аргентум хромату, який з'являється після того, як майже всі досліджувані іони перейшли у осад. При цьому титруванні відбуваються такі реакції:

- до точки еквівалентності $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$ - білий осад

- після точки еквалентності (одна надлишкова краплина робочого розчину) $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ - цегляно-червоний осад

Осад аргентум хромату випадає лише після того, як досліджувані хлорид-іони будуть практично повністю осаджені у вигляді аргентум хлориду. Причина цього полягає в різних величинах добутку розчинності солей аргентум хлориду і аргентум хромату. $DP_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $DP_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Концентрація іонів Ag^+ , яка потрібна для осадження аргентум хлориду з 0,1M розчину розраховується так:

$$[Ag^+] = \frac{DP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Концентрація аргентум-іонів, яка потрібна для осадження аргентум хромату з 0,01M розчину розраховується аналогічно:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{DP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, величина добутку розчинності $AgCl$ досягнеться раніше, тобто при меншій концентрації іонів аргентуму (10^{-9} моль/л), ніж у випадку Ag_2CrO_4 ($1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Тому осаджуватись першою буде сіль хлориду; в процесі титрування концентрація Ag^+ -іонів в розчині збільшується і досягне величини, необхідної для утворення хромату. Титрування припиняють після набування розчину цегляно-червоного забарвлення.

Після закінчення титрування розраховують концентрацію хлорид іонів за формулою

$$C_{екв\ Cl^-} = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{Cl^-}}, \text{ де } C_{екв\ AgNO_3} - \text{концентрація робочого розчину, моль екв/л}$$

V_{AgNO_3} - об'єм робочого розчину, що витратили на титрування, мл

V_{Cl^-} - об'єм досліджуваного розчину, що містить Cl^- -іони, мл

Умови проведення аналізу з використанням методу Мора:

а) Титрування проводять в нейтральному або слаболужному середовищі в межах рН від 6,5 до 10,5.

б) В кислих розчинах аргентум хромат розчиняється внаслідок утворення кислій солі аргентум гідрогенхромату $AgHCrO_4$

в) Обов'язковою умовою методу є відсутність в досліджуваному розчині заважаючих катіонів, які утворюють осади з хромат-іоном (Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}), а також аніонів, які взаємодіють з аргентум-катіоном (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та інші).

г) Цим методом не можна визначати I^- , SCN^- -іони через наявність явища адсорбції на цих осадах.

Метод Фаянса. Використовують під час визначення бромід- і йодид- іонів з використанням адсорбційних індикаторів.

В цьому методі використовують здатність осадів адсорбувати своєю поверхнею іони деяких барвників, які при цьому змінюють своє забарвлення. Наприклад, один з адсорбційних індикаторів еозин (HE). Еозин - аніонний індикатор, тобто він під час дисоціації у розчині утворює аніони $\text{HE} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{E}^-$, які адсорбуються на позитивно заряджених поверхнях осаду і змінюють своє забарвлення.

В розчині іони еозину мають рожеве забарвлення, адсорбовані на осаді - набувають червоно-фіолетового забарвлення.

В цьому методі відбуваються наступні реакції:

- до точки еквівалентності: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow [\text{AgBr}\downarrow]\text{Br}^-$ - біло-жовтий осад

- точка еквівалентності $\text{AgBr}\downarrow$

- після точки еквівалентності (одна надлишкова краплина титранта): $[\text{AgBr}\downarrow]\text{Ag}^+ + \text{E}^- \rightarrow [\text{AgBr}\downarrow]\text{AgE}$ червоно-фіолетовий адсорбційний комплекс

До точки еквівалентності в розчині є надлишок бромід-іонів, які можуть адсорбуватися на поверхні осаду AgBr і надавати йому негативного заряду. В ізоелектричній точці (точка еквівалентності) заряд часточок осаду нейтральний. В цій точці розчин не містить ні надлишку бромід- ні надлишку аргентум-іонів. При переході через ізоелектричну точку осад набуває протилежного позитивного заряду внаслідок адсорбції на поверхні надлишкових іонів Ag^+ . І одразу відбувається адсорбція індикатора еозину. Поверхня забарвлюється в червоно-фіолетовий колір. В цей момент припиняють титрування.

Умови використання методу Фаянса:

- цим методом визначають іони, які утворюють осади з великою поверхнею (1-100ммк), яка бажано щоб існувала в колоїдному стані.

- іони індикатора повинні адсорбуватися слабше, ніж визначувані іони (щоб запобігти явища недотитрованості розчину).

Інший індикатор флюоресцеїн, який під час визначення хлоридів на осаді AgCl має червоне забарвлення. До катіонних індикаторів належить Родамін 6G, який адсорбується на осаді, який має негативний заряд внаслідок адсорбції з розчину аніонів.

Роданометрія

Метод, в якому як робочий розчин використовують 0,05 н або 0,1 н розчин калій роданіду (KSCN) або амоній роданіду (NH_4SCN), які здатні утворювати з деякими іонами малорозчинні сполуки, зокрема з аргентум-катіонами:

Основне рівняння методу: $\text{Ag}^{++} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}\downarrow$.

Цим методом можна визначати:

- вміст Ag^+ -іонів у розчині, використовуючи спосіб прямого титрування;

- концентрацію і масу галогенід-іонів (Cl⁻, I⁻, Br⁻) у розчині методом непрямого титрування.

Робочі розчини

В роданометрії використовують як індикатор солі Fe(III), а саме залізо-амонійні галуни NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O. При цьому метод з використанням такого індикатора має назву – метод Фольгарда.

Метод Фольгарда. Метод оснований на здатності індикатора (іонів Fe³⁺) утворювати з роданід іонами робочого розчину один з багатьох комплексів червоного кольору ([Fe(SCN)]²⁺, [Fe(SCN)₂]⁺, . . . , [Fe(SCN)₆]³⁻).

Визначення Ag⁺ прямим титруванням. При цьому аналізі відміряний піпеткою Мора об'єм досліджуваного розчину титрують робочим розчином у присутності індикатора, який додають на початку титрування.

При цьому у розчині відбуваються такі реакції:

- до точки еквівалентності: Ag⁺ + SCN⁻ → AgSCN↓ білий осад
- після точки еквівалентності Fe³⁺ + SCN⁻ → ([Fe(SCN)]²⁺) червоний комплекс.

Після точки еквівалентності надлишкова краплина робочого розчину сприяє утворенню червоного забарвлення роданідного комплексу феруму(III), що свідчить про припинення титрування.

Концентрацію Ag⁺-іонів у розчині проводять за формулою:

$$C_{\text{екв}}_{\text{Ag}^+} = \frac{C_{\text{екв}}_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{V_{\text{Ag}^+}},$$

Визначення галогенідів зворотним титруванням. Для цього використовують додатково стандартний розчин аргентум нітрату.

Визначення проводять за схемою: у конічній колбі для титрування змішують точно відміряний піпеткою Мора об'єм розчину, що містить галогенід-іони з надлишком стандартного розчину аргентум нітрату (відміряють циліндром). Залишають на певний час до припинення реакції. Далі надлишок не проредагованого аргентум нітрату відтитровують робочим розчином калій або амоній роданіду з індикатором ферум-амонійними галунами. При такому визначенні відбуваються наступні реакції:

- до початку титрування: Hal⁻ + Ag⁺(надлишок) → AgHal↓ + Ag⁺(залишок) - білий осад
- титрування до точки еквівалентності: Ag⁺(залишок) + SCN⁻ → AgSCN↓ - білий осад
- титрування після точки еквівалентності Fe³⁺ + SCN⁻ → ([Fe(SCN)]²⁺) червоний комплекс.

Після припинення титрування проводять розрахунки за законом еквівалентів по такій схемі:

1) розраховують кількість еквівалентів взятого у надлишку аргентум нітрату

$$n_{\text{екв AgNO}_3 \text{ надлишок}} = C_{\text{екв AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$

2) розраховують кількість еквівалентів витраченого на титрування робочого розчину роданіду, що дорівнює кількості еквівалентів аргентум нітрату, що залишився після взаємодії із досліджуваним розчином

$$n_{\text{екв AgNO}_3\text{залишок}} = n_{\text{екв NH}_4\text{SCN}} = C_{\text{екв NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

3) розраховують кількість еквівалентів досліджуваних галогенід-іонів, що дорівнює кількості еквівалентів аргентум нітрату, що прореагував з досліджуваним розчином

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{AgNO}_3\text{щопрореагував}} = n_{\text{AgNO}_3\text{надлишок}} - n_{\text{AgNO}_3\text{залишок}}$$

Умови використання методу Фольгарда:

- можна використовувати для визначення в кислих розчинах, на відміну від метода Мора.

- не спостерігається впливу заважаючих іонів, як в попередньому методі

- заважають визначенню окисники, іони ртуті(II), які також взаємодіють з роданід

- іонами, флуорид-іони F^- , які зв'язують ферум-іони в безбарвні комплекси складу $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Меркурометрія

При меркурометричному визначенні використовують 0,02-0,05 н робочий розчин димеркурій нітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, який утворює з галогенідами та псевдогалогенідами малорозчинні сполуки.

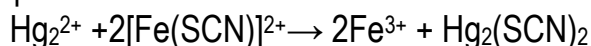
Основне рівняння методу: $\text{Hg}_2^{2+} + \text{X}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2 \downarrow$

Робочий розчин. Оскільки кристалічна сіль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є не достатньо чистою, тому робочий розчин готують зважуванням неточної наважки сухої солі. Для приготування розчину зважують 30 г солі кристалогідрату димеркурій нітрату і розчиняють при нагріванні в 1 л 0,2 н розчину нітратної кислоти. Одержаний розчин зазвичай містить достатньо домішок іонів Hg^{2+} , які реагують як з роданід SCN^- , так і з хлорид- Cl^- іонами. Для відновлення Hg^{2+} до Hg_2^{2+} у склянку з розчином додають небагато металічної ртуті і, добре збовтуючи, залишають не менше ніж на добу.

Вихідна речовина. Титр приготовленого розчину встановлюють за розчином вихідної речовини натрій хлориду. Титр розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ не змінюється протягом декількох місяців.

Як індикатори можна використовувати:

- розчин ферум роданіду $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Індикатор готують, додаючи до розчину, що титрують 1 мл 0,05 н розчину NH_4SCN та 2-3 мл концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Дія індикатора основана на тому, що червоний комплекс ферум роданіду взаємодіє з надлишком робочого розчину димеркурій нітрату та його забарвлення зникає. Знебарвлення індикатора відбувається лише тоді, коли всі досліджувані іони прореагують із робочим розчином:



- 1-2%-ний розчин органічного реактиву дифенілкарбазону, розчинений в 6 н розчині HNO_3 . Дифенілкарбазон утворює з надлишком Hg_2^{2+} -іонів робочого розчину осад синього кольору після точки еквівалентності.

Розрахунки проводять за законом еквівалентів як в усіх титриметричних методах.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Практичне застосування методів осадового титрування

2. Практичне застосування методу Фольгарда
3. Практичне застосування методу Фаянса
4. Адсорбційні індикатори та їхні фізико-хімічні характеристики
5. Чому хлорид-іони не можна титрувати з еозином.
6. Умови застосування методу Мора

Рекомендована література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.
2. Яцимирський В.К., Павленко В.О. та ін. Хімія. – К.; Ірпінь: Перун. – 2010. – 432 с.
3. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. – 450 с.

Лекція 19. Методи комплексиметричного титрування

Мета. Дати загальну характеристику методам комплексиметрії, показати переваги та недоліки.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності фахівців хімічних галузей.

План:

1. Загальна характеристика та класифікація методів комплексиметричного титрування.
2. Меркуриметрія. Переваги та недоліки методу.
3. Основні положення хелатометрії. Комплекси та застосування їх в аналізі.

Загальна характеристика та класифікація методів комплексиметричного титрування

Ці методи базуються на утворенні розчинних комплексів іонів металів з органічними або неорганічними лігандами.

Вимоги до реакцій комплексоутворення, які використовують в аналізі.

1. Комплекси, які утворюються в реакціях повинні характеризуватися малими величинами констант нестійкості, тобто бути достатньо міцними.
2. Реакції утворення комплексних сполук повинні відбуватися достатньо швидко.
3. Реакції повинні відбуватися кількісно, без утворення побічних продуктів.
4. Реакції повинні відбуватися стехіометрично, тобто повинні описуватися точним рівнянням реакції з відповідними коефіцієнтами

Цими методами можна кількісно визначати катіони (Al^{3+} , Hg^{2+} , Ag^{+}) і аніони (CN^{-} , F^{-} , Cl^{-}), здатні вступати в реакції комплексоутворення.

Найпоширенішими методами комплексометричного титрування є меркуриметрія та комплексометрія (хелатометрія).

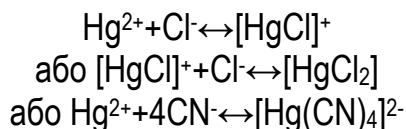
Меркуриметрія

Робочий розчин. Як робочий розчин використовують 0,01-0,02 н розчин меркурій(II) нітрату $Hg(NO_3)_2$, який може утворювати комплекси різного складу з галогенід-, ціанід- або роданід-іонами.

Розчин готують за приблизною наважкою, яку розчиняють з додаванням концентрованої нітратної кислоти (для попередження гідролізу солі меркурію).

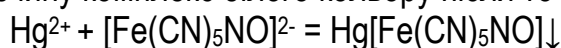
Вихідна речовина. Титр розчину встановлюють за вихідною речовиною NaCl.

Основне рівняння методу:



Як індикатори можуть використовуватися сполуки, які утворюють з надлишком іонів меркурію(II) малорозчинні сполуки:

- натрій нітропрурид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (натрій пентаціанонітритозоферат(III)) утворює з надлишком робочого розчину комплекс білого кольору після точки еквівалентності:



- дифенілкарбазон утворює синьо-фіолетовий осад,

Попередження. Слід зазначити, що солі Меркурію є отруйними і потребують виконання техніки безпеки під час роботи з ними.

Застосування методу

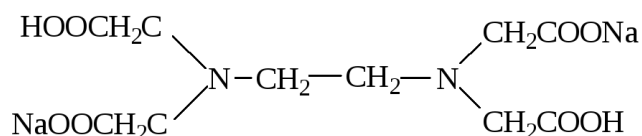
Меркуриметрію використовують для аналізу біологічних рідин, медичних препаратів і органічних сполук, для визначення вмісту хлорид-іонів у природних і стічних водах, хлоридах металів, бромідів і псевдогалогенідів різних металів.

Переваги методу меркуриметрії перед аргентометрією.

1. Дозволяє вести пряме визначення аніонів в кислому середовищі.
2. Дозволяє визначати галоген іди і іони Hg^{2+} .
3. При титруванні по методу Мора і Фольгарда робочими розчинами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ не існує заважаючі іонів.
4. Солі Меркурію є менш дефіцитними ніж солі Аргентуму.

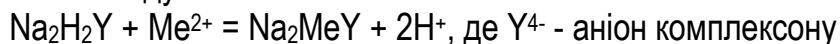
Комплексонометрія (хелатометрія)

Це метод об'ємного аналізу, оснований на використанні реакцій комплексоутворення іонів металів з полідентатними хелатоутворюючими органічними реагентами, зокрема амінополікарбоновими кислотами (комплексонами). Найбільше значення серед комплексонів мають етилендіамінтетраацетатна кислота $\text{H}_2\text{H}_2\text{Y}$ (комплексон II, ЕДТА) або її динатрієва сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (комплексон III, трилон Б, сіль ЕДТА), яка краще розчинна у воді.



Комплексон III, сіль ЕДТА, як багато інших комплексонів, утворюють дуже стійкі, розчинні і безбарвні внутрішньокомплексні сполуки з багатьма металами (у тому числі злужно-земельними, рідкісними та розсіяними).

Основне рівняння методу:



При цьому метал заміщує атоми гідрогену в групах COOH (карбоксильних), а також з'єднується координаційними зв'язками з атомами нітрогену. Великі значення констант утворення свідчать про стійкість утворених комплексів, співвідношення металу і реагенту в складі яких є 1:1. Велике значення під час титрування має рН розчину. Щоб отримати позитивні результати бажано титрування проводити в лужному середовищі.

Трилонометричне титрування використовують для визначення твердості води, вмісту Ca^{2+} , Mg^{2+} та інших металів у ґрунтах, розчинах і природних об'єктах.

Робочий розчин. В лабораторії використовують робочий розчин трилону Б з концентрацією 0,05 і 0,01 моль екв/л, який готують методом взяття точної наважки кристалічної солі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молярна маса еквівалента дигідрату солі трилону Б відповідає молярній масі і дорівнює 372 г/моль екв.

Як індикатори використовують *металоіндикатори* – сполуки, які здатні утворювати забарвлені комплекси з іонами металів, що є менш стійкими за комплекси комплексону з цими іонами металів. Металоіндикаторів існує дві групи:

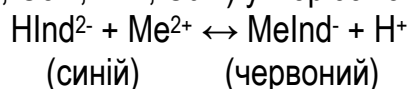
- безбарвні сполуки, але утворюють з іонами металів забарвлені комплекси. Наприклад, саліцилатна або сульфосаліцилатна кислота як індикатор утворює червоні комплекси при визначенні ферум(III) катіонів, тіосечовина – жовті комплекси при визначенні вісмут(III) катіонів. Але забарвлення утворених комплексів не є досить яскравим, тому концентрація індикатора повинна бути у 10 разів більше за концентрацію досліджуваних іонів.

- органічні барвники, що містять в своїх молекулах хромофорні групи, отже вони забарвлені, і утворюють з іонами металів сполук забарвлені у інший колір ніж сам індикатор. Такі індикатори називають металохромними. Наприклад, *еріохромовий чорний Т* (ЕХЧ-Т), ксиленоловий оранжевий, мурексид та інші.

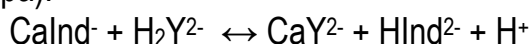
Усім вимогам, які висуваються до металоіндикаторів у комплексонометрії, відповідає еріохромовий чорний Т. Він проявляє себе як кислотно-основний індикатор, аніон H_2Ind^- якого в залежності від рН розчину дисоціює згідно рівняння:



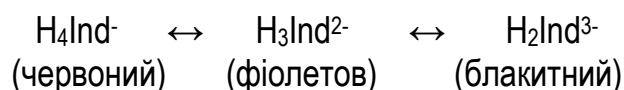
В межах від рН 7 до рН 11 іони індикатора мають синє забарвлення, а з іонами металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) утворює комплекси червоного кольору:



Якщо при рН 7-11 (аміачний буфер) титрувати розчин Ca^{2+} в присутності ЕХЧ-Т (розчин червоний) розчином ЕДТА, то в точці еквівалентності утвориться більш стійкий безбарвний комплекс металу з комплексом Na_2CaY , а розчин забарвиться у синій колір (вільні іони індикатора):



Мурексид - амонійна сіль пурпурової кислоти $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$, яка при різних значеннях рН має різні забарвлення:



З іонами Ca^{2+} індикатор утворює червоні комплекси, а з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} - жовті комплекси.

Вимоги до комплексометричного титрування. 1) реакція між іонами металів та робочим розчином повинна проходити так, щоб у точці еквівалентності катіони були практично повністю зв'язані у міцну комплексну сполуку; 2) комплекси металоіндикатора з катіонами повинні бути менш міцними, ніж комплекси з ЕДТА; 3) наявність відповідного рН і можливість створення рН різними буферними сумішами; можливість використання маскування.

Використання комплексометрії. Для визначення твердості води, вмісту іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} у соках, вапняку, ґрунтах, молоці, рослинах, добривах тощо. Аналіз різних сплавів та руд на вміст кольорових металів.

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Що таке комплекси і для чого їх використовують.
2. Практичне застосування комплексометрії при визначенні твердості води
3. Які катіони обумовлюють тимчасову твердість води.
4. Які існують способи пом'якшення води.
5. Якими властивостями володіють індикатори у комплексометрії

Рекомендована література

1. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.
2. Яцимирський В.К., Павленко В.О. та ін. Хімія. – К.; Ірпінь: Перун. – 2010. – 432 с.
3. Ф.Г.Жаровський, А.Т.Пилипенко, І.В.П'ятницький. Аналітична хімія. – К.: Вища школа. – 1982. – 450 с.

Тема 10. Фізико-хімічні методи аналізу

Лекція 20. Оптичні методи аналізу

Мета. Дати загальну характеристику фізико-хімічним методам аналізу. Розкрити суть фотометричного аналізу.

Професійна спрямованість. Вивчення понять, що можуть бути застосовані у професійній діяльності фахівців хімічних лабораторій і підприємств.

План:

1. Загальна характеристика та класифікація фізико-хімічних методів аналізу
2. Класифікація оптичних методів аналізу.
3. Основний закон світлопоглинання
4. Апаратура, що використовується в оптичних методах аналізу

Загальна характеристика та класифікація фізико-хімічних методів аналізу

Методи аналізу, які основані на вимірюванні тих змін фізичних властивостей, які відбуваються внаслідок хімічних реакцій, називаються фізико-хімічними. Важливою

особливістю фізико-хімічних методів є експресність, виконання аналізу без руйнування зразка, автоматизація процесу аналітичного визначення, висока чутливість тощо.

Використовують такі методи для контролю за рівнем забруднення навколишнього природного середовища – ґрунту, повітряного та водного басейну.

У фізико-хімічних методах аналізу використовується спеціальна вимірювальна апаратура. Тому їх часто називають інструментальними методами. Майже всі інструментальні методи потребують використання стандартних зразків або еталонів. Хімічні і фізико-хімічні методи аналізу взаємно доповнюють один одного.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяють на: електрохімічні, спектральні (оптичні), хроматографічні, радіометричні, мас-спектрометричні тощо.

Серед фізико-хімічних методів аналізу провідне місце займають спектральні або оптичні: це візуальна колориметрія, фотоколориметрія, електрофотометрія, нефелометрія, турбідиметрія, методи спектрального аналізу, рефрактометрія, поляриметрія тощо.

Класифікація оптичних методів аналізу

Спектральні методи основані на вивченні спектрів випромінювання, поглинання і розсіювання.

Емісійний спектральний аналіз оснований на вивченні емісійних спектрів (спектрів випромінювання) елементів досліджуваної речовини. Цей метод дозволяє визначити елементний склад речовини.

Абсорбційна спектроскопія основана на вивченні спектрів поглинання досліджуваної речовини. Розрізняють дослідження в УФ, видимій і У областях спектра (інфрачервона).

Абсорбційний спектральний аналіз включає:

а) спектрофотометричний (оснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання даного розчину).

б) колориметричні методи (основані на порівнянні інтенсивностей забарвлення досліджуваного розчину і стандартного забарвленого розчину строго відомої концентрації).

Люмінесцентний (або флуоресцентний) оснований на флуоресценції речовин, опромінених УФ світлом і вимірюванні інтенсивності випроміненого ними видимого світла. Використав. для визначення слідів різних домішок в неорг. і органічн. сполуках.

Фотометрія полум'я (полум'яна фотометрія) основана на розпилюванні аналізованого розчину в полум'ї, виділенні характерної для даного елемента світлової хвилі і вимірюв. інтенсивності випромінюв.

Основний закон світлопоглинання

В спектрі електромагнітного випромінювання виділяють декілька областей: ультрафіолетову, видиму, інфрачервону та інші. Кожна з них характеризується певним значенням довжин хвиль випромінюваного світла або частоти.

Поглинання світла в ультрафіолетовій та видимій частинах спектра має однакову природу і пов'язане з числом та розташуванням електронів у молекулах чи іонах, які це світло поглинають, а, отже, і з концентрацією. Закономірності такого поглинання і використовує спектрофотометрія.

Якщо пропускати світло крізь скляний чи інший прозорий посуд, заповнений забарвленим розчином, частина світла відбиватиметься стінками посуду, частина поглинатиметься розчином, частина проходить крізь шар рідини

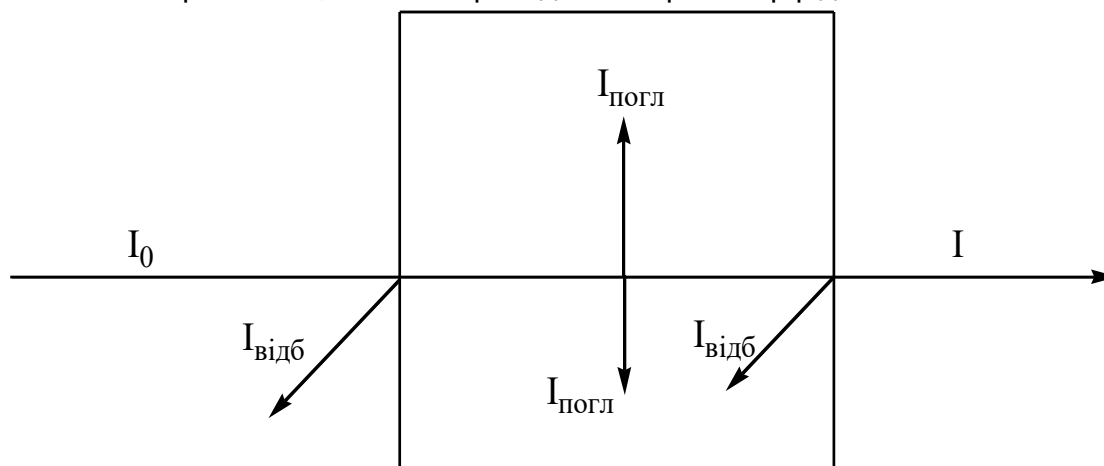


Рис. Схема проходження світла через забарвлений розчин

Отже, інтенсивність світла при проходженні через розчин можна розкласти на такі складові: $I_0 = I + I_{\text{відб.}} + I_{\text{погл.}}$,

- де I - інтенсивність світла, що пройшло крізь розчин;
- $I_{\text{відб.}}$ - інтенсивність світла, відбитого стінками посуду;
- $I_{\text{погл.}}$ - інтенсивність світла, поглинутого розчином.

При вимірюванні поглинання світла використовують однаковий посуд, так звані *кювети* із спеціального чи кварцового скла, для яких інтенсивність відбивання світла є невеликою і постійною. Отже, зменшення інтенсивності світла відбувається, головним чином, через поглинання світлової енергії забарвленим розчином.

Інтенсивність вхідного світла I_0 та того, що пройшло крізь забарвлений розчин I , можуть бути визначені експериментально. Залежність між інтенсивностями вхідного та пройденого крізь шар забарвленого розчину світлового потоку виражається законом *Ламберта*. Згідно з цим законом однорідні шари однієї і тієї ж речовини однакової товщини поглинають одну і ту ж частину світла, що на них падає (при однаковій концентрації забарвленої речовини).

Закон *Бугера-Ламберта* пов'язує зменшення інтенсивності світла з концентрацією речовини і товщиною шару розчину, крізь який проходить світло.

Математично закон *Бугера-Ламберта* можна виразити таким рівнянням:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}, \quad \text{де}$$

ε - стала величина, так званий молярний коефіцієнт поглинання, що є індивідуальною характеристикою речовини; л/моль·см

c - концентрація забарвленої речовини у розчині; моль/л

l - товщина шару забарвленої речовини, крізь який проходить світло; см.

Частку світла, що пройшло крізь забарвлений розчин, називають *коефіцієнтом пропускання* і позначають літерою T . Отже:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

Від'ємний логарифм коефіцієнта пропускання називають *оптичною густиною*. Позначають її латинською літерою D.

$$D = -\lg T = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

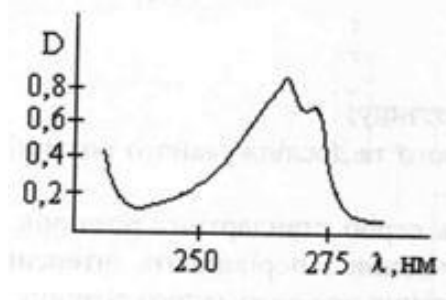
При концентрації розчину в 1 моль/л і товщині шару рідини 1 см $D = \varepsilon$. Отже, *молярний коефіцієнт поглинання* - це оптична густина одномолярного розчину речовини, яка поглинає світло, при товщині шару 1 см.

Спектр поглинання речовини в газоподібному стані має лінійчатую будову. Проте у молекул ці лінії мають більш розширений характер, ніж у атомів. Внаслідок сильного впливу сусідніх молекул при переході від газоподібного до конденсованого стану спектральні лінії дуже розширюються і переходять в смуги.

Більшість сполук, які використовуються в спектрофотометричному аналізі, характеризуються досить широкими смугами поглинання. У графічному вигляді спектр поглинання розчинених речовин має вигляд досить складної кривої лінії.

Якщо у молекулі речовини є лише одна система, яка поглинає світло, графік має вигляд кривої Гауса (кривої нормального розподілу ймовірності). Отже, ця крива є симетричною по відношенню до D_{\max} , якщо на осі абсцис відкласти частоту ν . Оскільки у фотометричному аналізі найчастіше використовують довжину хвилі світла ($\nu = c/\lambda$), спектральна крива при цьому є несиметричною, вона більш розтягнута у бік короткохвильової частини спектра. Загальний вид спектра поглинання можна проілюструвати, якого зображено на рис.

У більшості випадків спектр поглинання характеризується наявністю в ньому декількох смуг і його графічне зображення має вигляд достатньо складної кривої лінії.



Зазвичай в сучасних приладах вимірювання інтенсивності світла проводиться за допомогою фотоелементів. У цих випадках вимірюється безпосередньо оптична густина розчинів.

Спектр поглинання речовини у видимій області (-400-760 нм) і його колір, який може сприйматися людським оком, пов'язані між собою.

Нижче наведено відповідність довжин хвиль електромагнітного випромінювання різном кольорам, на які можна розкласти спектр променя сонячного світла (білого світла)

Червоний	760-650 нм
Оранжевий	650-600 нм
Жовтий	600-560 нм
Зелений	560-490 нм
Блакитний	490-450 нм
Синій	450-420 нм
Фіолетовий	420-400 нм

Сприйняття кольору визначається особливістю зорового відчуття, що залежить від спектрального складу випромінювання, що діє на сітчасту оболонку ока, і від чутливості ока до випромінювання з різною довжиною хвилі. Окремі вузькі ділянки спектра видимого випромінювання дають забарвлення відчуття семи основних

кольорів (червоний, жовтогарячий, жовтий, зелений, блакитний, синій, фіолетовий) і безлічі різних відтінків між ними.

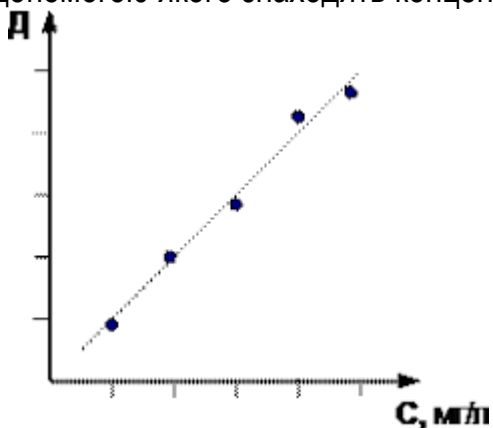
Спектральний склад випромінювання, що пройшло крізь забарвлений поглинаючий розчин, змінюється внаслідок того, що частина світлової енергії з тією або іншою довжиною хвилі поглинається цим розчином. Оскільки різні речовини вибірково (селективно) поглинають світло тільки певної довжини хвилі, тому й спектральний склад світла, що пройшло через різні прозорі речовини, виявляється неоднаковим, що й сприймається людським оком як розходження в кольорі (забарвленні) світлопоглинаючих речовин.

Розрахунок концентрації розчину можна виконувати такими прийомами:

а) метод порівняння. Якщо для двох розчинів однієї речовини оптична густина при фотометруванні їх в однакових кюветах становитиме $D_0 = \epsilon l C_0$ та $D_1 = \epsilon l C_1$, то молярний коефіцієнт складатиме $\epsilon = D_0 / l C_0$ та $\epsilon = D_1 / l C_1$.

Отже, $D_0 / C_0 = D_1 / C_1$, що дозволяє вирахувати концентрацію досліджуваного розчину.

б) метод градувального (калібрувального) графіка (див. рис). Оскільки оптична густина лінійно залежить від концентрації забарвленої сполуки, то, виміривши оптичну густина декількох розчинів різної концентрації, будують графік у координатах $D - C$, за допомогою якого знаходять концентрацію досліджуваного розчину по графіку.



Типи хімічних реакцій, які використовують при фотометричних визначеннях: 1) комплексоутворення з неорганічними лігандами; 2) утворення внутрішньо комплексних сполук з органічними лігандами; 3) потрійні комплекси типу органічна речовина- катіон-ліганд; 4) окисненн-відновлення; 5) утворення нерозчинних забарвлених сполук

Умови проведення фотометричних вимірювань: досліджувані і стандартні розчини готують одночасно, додаючи реактиви в одній і тій же послідовності і в одних і тих же кількостях; вимірювання оптичного поглинання (D) проводять протягом невеликого інтервалу часу; інтенсивність забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів порівнюють в однакових кюветах і при однаковому освітленні; температура розчинів повинна бути однаковою (допускається не більше 3 °С).

Запитання для самоаналізу та самоперевірки

1. Класифікація інструментальних методів аналізу. Переваги та недоліки цих методів.
2. Класифікація оптичних методів аналізу. Атомні й молекулярні спектри випромінювання та поглинання.
3. Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера. Пропускання, оптичне поглинання. Фізичний зміст молярного коефіцієнта світло поглинання.

4. Калібрувальна крива та калібрувальний графік фотометричних методів. Їх побудова.
5. Способи визначення концентрації речовин фотоколориметричним методом.
5. Фактори, які впливають на інтенсивність поглинання світла.
6. Сучасні прилади, які використовують у фотоколориметрії забарвлених розчинів та принцип їх дії.

Рекомендована література

1. А.С. Сегеда Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – К.: ЦУЛ.- 2002. – 524 с.
2. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа. – 1973. С. 71-119, 484-565.
3. А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий. Аналитическая химия. Кн.2. – М.: Химия.- 1990. -365 с.
4. В.П. Васильев. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. - М.:Высшая школа. -1989. – 384 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Константи іонізації деяких кислот

Назва	Формула	K	pK
Арсенатна (орто)	H ₃ AsO ₄	K ₁ =5,6·10 ⁻³	2,25
		K ₂ =1,7·10 ⁻⁷	6,77
		K ₃ =3,0·10 ⁻¹²	11,53
Арсенітна (мета)	HAsO ₂	K=6,0·10 ⁻¹⁰	9,20
Ацетатна	CH ₃ COOH	K=1,7·10 ⁻⁵	4,76
Бензоатна	C ₆ H ₅ COOH	K=6,3·10 ⁻⁵	4,20
Борна (орто)	H ₃ BO ₃	K=5,8·10 ⁻¹⁰	9,23
		K=1,8·10 ⁻¹³	12,74
		K=1,6·10 ⁻¹⁴	13,79
Борна (тетра)	H ₂ B ₄ O ₇	K=1,0·10 ⁻⁴	4,00
		K=1,0·10 ⁻⁹	9,00
Гіпобромітна	HBrO	K=2,2·10 ⁻⁹	8,66
Гіпойодитна	HIО	K=2,3·10 ⁻¹¹	10,64
Гіпофосфітна	H ₃ PO ₂	K=5,9·10 ⁻²	1,23
Гіпохлоритна	HCIO	K=3,0·10 ⁻⁸	7,53
Дихлороцтова	C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₂	K=3,3·10 ⁻²	1,48
Дихроматна	H ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ =2,3·10 ⁻²	1,64
Йодатна	HIО ₃	K=1,6·10 ⁻¹	0,80
Карбонатна	CO ₂ +H ₂ O	K ₁ = 4,5·10 ⁻⁷	6,35
		K ₂ = 4,8·10 ⁻¹¹	10,32
Мурашина	HCOOH	K=1,8·10 ⁻⁴	3,74
Нітритна	HNO ₂	K=5,1·10 ⁻⁴	3,29
Оксалатна	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁ =5,6·10 ⁻²	1,25
		K ₂ =5,4·10 ⁻⁵	4,27

Продовження додатку 1

Константи іонізації деяких кислот

Силікатна	H_2SiO_3	$K_1=1,0 \cdot 10^{-10}$ $K_2=2,0 \cdot 10^{-12}$	10,00 11,69
Сульфатна	H_2SO_4	$K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфідна	H_2S	$K_1=1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		$K_2=2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Сульфітна	H_2SO_3	$K_1=1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		$K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Тіосульфатна	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$K_1=2,5 \cdot 10^{-1}$ $K_2=1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72
Тіоціанатна	HSCN	$K=1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Форміатна	HCOOH	$K=1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Фосфатна (орто)	H_3PO_4	$K_1=7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$K_3=5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фосфатна(III)	H_3PO_3	$K_1=3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
		$K_2=1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$K=1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
Флуоридна	HF	$K=6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорацетатна	CH_2ClCOOH	$K=1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хроматна	H_2CrO_4	$K_1=1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		$K_2=3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Ціанідна	HCN	$K=5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30

Константи іонізації деяких основ

Назва	Формула	K	pK
Алюміній гідроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3=1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аміаку розчин	$\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Анілін	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Аргентум гідроксид	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Гідразин гідрат	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
Гідроксиламін	$\text{NH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Ванадій гідроксид	$\text{V}(\text{OH})_3$	$K_3=8,3 \cdot 10^{-12}$	11,8
Галій гідроксид	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$K_3=4 \cdot 10^{-12}$	11,4
Кальцій гідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Кадмій гідроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2=5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
Кобальт гідроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_2=4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Купрум гідроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2=3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Лантан(III) гідроксид	$\text{La}(\text{OH})_3$	$K_3=5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
Магній гідроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K_2=2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Манган(II) гідроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2=5,0 \cdot 10^{-4}$	3,3
Меркурій(II) гідроксид	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$K_1=4,0 \cdot 10^{-11}$ $K_2=5,0 \cdot 10^{-12}$	10,3 11,4
Плюмбум гідроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1=9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2=3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Торій(IV) гідроксид	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$K_2=2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
Ферум(II) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2=1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Ферум(III) гідроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_3=1,4 \cdot 10^{-12}$	11,87
Хром(III) гідроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3=1,0 \cdot 10^{-10}$	9,9
Цинк гідроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Добутки розчинності деяких важкорозчинних сполук

Сполука	ДР	рДР	Сполука	ДР	рДР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28	Cs ₂ [PtCl ₆]	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74	CuBr	$5,2 \cdot 10^{-9}$	8,28
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95	CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20	FeAsO ₄	$5,8 \cdot 10^{-21}$	20,24
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	$3,0 \cdot 10^{-41}$	40,52
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-6}$	4,80	Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$	15,15
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,49	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-23}$	22,24
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97	Hg ₂ CrO ₄	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,70
BaSeO ₄	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
Be(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-22}$	21,31	K ₃ [AlF ₆]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42	KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64	K ₂ Mg[Fe(CN) ₆]	$5,0 \cdot 10^{-9}$	8,30
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$	42,10
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	K ₂ [PtCl ₆]	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,00	MgC ₂ O ₄	$7,9 \cdot 10^{-5}$	4,10
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,80	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66	MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52
Co ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-35}$	34,70	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,30

Продовження додатку 3

Добутки розчинності деяких важкорозчинних сполук

CoCO ₃	1,0·10 ⁻¹⁰	10,00	Mn(OH) ₄	1,0·10 ⁻⁵⁶	56,00
CoC ₂ O ₄	6,3·10 ⁻⁸	7,20	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹	8,61
NiCO ₃	1,3·10 ⁻⁷	6,87	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷	6,49
NiC ₂ O ₄	4,0·10 ⁻¹⁰	9,40	Pb(IO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³	12,58
Ni(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵	14,89	Zn(OH) ₂	1,4·10 ⁻¹⁷	16,86
PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶	5,04	SrCO ₃	1,1·10 ⁻¹⁰	9,96
PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴	13,13	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻²⁸	27,89
PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵	4,79	ZnCO ₃	1,4·10 ⁻¹¹	10,85
PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	13,75	ZnC ₂ O ₄	7·10 ⁻⁸	7,56
PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹	8,98	Zn[Hg(SCN) ₄]	2,2·10 ⁻⁷	6,66

Додаток 4

Константи утворення деяких комплексних сполук

Сполука	β_n	lg β_n
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,70·10 ⁷	7,23
[Ag(SCN) ₄] ³⁻	4,68·10 ⁹	9,67
[Ag(S ₂ O ₃) ₃] ⁵⁻	1,41·10 ¹⁴	14,15
[Ag(CN) ₂] ⁵⁻	1,10·10 ²¹	20,15
[AlF ₆] ³⁻	4,68·10 ²⁰	20,67
[Al(OH) ₄] ⁻	1,00·10 ³³	33,00
[AuCl ₄] ⁻	1,99·10 ²¹	21,30
[Be(OH) ₄] ²⁻	3,72·10 ¹⁸	18,57
[BeF ₄] ²⁻	2,45·10 ¹³	13,39
[BiI ₆] ³⁻	1,26·10 ¹⁹	19,10
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	3,63·10 ⁶	6,56
[CdI ₄] ²⁻	2,24·10 ⁵	5,35
[Cd(S ₂ O ₃) ₃] ⁴⁻	1,58·10 ⁸	8,20
[Cd(SCN) ₄] ²⁻	8,13·10 ²	2,91

Продовження додатку 4

Константи утворення деяких комплексних сполук

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,45 \cdot 10^4$	4,39
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,62 \cdot 10^{35}$	35,21
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$3,98 \cdot 10^{28}$	28,60
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,00 \cdot 10^{30}$	30,30
$[\text{CuI}_2]^-$	$7,08 \cdot 10^8$	8,85
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$	10,86
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$	12,03
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,31 \cdot 10^6$	6,52
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,26 \cdot 10^{16}$	16,10
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$	36,90
$[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$	$1,02 \cdot 10^{17}$	17,01
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{15}$	15,22
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,76 \cdot 10^{29}$	29,83
$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$4,07 \cdot 10^{33}$	33,61
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,95 \cdot 10^7$	7,47
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,91 \cdot 10^{13}$	13,95
$[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$	$1,58 \cdot 10^7$	7,20
$[\text{PbI}_3]^-$	$2,50 \cdot 10^4$	3,95
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$6,66 \cdot 10^2$	1,81
$[\text{ScF}_4]^-$	$6,46 \cdot 10^{20}$	20,81
$[\text{TlI}_4]^-$	$6,61 \cdot 10^{31}$	31,82
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,17 \cdot 10^{19}$	19,62
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6,62 \cdot 10^{12}$	12,75
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{14}$	14,80

Правила знаходження логарифма числа

Перш за все число C записують у вигляді добутку $a \cdot 10^N$, де a – число у вигляді десяткового дробу з комою після першої значущої цифри, а N – ціле число, яке вказує на скільки цифр необхідно перенести кому у числі C .

Якщо кому переносять вліво, то N – число додатнє; якщо кому переносять вправо, то N – число від'ємне.

Наприклад, число 31,5 записують як $3,15 \cdot 10^1$. Далі, користуючись таблицею логарифмів знаходять логарифм a . Логарифм числа 10^N дорівнює N .

У результаті, логарифм числа $C = N + \lg a$.

Наприклад:

Число C	$\lg C$	Форма запису числа C
14,3	$1 + \lg 1,43 = 1,165$	$1,43 \cdot 10^1$
143	$2 + \lg 1,43 = 2,16$	$1,43 \cdot 10^2$
0,295	$-1 + \lg 2,95 = -0,53$	$2,95 \cdot 10^{-1}$
0,00295	$-3 + \lg 2,95 = -2,531$	$2,95 \cdot 10^{-3}$
2,95	$0 + \lg 2,95 = 0,47$	$2,95 \cdot 10^0$

Основні формули

1	Абсолютна похибка визначення	$\Delta\chi_i = \chi_i - \mu$, або $\Delta\chi = \chi - \mu$
2	Активність, моль/л	$a = \gamma \cdot C$
3	Відносна похибка визначення	$\alpha = \frac{\Delta\chi_i}{\mu} \times 100\%$
4	Вміст елемента в певній наважці досліджуваної сполуки	$\% = \frac{mF \cdot 100}{g}$
5	Водневий показник	$pH = -\lg[H^+]$
6	Розчинність малорозчинної сполуки	$S_M = \sqrt[x+y]{\frac{DP_{AxBy}}{x^x \cdot y^y}}$
7	Гравіметричний фактор	$F = \frac{M(X)}{M(\text{грав.форми})}$
8	Добуток активності	$DA = a_{K^{+m}}^n \cdot a_{A^{-n}}^m$
9	Добуток розчинності	$DP_{K_nA_m} = [K^{+m}]^n \cdot [A^{-n}]^m$
10	Закон розведення Оствальда	$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{йон}}}{C}}$
11	Закон еквівалентів	$C_{\text{екв1}} \cdot V_1 = C_{\text{екв2}} \cdot V_2$
12	Йонна сила розчину	$I = 0,5(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$
13	Йонний добуток води	$[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$
14	Ступінь іонізації	$\alpha = \frac{C_{\text{йон}}}{C_{\text{заг}}}$
15	Константа гідролізу	$K_{\text{зідр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}} ; K_{\text{зідр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{KтОН}}$

16	Константа іонізації	$K_{\text{йон}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$
17	Константа хімічної рівноваги	$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]}$
18	Молярна концентрація , моль/л	$C_m = \frac{m}{M \cdot V} ; C_m = \frac{n_{p.p}}{V_{p-ny}}$
19	Молярна концентрація еквівалента, моль екв/л	$C_{\text{екв}} = \frac{n(\text{екв})_{p.p}}{V_{p-ny}}$
20	Маса речовини у розчині, г	$m = C_{\text{екв}} \cdot V \cdot M_{\text{екв}}$
21	Масова частка розчиненої речовини у розчині, %	$w = \frac{m(\text{розч. речов})}{m(\text{розчину})} \cdot 100\%$
22	Титр, г/мл	$T = \frac{m}{V}$
23	Титр робочого розчину А за визначуваною речовиною Х , г/мл	$T_{A/X} = \frac{C_A \cdot M_{\text{екв}}(X)}{1000}$
24	Рівняння Дебая-Хюккеля	$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01)$ $\lg \gamma = -\frac{0,5z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (0,01 \leq I \leq 0,1)$
25	Рівняння Нернста , В	$\varphi_{\text{Ок/Відн}} = \varphi_{\text{Ок/Відн}}^o + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Відн}}}$
26	pH сильної кислоти	$pH = -\lg(a_{\text{H}^+})$
27	pH сильної основи	$pH = 14 + \lg(a_{\text{OH}^-})$
28	pH слабкої кислоти	$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}$

29	pH слабкої основи	$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{основи} + \frac{1}{2} \lg C_{основи}$
30	pH кислотної буферної суміші	$pH = pK_{к-ти} - \lg \frac{C_{к-ти}}{C_{соли}}$
31	pH основної буферної суміші	$pH = 14 - pK_{основи} + \lg \frac{C_{основи}}{C_{соли}}$
32	pH солей	
	а) Середньої солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою та одно кислотною сильною основою	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HAn} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
	б) Середньої солі, утвореної катіоном сильної однокислотної основи та аніоном слабкої багатоосновної кислоти	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{к-ти}^{II} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
	в) Кислої солі, утвореної багатоосновною слабкою кислотою та однокислотною сильною основою	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HAn}^{II(I)} + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
	г) Середньої солі, утвореної одноосновною сильною кислотою та однокислотною слабкою основою	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{KтOH} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
	д) Середньої солі, утвореної одноосновною сильною кислотою та багато кислотною слабкою основою	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_{KтOH}^{II} - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
	е) Солі, утвореної слабкою кислотою та слабкою основою	$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HAn} - \frac{1}{2} pK_{KтOH}$
33	Ступінь гідролізу	
	а) Середньої солі, що гідролізує за аніоном одноосновної слабкої кислоти	$h = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{C_{соли}}} \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{соли} \cdot K_{HAn}}}$
	б) Середньої солі, що гідролізує за аніоном слабкої багатоосновної кислоти	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{K_{HAn}^{II}}}}$

	в) Кислї солї, що гїдролїзує за аніоном багатоосновної слабкої кислоти	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HAn}^{II,III} \cdot C_{солї}}}$
	г) Середньої солї, що гїдролїзує за катїоном однокислотної слабкої основи	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{солї} \cdot K_{KtOH}}} \approx \sqrt{\frac{K_{зїдр}}{C_{солї}}}$
	д) Середньої солї, що гїдролїзує за катїоном багатокислотної слабкої основи	$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C_{K_{KtOH}^{II}}}}$
	е) Солї, що гїдролїзує за катїоном та аніоном	$h = \sqrt{K_{зїдр}} \text{ або } h = \frac{\sqrt{K_{зїдр}}}{1 + \sqrt{K_{зїдр}}}$

Аніони	Катіони																			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	M	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P	M	M	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	H	H	—	H	H	M
S ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	—	—	H	—	H	H	H	H	H	—	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H	H	—	—	—	H	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	H	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	—	—	H	—	—	H	H	H	—	—	H	H	—
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	—	H	H	H	H	—	H	H	—	H	H	—	—	H	H	H	—
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	M	P	P	P	P	P

Примітка. P — розчиняється, M — мало розчиняється, H — практично не розчиняється, риска — сполука розкладається водою або не існує.

ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ

період													
Грд	I			II			III						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
1	1 H 1,0079 Водень Гарген												
2	3 Li 6,941 Літій	4 Be 9,01218 Берилій	5 B 10,811 Бор	6 C 12,01 Вуглець Карбон	7 N 14,007 Азот Нітроген	8 O 15,999 Кисень Окисень	9 F 18,998 Фтор Флуор	10 Ne 20,179 Неон					
3	11 Na 22,990 Натрій	12 Mg 24,305 Магній	13 Al 26,982 Алюміній	14 Si 28,085 Кремій Кіліцій	15 P 30,974 Фосфор	16 S 32,066 Сірка Сульфур	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон					
4	19 K 39,098 Калій	20 Ca 40,078 Кальцій	21 Sc 44,956 Скандій	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадій	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганець Манган	26 Fe 55,847 Залізо Ферум	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Нікель Нікол			
5	29 Cu 63,546 Мідь Купрум	30 Zn 65,38 Цинк	31 Ga 69,723 Галій	32 Ge 72,59 Германій	33 As 74,922 Мідяк Арсен	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон					
6	37 Rb 85,468 Рубідій	38 Sr 87,62 Стронцій	39 Y 88,906 Ітрий	40 Zr 91,224 Цирконій	41 Nb 92,906 Ніобій	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,906 Технецій	44 Ru 101,07 Рутеній	45 Rh 102,91 Родій	46 Pd 106,42 Паладій			
7	47 Ag 107,87 <i>Срібло</i> Аргентум	48 Cd 112,41 Кадмій	49 In 114,82 Індій	50 Sn 118,71 <i>Олово, чини</i> Станум	51 Sb 121,75 <i>Сурма</i> Стівій	52 Te 127,60 Телур	53 I 126,90 <i>Йод</i>	54 Xe 131,29 Ксенон					
8	55 Cs 132,91 Цезій	56 Ba 137,33 Барій	57 La 138,91 <i>Лантан</i>	72 Hf 178,49 Гафній	73 Ta 180,95 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,21 Реній	76 Os 190,2 Осній	77 Ir 192,22 Ірідій	78 Pt 195,09 Платина			
9	79 Au 196,97 <i>Золото</i> Аурум	80 Hg 200,59 <i>Ртуть</i> Меркурій	81 Tl 204,38 Талій	82 Pb 207,2 <i>Свинць, свинець</i> Плумбум	83 Bi 208,98 <i>Висмут</i> Бісмут	84 Po (209) Полоній	85 At (210) Астат	86 Rn (222) Радон					
10	87 Fr (223) Францій	88 Ra 226,02 Радій	89 Ac 227,03 <i>Актиній</i>	104 Rf (261) Резерфордій	105 Db (262) Дубній	106 Sg (263) Сиборгій	107 Bh (262) Бойій	108 Hs (265) Гасій	109 Mt (266) Мейтнерій	110 Cu (272) Унунвійдій			
		R₂O	R₂O₃	RH₄	RH₃	H₂R	R₂O₇	IR	RO₄				
	Легкі металові елементи												
* 58 140,12 Церій	59 140,91 Прасодым	60 144,24 Неолім	61 (147) Прометій	62 150,36 Самарій	63 151,96 Европій	64 157,25 Гадоліній	65 158,93 Тербій	66 162,5 Диспропій	67 164,93 Гольмій	68 167,26 Ербій	69 168,93 Тулій	70 173,04 Йттербій	71 174,97 Лютецій
** 90 232,04 Торій	91 (231) Протактиній	92 238,03 Уран	93 (237) Нептуній	94 (244) Плутоній	95 (243) Америцій	96 (247) Кюріій	97 (247) Беркелій	98 (251) Каліфорній	99 (254) Ейнштейній	100 (257) Фермій	101 (258) Манганевій	102 (259) Нобелій	103 (260) Лоренсцій

