

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

О.Ю. Сухарева, Я.Р. Базель, С.М. Сухарев, М.В.Фершал

Навчально-методичний посібник

**Аналітична хімія. Збірник задач для самостійної
роботи студентів спеціальності – «Екологія та
охорона навколишнього середовища»**



Ужгород – 2014

Навчально-методичний посібник-задачник з навчальної дисципліни “Аналітична хімія” доповнює теоретичне навчання студентів і у відповідності з програмою курсу “Аналітична хімія” містить приклади розв’язування основних типів задач за темами якісного і кількісного аналізу; містить основні закони і формули, на яких базуються ці задачі, короткі теоретичні відомості по темах, а також містить перелік задач і питань для самостійної роботи студентів, які включені до підсумкових модульних контролів.

Пропонований навчально-методичний посібник-задачник буде корисним також для студентів при вивченні навчальних дисциплін “Аналіз природних об’єктів і продуктів харчування”, “Аналіз технічних об’єктів”. Навчально-методичний посібник розрахований на студентів хімічного факультету спеціальностей «Екологія та охорона навколишнього середовища» і «Хімія».

Рекомендовано
методичною комісією та Вченою радою
хімічного факультету ДВНЗ «УжНУ»

Автори:

Сухарева Оксана Юріївна, к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Базель Ярослав Рудольфович, д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Сухарев Сергій Миколайович, д.х.н., професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Фершал Максим Вікторович, к.х.н., асистент кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Рецензенти:

Балог Йосип Степанович, д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Кормош Жолт Олександрович, к.х.н., професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки

Навчально-методичний посібник «Аналітична хімія. Збірник задач для самостійної роботи студентів спеціальності – «Екологія та охорона навколишнього середовища». – Ужгород: Вид-во «Говерла», 2014. – 99 с.

ЗМІСТ

1. Опис навчальної дисципліни	4
2. Мета та завдання навчальної дисципліни	5
3. Програма навчальної дисципліни	6
Частина I. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	
4. Теми 4,5. Рівноваги в гомогенних системах. Кисотно-основні рівноваги	10
5. Задачі по темі	16
6. Перелік питань для самостійної роботи студентів	17
7. Тема 6. Рівноваги в гетерогенних системах	20
8. Задачі по темі	24
9. Перелік питань для самостійної роботи студентів	27
10. Тема 7. Окисно-відновні реакції в аналізі	29
11. Задачі по темі	34
12. Перелік питань для самостійної роботи студентів	35
13. Тема 8. Комплексні сполуки в якісному аналізі	37
14. Задачі по темі	47
15. Перелік питань для самостійної роботи студентів	47
Частина II. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	
16. Тема 9, 10. Метрологічні основи хімічного аналізу. Основні поняття титриметрії	49
17. Задачі по темі	53
18. Перелік питань для самостійної роботи студентів	53
19. Тема 11. Кисотно-основне титрування.	55
20. Задачі по темі	64
21. Перелік питань для самостійної роботи студентів	65
22. Тема 12. Окисно-відновне титрування.	66
23. Задачі по темі	68
24. Перелік питань для самостійної роботи студентів	70
25. Тема 13. Комплексонометричне титрування.	72
26. Задачі по темі	75
27. Перелік питань для самостійної роботи студентів	77
28. Тема 14. Осаджувальне титрування.	78
29. Задачі по темі	80
30. Перелік питань для самостійної роботи студентів	81
31. Тема 15. Гравіметрія	82
32. Задачі по темі	84
33. Перелік питань для самостійної роботи студентів	85
34. Рекомендована література	87
35. Додатки	89

Опис навчальної дисципліни

Найменування показників	Галузь знань, напрям підготовки, освітньо-кваліфікаційний рівень	Характеристика навчальної дисципліни	
		денна форма навчання	заочна форма навчання
Кількість кредитів 10	Галузь знань 0401 природничі науки (шифр і назва)	Нормативна (за вибором)	
	Напрямок підготовки 6.040106 екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування (шифр і назва)		
Модулів – 2	Спеціальність (професійне спрямування): <u>Екологія та охорона навколишнього середовища</u>	Рік підготовки:	
Змістових модулів – 2		2-й	1-й
Індивідуальне науково-дослідне завдання _____ (назва)		Семестр	
Загальна кількість годин - 360		3-й, 4-й	2-й
Тижневих годин для денної форми навчання: аудиторних – 5 самостійної роботи студента - 4	Освітньо-кваліфікаційний рівень: бакалавр	Лекції	
		32 год.	20 год.
		Практичні, семінарські	
		0 год.	0 год.
		Лабораторні	
		122 год.	10 год.
		Самостійна робота	
		206 год.	0 год.
		Індивідуальні завдання: 30 год.	
		Вид контролю: залік, екзамен	

Мета та завдання навчальної дисципліни

Мета. Метою викладання навчальної дисципліни “Аналітична хімія” є формування системних уявлень про методи виявлення та визначення речовин, детальне вивчення властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовин у розчинах, теоретичних основ найважливіших типів хімічних перетворень та методів визначення речовин.

Завдання. Основними завданнями вивчення дисципліни “Аналітична хімія” є – навчити студентів теоретичним основам найважливіших типів хімічних перетворень, що є основою різних методів аналізу; сприяти набуттю навичок планування і виконання різних хімічних операцій, в тому числі і безпосередньо аналізу реальних об’єктів; вчити використовувати набуті теоретичні знання на практиці; сприяти розвитку логічного мислення. Навчальна дисципліна формує вміння самостійно працювати, що є основною вимогою Болонського процесу.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен **знати:** Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. Основні закономірності перебігу реакцій виявлення великої кількості компонентів, основні методи виявлення та визначення речовин. Класифікації йонів на аналітичні групи. Методи розділення і концентрування речовин. Способи визначення концентрації. Основні типи хімічних взаємодій. Методи кількісного аналізу та їх практичне застосування в аналізі. Закономірності титриметричних визначень. Формули для розрахунків, які використовуються в кількісному аналізі. Основні способи титрування.

Теоретичні основи та можливості практичного використання методів аналітичного контролю для оцінки екологічного стану об’єктів навколишнього середовища і якості продуктів харчування. Нормативно-технічну документацію, яка регламентує вимоги до якості харчових продуктів і сировини, Державної системи стандартів в галузі охорони природи. Проблеми контролю об’єктів довкілля. Основні етапи контролю об’єктів навколишнього середовища.

вміти: самостійно планувати і виконувати досліди по виявленню та визначенню великої кількості інгредієнтів з метою вивчення екологічного стану об’єктів довкілля, оцінки якості продуктів харчування;

вибрати найбільш практично прийнятний метод аналітичного контролю для вирішення конкретного завдання. Проводити відбір проб природних об’єктів і продуктів харчування з врахуванням особливостей об’єкту. Прогнозувати, передбачати, давати реальну оцінку еколого-аналітичного стану природних об’єктів. Виконувати аналітичне визначення індивідуальних показників якості харчових продуктів.

Програма навчальної дисципліни

Змістовий модуль 1. Якісний аналіз

Тема № 1

Лекція №1. Основні поняття аналітичної хімії. (2 години).

Предмет аналітичної хімії, її місце в системі наук, зв'язок з практикою. Важливіші екологічні об'єкти. Види аналізу: якісний і кількісний. Основні аналітичні проблеми: межі визначення, точність, селективність, експресність, локальність. Класифікація методів аналізу. Аналітичний сигнал, об'єм інформації в аналітичному сигналі.

Тема № 2

Лекція №2. Методи виявлення та ідентифікації речовин. (2 години).

Типи реакцій в якісному аналізі. Групові і характерні реакції. Основні характеристики аналітичних реакцій – чутливість і селективність. Відкриваний мінімум, мінімальне розведення, межа виявлення, фактор селективності. Основні методи виявлення. Аналіз сухим і мокрим шляхом. Термохімічний метод, метод розтирання порошку. Мікрокристалоскопічний, краплинний, безстружковий метод. Способи підвищення чутливості і селективності реакцій. Дробний і систематичний аналіз. Аналітичні класифікації катіонів на групи (сірководнева, кислотно-основна, аміачно-фосфатна).

Тема № 3.

Лекція № 3. Методи розділення та концентрування речовин. (2 години).

Загальна характеристика методів розділення. Основні методи розділення, їх вибір і оцінка. Кристалізація, осадження, випаровування, дистиляція, сублімація, екстракція, хроматографія. Загальна характеристика методів концентрування. Абсолютне і відносне, групове і індивідуальне концентрування. Осадження як основний метод розділення елементів у якісному аналізі.

Тема № 4.

Лекція № 4. Рівноваги в гомогенних системах. (2 години).

Основні поняття про термодинамічну та хімічну системи, хімічна рівновага. Закон дії мас. Константи рівноваги (термодинамічна, концентраційна, умовна). Концентрація та активність, коефіцієнт активності, іонна сила розчину. Рівняння Дебая-Хюккеля. Іонний добуток води, поняття про рН та рОН.

Тема № 5.

Лекція № 5. Кисотно-основні рівноваги. (2 години).

Сучасні уявлення про кислоти та основи (Арреніуса, Бренстеда-Лоурі, Льюїса, Усановича). Кислотні та основні властивості розчинників. Автопротоліз. Нівелююча та диференціююча дія розчинників. Рівноваги у водних розчинах кислот, основ, солей. Буферні розчини в аналізі. Буферна ємність, розрахунок рН.

Тема № 6.

Лекція № 6. Рівноваги в гетерогенних системах. (2 години).

Осадження та співосадження, основні види – адсорбція, оклюзія, післяосадження. Корисність і шкідливість співосадження для потреб аналітичної хімії. Особливість утворення та будова колоїдних частинок. Коагуляція, пептизація, седиментація. Добутки розчинності та активності. Зв'язок між ДР та розчинністю. Розчинність осадів у кислотах та в присутності комплексоутворювачів.

Тема № 7.

Лекція № 7. Окисно-відновні реакції в аналізі. (2 години).

Загальна характеристика реакцій окислення-відновлення, їх використання в якісному аналізі. Нормальний та реальний окисно-відновний потенціал, рівняння Нернста. Напрямок протікання реакцій, константа рівноваги, її зв'язок з окисно-відновним потенціалом. Вплив різних факторів на потенціал, залежність величини потенціалу від конкурентних реакцій.

Тема № 8.

Лекція № 8. Комплексні сполуки в якісному аналізі. (2 години).

Поняття про комплексні сполуки, класифікації комплексів. Константи рівноваги реакцій комплексоутворення, ступінчате комплексоутворення. Вплив різних факторів на комплексоутворення. Важливіші органічні реагенти, їх переваги та недоліки. Використання реакцій комплексоутворення в аналізі.

Змістовий модуль 2. Кількісний аналіз

Тема № 9.

Лекція № 9. Метрологічні основи хімічного аналізу. (2 години).

Основні стадії аналітичного процесу. Відбір і підготовка проби. Класифікація похибок. Правильність та відтворюваність методу. Крива нормального та t-розподілу Гауса. Статистична обробка результатів, виявлення промахів. Порівняння різних методів аналізу.

Тема № 10.

Лекція № 10. Основні поняття титриметрії. (2 години).

Класифікація титриметричних методів. Вимоги до реакцій. Точки еквівалентності та кінця титрування. Поняття про індикатори, їх класифікація. Види титриметричних визначень (пряме, методи заміщення і залишків). Концентрації розчинів. Розрахунки в титриметрії. Титранти, первинні і вторинні стандарти, способи їх приготування.

Тема № 11

Лекція № 11. Кислотно-основне титрування. (2 години).

Загальна оцінка методу. Індикатори (інтервал переходу, показник титрування, важливіші представники). Криві титрування (на прикладі титрування сильної чи слабкої кислоти сильною чи слабкою основами). Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Приклади аналітичних визначень

Тема № 12.

Лекція № 12. Окисно-відновне титрування. (3 години).

Принцип методу, класифікація. Способи фіксування кінцевої точки титрування. Специфічні, незворотні, універсальні окисно-відновні індикатори. Інтервал переходу, показник титрування, важливіші представники. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Підбір індикаторів, індикаторні похибки. Попередня обробка проб (окислення, відновлення, редуктори Джонса, Уолдена). Характеристика, особливості, аналітичне використання методів перманганатометрії, хроматометрії, йодометрії, броматометрії. Приклади аналітичних визначень.

Тема № 13.

Лекція № 13. Комплексонометричне титрування. (3 години).

Теоретичні основи та особливості методу. Поняття про комплексонометричні сполуки з іонами металів. Металохромні індикатори (інтервал переходу, показник титрування, принцип дії, важливіші представники). Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Важливіші способи (пряме, зворотне, заміщення) комплексонометричного визначення. Приклади аналітичних визначень.

Тема № 14.

Лекція № 14. Осаджувальне титрування. Гравіметрія. (4 години).

Принцип методу, обмеження. Криві титрування. Вплив різних факторів на величину стрибка титрування. Основні типи індикаторів (осаджувальні, металохромні, адсорбційні). Аргентометрія, методи Гей-Люссака, Мора, Фольгарда, Фаянса. Сульфатометрія, меркурометрія (особливості, використання в аналізі). Властивості осадів. Умови утворення кристалічних та аморфних осадів. Співосадження. Осадження з гомогенного розчину. Основні операції гравіметричного визначення. Органічні осаджувачі. Переваги та недоліки гравіметрії. Використання гравіметрії в аналізі. Приклади важливіших визначень.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Теми 4,5. Рівноваги в гомогенних системах. Кислотно-основні рівноваги

Більшість хіміко-аналітичних реакцій протікає в розчинах, тому основним фундаментом аналітичної хімії є теорія розчинів.

Розчини – це складні багатокомпонентні системи, в яких можливі різноманітні взаємодії між молекулами у середовищі розчинника. Характер цих взаємодій залежить як від розчинника, так і від природи розчинених речовин.

Розчинення будь-якої речовини неминує знижує концентрацію розчинника, що зумовлює відмінність фізичних властивостей розчину від розчинника.

Результати хімічного аналізу залежать від умов протікання аналітичних реакцій. До таких умов відносять: температура, кислотність середовища, концентрація розчинених речовин.

Кожну хімічну реакцію можна охарактеризувати з двох точок зору: термодинамічної і хімічної.

Систему називають *термодинамічною*, якщо між її окремими складовими частинами (компонентами) можливий обмін енергії. Якщо між компонентами протікає, крім того, і *обмін речовин*, тобто протікає хімічна реакція, то таку *систему називають хімічною*.

В аналітичній хімії, як правило, мають справу з рівноважними системами. Термодинамічна рівновага – це стан системи, який не змінюється в часі і не супроводжується переносом через систему речовини або енергії.

Якщо маємо справу з розчинами, то енергія Гіббса залежить не лише від температури (Т) і тиску (Р), а і від концентрації:

$$G = G^0 + RT \ln C$$

Хімічна реакція при Р і Т=const протікає до тих пір, доки сума вільної енергії продуктів дорівнює сумі вільної енергії вихідних речовин.

Якщо реакцію в загальному вигляді виразити $A + B \rightleftharpoons C + D$, то система буде в рівновазі, коли:

$$G_A + G_B = G_C + G_D$$

Тоді: $G_A^0 + RT \ln[A] + G_B^0 + RT \ln[B] = G_C^0 + RT \ln[C] + G_D^0 + RT \ln[D]$

Тут треба враховувати різницю між загальною і рівноважною концентрацією C_A -загальна концентрація.

[А] – концентрація речовини А, коли настає рівновага (рівноважна концентрація)

Наприклад, в розчині H_2S , внаслідок дисоціації, будуть існувати частинки H_2S , HS^- , S^{2-}

$$\text{Тоді: } C_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$RT \ln[A] + RT \ln[B] - RT \ln[C] - RT \ln[D] = G_C^0 + G_D^0 - G_A^0 - G_B^0$$

$$\text{або } -\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \frac{[D][C]}{[B][A]}, \quad \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

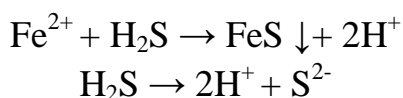
де ΔG^0 - різниця сум енергії вихідних речовин А, В і продуктів С і D. Вираз в лівій частині при $T = \text{const}$ є величина постійна, одержуємо:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} - (\text{константа рівноваги}) \text{ постійна величина, що описує будь-які}$$

рівноважні процеси.

Якщо в системі можливе протікання декількох реакцій за участю одних і тих же речовин, то характеристикою стану рівноваги є умовна константа.

Наприклад :



Для таких реакцій умовна константа має вигляд: $K' = K \cdot \alpha$, де відповідно :

$$\alpha = \frac{[S^{2-}]}{[H_2S]} \rightarrow \text{частка вільних іонів}$$

Константа рівноваги є основною кількісною характеристикою, що оцінює протікання хімічних реакцій і дає можливість встановити напрямок протікання реакцій, ступінь протікання реакції (оборотна чи не оборотна).

K_p для окремих типів хімічних реакцій має різну назву:

$$1. \text{ дисоціація кислот і основ: } K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$2. \text{ комплексоутворення: } K_{cm} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$3. \text{ осадження: } DP = [Ag^+][Cl^-]$$

Розрізняють константи : *загальні та ступінчасті*, наприклад :

$$A + B = AB \quad K_1 = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

$$AB + B = AB_2 \quad K_2 = \frac{[AB_2]}{[AB][B]}$$

$$\begin{array}{l} AB_2 + B = AB_3 \\ \hline A + 3B = AB_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} K_3 = \frac{[AB_3]}{[AB_2][B]} \\ K_3 = \frac{[AB_3]}{[A][B]^3} \end{array}$$

Отже, загальна константа утворення рівна: $K_{\text{заг}} = K_1 K_2 K_3$.

Константа рівноваги не залежить від концентрації, але значимий вплив на її величину здійснює температура T . В загальному випадку для ізобарних процесів ($P = \text{const}$) температура зв'язана з константою рівнянням:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

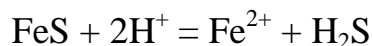
тобто, як бачимо, при збільшенні температури збільшується і константа рівноваги (для процесів ендотермічних) або зменшується (для процесів екзотермічних). Також температура впливає і на швидкість реакції (згідно правила Вант-Гофта).

Загальні константи дозволяють визначити напрям хімічної реакції:

Якщо $K > 1$, то така реакція є пряма

Якщо $K < 1$, то така реакція є оборотна

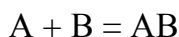
Наприклад:



Розрахуємо константу рівноваги для такої реакції:

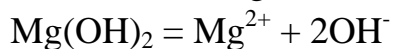
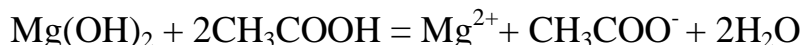
$$K_p = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{DP_{\text{FeS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{5 \cdot 10^{-18}}{1.3 \cdot 10^{-20}} = 4 \cdot 10^2, \text{ тобто осад розчиняється.}$$

Часто для потреб аналітичної хімії реакція повинна проходити до кінця (99,99%), а саме, це можна оцінити за допомогою константи рівноваги:



$$K_p = \frac{[\text{AB}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{99.99 \cdot 10^{-2}}{(0.01 \cdot 0.01) \cdot 10^{-2}} = 10^8$$

Якщо, маємо справу з слабкою кислотою, то розрахунки дещо ускладнюються:



$$\text{Відповідно: } K_1 = DP = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2, \quad K_2 = K_o = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad K_3 = \frac{1}{K_w}$$

Отже, загальна константа є добутком цих трьох констант і має наступний вигляд:

$$K_p = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = DP \cdot K_o \cdot \frac{1}{K_w}, \text{ де } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Іонний добуток води

Вода – це слабкий електроліт, який дисоціює на іони:



Відповідно до закону діючих мас: $K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

Перетворивши цей вираз, одержуємо постійну величину, яка називається іонним добутком води

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

Оскільки з кожної молекули води при іонізації утворюється по одному іону H^+ і OH^- , то їх рівноважні концентрації рівні: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/дм³

Середовище водного розчину зручно характеризувати не концентрацією іонів гідрогену, а $pH = -\lg[H^+]$.

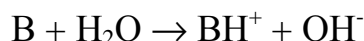
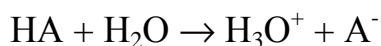
Прологарифмувавши вираз для іонного добутку води, одержуємо рівність:

$$pH + pOH = 14$$

Виходячи з цього, середовище поділяють на: кисле ($pH < 7$), лужне ($pH > 7$), нейтральне ($pH = 7$).

Розрахунок pH різних розчинів

1. Розчин сильної кислоти або сильної основи



HA – сильна кислота, B – сильна основа

Рівновагу автопротолізу подавлено; $C_{HA} > 10^{-6}$ М; $C_B > 10^{-6}$ М; тому:

$$[H^+] = C_{HA}, \quad pH = pC_{HA};$$

$$[OH^-] = C_B, \quad pOH = pC_B;$$

враховуючи, що $[H^+] \times [OH^-] = K_w$, отримаємо:

$$[H^+] = K_w / [OH^-],$$

$$pH = pK_w - pOH = pK_w - pC_B$$

Якщо $C_{HA} < 10^{-6}$ М; $C_B < 10^{-6}$ М, то автопротолізом знехтувати не можна і загальна кількість H^+ іонів складається з утворених при дисоціації кислоти і в результаті автопротолізу:

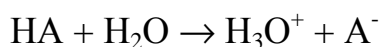
$$[H^+] = C_{HA} + [OH^-] = C_{HA} + K_w / [H^+],$$

$$[H^+]^2 - C_{HA} \times [H^+] - K_w = 0,$$

$$[H^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_w}}{2}$$

2. Розчин слабкої кислоти або слабкої основи

Для випадку слабкої кислоти:

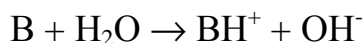


Якщо кислота дисоційована мало ($\alpha < 5\%$), то $C_{HA} = [HA]$, $[H^+] = [A^-]$, тоді:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}},$$

$$pH = 1/2 \times (pK_a + pC_{HA})$$

Для випадку слабкої основи: (ступінь дисоціації основи достатньо малий)



$$pH = 14 - 1/2 \times (pK_b + pC_B)$$

Буферні розчини

Буферні розчини являють собою систему, яка складається із слабкої кислоти і її солі (CH_3COOH , CH_3COONa), або слабкої основи і її солі (NH_4OH , NH_4Cl), яка здатна підтримувати сталим pH розчину при додаванні до нього кислоти чи основи. В загальному випадку у розчинах слабкої кислоти HA і слабкої основи A^- встановлюються рівноваги:



Обидві рівноваги сильно зсунуті вліво, оскільки в розчині достатні кількості як кислоти HA, так і основи A^- .

Константа рівноваги для процесу 1 (константа кислотності):

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]}, \text{ звідси } [H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Можна вважати, що $[HA] \approx C_{HA}$, $[A^-] \approx C_{A^-}$, тому:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}; \quad pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}.$$

Аналогічно для рівноваги 2:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{основи}}{C_{кислоти}}.$$

Буферна ємність – це число еквівалентів кислоти або основи, яке необхідно прилити до буферної системи, щоб змістити pH 1дм³ буферного розчину на 1.

Буферна ємність розчину буде тим більшою, чим більшою є концентрація компонентів буфера. Буферна ємність залежить від концентрації компонентів буфера і від співвідношення компонентів буфера (тобто від pH).

$$\pi = -\frac{dC_{кислоти}}{dpH}; \quad \pi = \frac{dC_{основи}}{dpH}$$

Знак “-” вказує на зменшення pH при додаванні сильної кислоти.

dpH – приріст концентрації сильної кислоти чи основи, який викликав зміну на dpH .

Метод активностей. Іонна сила розчину.

Саме електростатичні взаємодії між частинками в розчині призводять до відхилень у поведінці системи від ідеальності. Врахувати вплив електростатичних факторів можна за допомогою прийому, що має назву метод активностей. Суть цього методу полягає в тому, що замість концентрацій реагуючих частинок використовують величини, що мають назву активність. *Активність* – це та концентрація, яку мав би компонент уявного ідеального розчину, якби володів тими ж термодинамічними властивостями, що й розчин реальний. Активність має розмірність концентрації (моль/дм³).

$$a = f \times c,$$

де a – активність, f – коефіцієнт активності, c – концентрація.

Для ідеальних розчинів електростатичні взаємодії є вкрай малими і ними можна знехтувати, активності прирівнюються до концентрацій, $f=1$.

Оскільки електростатичні взаємодії значно сильно проявляються в розчинах електролітів, то необхідно вміти обраховувати f . Коефіцієнт активності залежить від іонної сили розчину I , яку можна вирахувати за формулою:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

де C – концентрація, Z – заряд іона.

Коефіцієнт активності індивідуальних іонів можна оцінити по наближеній формулі Дебая-Гюккеля:

$$\lg f = -\frac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I}, \quad (\text{де } I \leq 0,01 \text{ M})$$

ЗАДАЧІ

1. Обчисліть іонну силу розчину, що містить 0,1М хлоридну кислоту і 0,2М кальцію хлорид.
2. Чому рівне рН 0,015н розчину калію гідроксиду?
3. Обчисліть концентрацію гідроксид-іонів у 0,01М розчині хлоридної кислоти.
4. Як зміниться рН 0,1М розчину нітратної кислоти при розбавленні його в 100 раз?
5. Як зміниться рН 0,1М розчину натрію гідроксиду при розбавленні його в 20 раз?
6. Обчисліть рН розчину, що містить 2×10^{-4} г-іон/л гідроген-іонів.
7. Розрахуйте активність іонів гідрогену в 0,01М розчині нітратної кислоти в присутності 0,1М калію сульфату.
8. Чому рівне рН 0,05М розчину сульфатної кислоти?
9. рН розчину рівне 2,63. Чому рівна концентрація гідроген-іонів та гідроксид іонів у розчині?
10. Розрахуйте рівноважну концентрацію гідроген сульфід-іонів у 0,1М розчині амоній сульфиду (рН розчину рівне 7).
11. Обчисліть рН розчину, що містить 0,008 г-іон/л гідроксид-іонів.
12. рН розчину рівне 12,45. Чому рівна концентрація гідроген-іонів та гідроксид іонів у розчині?
13. Розрахуйте рН 0,01М розчину нітратної кислоти. Запишіть константу дисоціації електроліта.
14. Як зміниться рН 0,01М розчину амоній гідроксиду при розбавленні його в 50 раз?
15. Обчисліть іонну силу розчину, що містить 0,3М сульфатну кислоту і 0,1 М кальцію нітрат.
17. Обчисліть активність нітрат-іону в розчині, що містить 0,2М алюміній нітрат і 0,1М хлоридну кислоту.
18. Обчисліть іонну силу розчину, що містить 0,05М барій хлорид і 0,2 М кальцію нітрат.
19. Обчисліть активність хлорид-іону в розчині, що містить 0,1М алюміній хлорид і 0,05М хлоридну кислоту.
20. Обчисліть коефіцієнт активності гідроген-іону в розчині, що містить 0,05М сульфатну кислоту і 0,1М натрію сульфід.
21. рН розчину рівне 9,8. Чому рівна концентрація гідроген-іонів та гідроксид іонів у розчині?
22. Обчисліть іонну силу розчину, що містить 0,1М купруму(II) нітрат і 0,2 М натрію сульфат.

23. Як зміниться рН 0,2М розчину калію гідроксиду при розбавленні його в 10 разів?
24. Обчисліть активність гідроксид-іону в розчині, що містить 0,2М калію гідроксид і 0,3М натрію карбонат.
25. Обчисліть коефіцієнт активності гідроген-іонів у розчині, що містить 0,1М феруму(II) нітрат і 0,2М хлоридну кислоту.
26. До 100 см³ 0,1 М розчину CH₃COOH додали 100 см³ 0,01 М розчину NaOH. Вирахуйте рН отриманого розчину.
27. Вирахуйте рН розчину, отриманого при змішуванні 19 см³ 6,2 М розчину CH₃COOH з 1 см³ 2,0 М розчину CH₃COONa.
28. До 15 см³ 0,05 М розчину CH₃COOH додали 20,00 см³ 0,02 М розчину КОН. Визначте рН отриманого розчину.
29. До 80 см³ 0,20 М розчину NH₄OH додали 70 см³ 0,20 М розчину HCl. Вирахуйте рН цього розчину.
30. Яким буде значення рН 1М розчину CH₃COOH?
31. Вирахуйте рН розчину гідроксиду калію, якщо в 200 см³ розчину міститься 1,4 г КОН.
32. Розрахуйте рН 0,01 М розчину HCl без врахування йонної сили та з врахуванням йонної сили.
33. Вирахуйте рН розчину, в 1 дм³ якого міститься 2,3 г аміаку.
34. 20 см³ 0,1 М розчину КОН розвели водою до об'єму 100 см³. Визначити рН отриманого розведеного розчину.
35. 20 см³ 4% розчину HCl (густина 1,173 г/см³) розвели водою до 1 дм³. Вирахуйте [H⁺] і рН отриманого розчину?

Перелік питань для самостійної роботи студентів Рівноваги в розчинах

1. Що таке зворотні і практично незворотні реакції? Наведіть по 2-3 приклади. Чим зумовлена незворотність реакції?
2. Як змінити рівновагу хімічної реакції у ту чи іншу сторони? Підтвердіть сказане прикладами реакцій.
3. Наведіть приклади реакцій осадження й розчинення в кислотах осадів.
4. Наведіть приклади реакцій нейтралізації.
5. Як формулюється закон дії мас? Яке його застосування в аналітичній хімії.
6. Що таке константа рівноваги хімічної реакції? Напишіть вираз для константи рівноваги реакції взаємодії гідроксиду натрію і сульфатної кислоти.
7. Як пов'язані термодинамічна, концентраційна та умовна константи рівноваги?

8. Що таке активність сильного електроліту й коефіцієнт активності? Яке його значення з точки зору термодинаміки?
9. Як пов'язані активність йону та його рівноважна концентрація?
10. Що таке йонна сила розчину? Як змінюється коефіцієнт активності в розведених розчинах електролітів зі зміною йонної сили розчину?
11. Наведіть формули Дебая-Гюккеля та Девіса для обрахунку коефіцієнта активності електроліту залежно від йонної сили.
12. Що таке сольватація й гідратація йонів? Які умови сприяють більш сильній гідратації йонів?
13. Що таке асоціація йонів? Які умови сприяють асоціації йонів? Як впливає асоціація йонів на коефіцієнт активності?
14. Запишіть рівняння реакції взаємодії хлориду феруму (III) із тіоціанатом калію в молекулярній та йонній формах та вираз константи рівноваги цієї реакції.
15. Напишіть вираз константи дисоціації для сульфідної кислоти, ацетатної кислоти, водного розчину аміаку. Знайдіть у довіднику числові значення констант.
16. Що таке ступінь електролітичної дисоціації? Які фактори впливають на її величину?
17. Як пов'язаний ступінь дисоціації з концентрацією електроліту?

Кисотно-основні реакції.

1. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Арреніуса. Наведіть приклади таких речовин.
2. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Бренстеда-Лоурі. Наведіть приклади таких речовин.
3. Дайте визначення кислоти та основи згідно теорії Льюїса. Наведіть приклади таких речовин.
4. Що таке амфоліти? Наведіть приклади амфолітів.
5. Що таке йонний добуток води? Напишіть математичний вираз йонного добутку води у звичайній формі й системі зворотних логарифмів (pH і pOH).
6. Що таке реакція автопротолізу? Що таке йони ліату та ліонію?
7. Що таке спряжена кислотно-основна пара? Наведіть приклади.
8. В чому полягає нівелюючий ефект розчинника?
9. В чому полягає диференціюючий ефект розчинника?
10. Які суміші називають буферними розчинами? Наведіть приклади буферних сумішей.
11. Які важливіші властивості буферних розчинів і для чого вони використовуються в хімічному аналізі.
12. Що таке буферна ємність? Які фактори впливають на величину буферної ємності?
13. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$, $[OH^-]$, а також pH , pOH у розчинах сильних кислот.

14. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$, $[OH^-]$, а також рН, рОН у розчинах сильних основ.
15. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та рН у розчинах слабких основ.
16. Як визначити концентрацію йонів $[H^+]$ та рН у розчинах слабких основ.
17. Яке середовище в розчині, якщо: а) $[H^+] = 9,1 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³; б) рН = 2; в) $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; г) рОН = 11.
18. Як розраховують концентрацію йонів водню з врахуванням йонної сили розчину?
19. Яку реакцію мають водні розчини наступних солей: $FeCl_2$, CH_3COOK , $Bi(NO_3)_3$, CH_3COONH_4 , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2S$, $NaNO_3$?
20. Напишіть рівняння реакції, які пояснюють механізм дії фосфатного ($Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$) і карбонатного ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$) буферних розчинів.
21. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН ацетатного буферного розчину.
22. Виведіть формули для визначення $[H^+]$ і рН амонійного буферного розчину.
23. Поясніть механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і $NaOH$.
24. Поясніть механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і $NaOH$.
25. Чи зміниться рН буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?

Тема 6. Рівноваги в гетерогенних системах

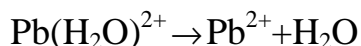
Реакції утворення і розчинення осадів використовують в аналітичній хімії для розділення і виявлення іонів, та більше того - для гравіметричного і титриметрично-осаджувального визначення.

Здатність речовин осаджуватись залежить від багатьох факторів:

- 1) природи і концентрації іонів
- 2) середовища (рН)
- 3) температури (Т)
- 4) йонної сили розчину (I)

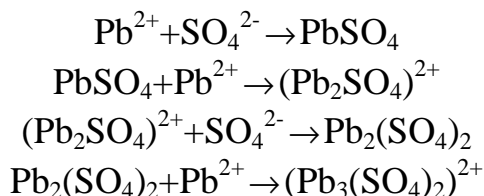
Процес утворення осаду можна охарактеризувати наступною схемою:

1. Дегідратація іонів у розчині



2. Утворення первинних центрів кристалізації (ПЦК)

Утворення молекул ще не означає їх кристалізацію. Утворення ПЦК проходить через ряд проміжкових стадій:



.....

тобто, молекули об'єднуються в групи (10-100)

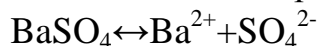
3. Ріст первинних центрів кристалізації за рахунок осадження на них все більшої кількості іонів. В результаті - утворюються крупні агрегати, які ще не випадають в осад. Це - колоїдна стадія.
4. Виділення крупних кристалів і випадання осаду.

Добуток розчинності та добуток активності.

Зв'язок між розчинністю та ДР.

Для прикладу розглянемо насичений розчин BaSO_4 :

Це система, яка складається з твердої фази BaSO_4 , що знаходиться на дні посудини, та іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} , які перебувають у розчині в рівновазі з осадом:



За деякий проміжок часу стільки іонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} переходить у тверду фазу, скільки таких же іонів переходять у розчин з поверхні осаду.

Константа рівноваги для такої системи має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}, \text{ де } [\text{BaSO}_4] = \text{const}$$

Тобто, в насиченому розчині при сталій T і P , добуток концентрацій його іонів є величина стала і називається добутком розчинності.

$$ДР = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Інколи для більш достовірних значень користуються значенням добутку активності ДА, який математично рівний:

$$ДА = a_{Ba^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}}, \quad a = f \cdot c$$

Зв'язок між ДА і ДР має наступний вигляд:

$$ДА = ДР \cdot f_{Ba^{2+}} \times f_{SO_4^{2-}}$$

Отже, можна вивести загальні умови утворення і розчинення осаду.

Умова	Тип розчину	Стан твердої фази
$[M^+][A^-] < ДР_{\text{сполуки}}$	Ненасичений	Розчиняється
$[M^+][A^-] = ДР_{\text{сполуки}}$	Насичений	Рівновага з розчином
$[M^+][A^-] > ДР_{\text{сполуки}}$	Перенасичений	Осаджується

Зв'язок ДР з розчинністю.

Із виразу добутку розчинності можна вивести формулу для розрахунку розчинності. Розглянемо такі випадки:

1. Заряд катіону і аніону однаковий:

$$ДР_{MA} = [M^+] \times [A^-] = P^2, \text{ де } P - \text{розчинність}$$

$$P = \sqrt{ДР}$$

2. Заряд катіону і аніону неоднаковий:

$$ДР_{M^m A^n} = mM + nA, \text{ звідки}$$

$$P = m + n \sqrt{\frac{ДР}{m^m \cdot n^n}}$$

Наприклад:

Обчислити розчинність CaF_2 , якщо відомо, що $ДР = 4,0 \times 10^{-11}$

$$ДР_{CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]^2; \quad CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$$

$$[F^-] = 2[Ca^{2+}]$$

$$ДР_{CaF_2} = p \cdot (2p)^2 = 4p^3$$

$$P = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,0 \times 10^{-11}}{4}}$$

Фактори які впливають на розчинність.

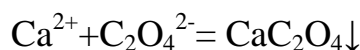
1) Розчинність осаду в кислотах:

Осади, які використовують в якісному і кількісному аналізі, є солями слабких або сильних кислот (слабкі: PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; сильні: Cl^- , Br^- , I^-)

Розчинність осадів, що утворені залишками сильних кислот майже не залежить від концентрації H^+ . Наприклад, осад AgCl не розчиняється в концентрованих кислотах.

Розчинність осадів, що утворені залишками слабких кислот сильно залежить від концентрації H^+ :

Наприклад:



При дії на даний осад кислоти відбуваються реакції:



Ці процеси приводять до зменшення концентрації $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, тому для підтримання рівноваги потрібно додавати нові кількості CaC_2O_4

Константа рівноваги для реакцій має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

Величини ДР і K – відомі, їх можна розрахувати, а значить можливо розрахувати і розчинність осаду в залежності від рН розчину. Математично це виглядає так:

$$P = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_p \cdot [\text{H}^+]^2} = \sqrt{\frac{\text{ДР}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \cdot [\text{H}^+]^2}$$

Тобто, чим більша величина ДР і менша K , тим краще розчиняється осад у кислотах.

2) Розчинність осадів під впливом температури. Процес розчинення більшості малорозчинних сполук у воді, як правило, ендотермічний, тому з підвищенням температури розчинність осадів, як правило, збільшується. Проте відомі сполуки, розчинність яких із збільшенням температури зменшується, наприклад, $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}$

3) Розчинність речовини при постійних температурі і тиску визначається також властивостями і природою розчинника. Електростатична теорія розчинів пов'язує розчинність з діелектричною проникністю розчинника. Так, розчинність неполярних речовин, як правило, збільшується із зменшенням діелектричної проникності розчинника. Введення неводного розчинника у водний розчин може викликати зниження розчинності неорганічних сполук. Наприклад, так осаджують CaSO_4 у присутності етанолу при дії групового реагенту на катіони III аналітичної групи.

4) Розчинність осадів під впливом однойменних іонів. Відповідно до правила добутку розчинності при збільшенні концентрації одного з іонів, що входять до складу осаду, концентрація іншого іона зменшується, і навпаки, якщо

концентрація одного зменшуватиметься, то іншого – буде збільшуватися. Таким чином, для зменшення розчинності речовини необхідно ввести в розчин іони, однойменні з осадом.

5) На розчинність осадів також впливають сторонні електроліти, які реагують з іонами, що входять до складу осаду. Щоб викликати розчинення осаду, необхідно зменшити концентрацію одного з іонів у насиченому розчині даного електроліту за рахунок зв'язування цих іонів у менш розчинну сполуку, або в газоподібну сполуку, або в слабкий електроліт.

ЗАДАЧІ

1. Напишіть математичний вираз добутку розчинності для наступних сполук: PbSO_4 , CaC_2O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2S_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO})_4$. Знайдіть величину добутку розчинності вказаних сполук у довідниковій таблиці, вкажіть найменш розчинний осад.
2. Розчинність у воді BaSO_4 при кімнатній температурі дорівнює $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Обчисліть DP_{BaSO_4} і отримані дані порівняйте з табличними.
3. $DP_{\text{AgJ}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$. Обчисліть розчинність AgJ у моль/дм³ і г/дм³.
4. Скільки грамів барію міститься в 200 см³ насиченого водного розчину BaCO_3 ?
5. Чи випаде осад, якщо до 1 дм³ 0,1 М розчину хлоридної кислоти додати 1 см³ 0,01 М розчину AgNO_3 ?
6. Який осад випадає першим і чому, якщо до розчину, який містить іони Ba^{2+} і Sr^{2+} у рівних концентраціях, поступово додавати розчин H_2SO_4 ?
7. Розрахуйте розчинність CaC_2O_4 в 0,01 М розчині $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
8. Якою повинна бути концентрація йонів S^{2-} для того, щоб концентрація йонів Cd^{2+} у розчині була не більшою, ніж 10^{-7} моль/дм³.
9. У 200 мл води розчиняється 0,05 моль CaC_2O_4 . Обчисліть добуток розчинності цієї сполуки.
10. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $DP_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
11. Визначте добуток розчинності Кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069 г/л при 25°C.
12. Розчинність Кальцій карбонату при 25°C дорівнює 0,00069 г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність Кальцій карбонату, якщо до 0,5 л цього розчину додати 10,6 г Na_2CO_3 ? $DP_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.
13. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум (II) хлориду при змішуванні 0,05 н розчину Плюмбум (II) нітрату з рівним об'ємом 0,05 н розчину гідроген хлориду? $DP_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
14. Обчисліть, чи буде утворюватись осад Стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів SrCl_2 і K_2SO_4 ? $DP_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
15. Визначте, чи буде випадати осад Барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001 М розчинів BaCl_2 і K_2SO_4 ? $DP_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
16. Концентрація йонів S^{2-} у водному розчині дигідроген сульфід дорівнює $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфід у насиченому розчині Плюмбум (II) хлориду? $DP_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $DP_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.

17. Розрахуйте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4}М розчину $Pb(NO_3)_2$ і 10^{-3}М розчину $Fe_2(SO_4)_3$?

$$DP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

18. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження алюміній (III) гідроксиду, якщо $DP_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а початкова концентрація йонів Al^{3+} в розчині – 0,1 моль/л.

19. Визначте кількість грамів йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$.

$$DP_{Au(OH)_3} = 10^{-53}.$$

20. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині Кальцій ортоарсенату. $DP_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.

21. Визначте кількість грамів йонів Fe^{3+} в насиченому розчині берлінської блакиті. $DP_{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} = 3 \cdot 10^{-41}$.

22. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження Кадмій сульфід з 0,01М розчину Кадмій сульфату при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1М. $DP_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}$.

$$K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}.$$

23. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження Манган сульфід з 0,001М розчину Манган (II) хлориду при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1М.

$$DP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-13}. K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}.$$

24. Визначте величини рН, при яких починається і закінчується осадження ферум (II) гідроксиду і ферум (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть різницю в кислотності розчинів. $DP_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}$;

$$DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}.$$

25. Обчисліть величину рН, при якій починається осадження хром (II) гідроксиду і хром (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть, якому ступеню окислення хрому надають перевагу при його відділенні шляхом осадження розчином аміаку? $DP_{Cr(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-17}$

$$DP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}.$$

26. Розрахуйте добуток розчинності Барій пірофосфату, якщо в 100мл розчину міститься $88,47 \cdot 10^{-4}\text{г}$ $Ba_2P_2O_7$.

27. Визначте, чи випаде осад $MgNH_4PO_4$, якщо змішати рівні об'єми 0,01М розчинів $MgCl_2$, NH_4OH і Na_2HPO_4 . $DP_{MgNH_4PO_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$;

$$K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}; K_{Д, HPO_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

28. Розчин містить 0,16г бромід-іону. Визначте кількість мілілітрів 10^{-2} М розчину Плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження $PbBr_2$.
 $DP_{PbBr_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.

29. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження Кобальт сульфід, якщо пропускати дигідроген сульфід до насичення через 0,01М розчин Кобальт (II) хлориду при рН=7? $DP_{CoS} = 4 \cdot 10^{-21}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

30. Чи можна вважати розчин Аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л?
 $DP_{Ag_3PO_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

31. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад магній (II) гідроксиду з 0,02М розчину Магній (II) хлориду у присутності 0,02М розчину Амоній хлориду?
 $DP_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.

32. Визначте концентрацію хромат-іонів на початку осадження Плюмбум хромату з 0,01М розчину Плюмбум (II) нітрату. $DP_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

33. Чи можливе осадження Цинк сульфід з розчину, що містить 0,04моль/л Цинк сульфату і 0,4моль/л Амоній хлориду, насиченого дигідроген сульфідом? $DP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

34. Визначте концентрацію амоній гідроксиду, при якій починається утворення осаду ферум (III) гідроксиду з 0,001М розчину Ферум (III) хлориду. $DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

35. Визначте концентрацію йонів Pb^{2+} : а) в насиченому розчині Плюмбум хромату; б) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01М розчину Na_2CrO_4 ; в) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності 0,01М розчину $Pb(NO_3)_2$. $DP_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.

36. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад Манган сульфід при насиченні гідроген сульфідом розчину, що містить 0,01М $MnSO_4$, 0,1М NH_4Cl і 0,01М NH_4OH ?
 $DP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-10}$; $K_{Д, NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

37. Визначте рН розчину, при якому з 0,01М Ферум (II) сульфату не буде випадати осад Ферум (II) сульфід при насиченні цього розчину дигідроген сульфідом. $DP_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$; $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$.

38. Визначте добуток розчинності Плюмбум (II) йодиду, якщо для розчинення 1,16г цієї солі потрібно 2л води.

39. Визначте залишковий вміст йонів Ag^+ (г/л) при насиченні розчину гідроген сульфідом при рН=1. $K_{Д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$;
 $DP_{Ag_2S} = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

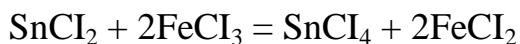
Перелік питань для самостійної роботи студентів
Реакції осадження-розчинення.

1. Виведіть формулу добутку розчинності малорозчинних електролітів.
2. До яких електролітів і якого розчину застосовується вираз добутку розчинності ?
3. Який зв'язок між добутками розчинності та активності?
4. Як пов'язані добутки рівноважних концентрацій йонів та добутки розчинності в умовах ненасиченого та пересиченого розчинів.
5. Напишіть математичний вираз добутку розчинності для наступних сполук: PbSO_4 , CaC_2O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2S_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Знайдіть величину добутку розчинності вказаних сполук у довідниковій таблиці.
6. Виведіть формулу для розрахунку розчинності сполуки A_xB_y .
7. Як впливають конкуруючі хімічні реакції на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
8. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук у кислоті?
9. Як впливають однойменні йони на розчинність осадів? Наведіть кілька прикладів.
10. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинних сполук за рахунок утворення комплексів?
11. Як впливають конкуруючі реакції окислення-відновлення на розчинність осаду? Наведіть кілька прикладів.
12. Як досягти повноти осадження суміші йонів барію, кальцію, стронцію дією карбонату амонію.
13. Чому в ацетатно-кислом середовищі із суміші йонів барію, кальцію, стронцію осаджується лише хромат барію?
14. Який вплив матиме введення в насичений розчин сульфату барію однойменного йону на розчинність осаду.
15. Який вплив матиме введення в насичений розчин хлориду аргентуму однойменного йону на розчинність осаду.
16. Сформулюйте поняття про дробне осадження. Користуючись табличними даними про ДР хлориду і хромату срібла, поясніть, який осад буде випадати першим і чому?
17. Осади якого складу утворюються при дії на суміш йонів алюмінію, ніколу та цинку сульфід амонію. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
18. Як дією водного розчину амоніаку відділити йони ніколу та кобальту від алюмінію та феруму. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
19. Як можна виділити зі складної суміші йони аргентуму та плюмбуму. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
20. Як дією водного розчину луку відділити йони алюмінію та цинку від мангану та бісмуту. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.
21. Які аніони утворюють у кислому середовищі малорозчинні сполуки. Відповідь підтвердіть рівняннями хімічних реакцій.

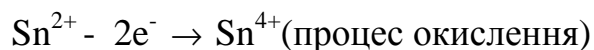
22. Напишіть формулу для міцели й гранули колоїдної частинки гідроксиду феруму (III).
23. Що називається коагуляцією й пептизацією колоїдних розчинів? Перерахуйте фактори, що сприяють і перешкоджають утворенню колоїдних систем.
24. Як попередити утворення колоїдів у хімічному аналізі? Наведіть приклади використання утворення колоїду в хімічному аналізі.

Тема 7. Окисно-відновні реакції в аналізі

Реакції, що відбуваються із зміною ступенів окислення елементів за обов'язкової участі електронів, називаються окисно-відновними. Ці реакції мають дві особливості: 1) їх можна розділити в просторі; 2) їх можна зобразити за допомогою двох напівреакцій, які є насправді неможливими одна без одної. Наприклад:



Можна уявити у вигляді суми двох реакцій:



Реакції окислення-відновлення набагато складніші, ніж будь які інші реакції. Для урівнювання коефіцієнтів таких реакцій використовують метод електронного балансу. При цьому число e^- , що віддаються відновником, рівне числу e^- , що приєднуються окисником.

Реакції окислення-відновлення мають велике значення в аналітичній хімії: вони використовуються для ідентифікації іонів, для розділення іонів, для розчинення зразків, тощо.

Хімічну активність редокс-пари характеризують величиною окисно-відновного потенціалу. Розрізняють стандартний (нормальний) E^0 та реальний E_x потенціали.

Для знаходження значення E_x застосовують рівняння Нернста:

$$E_x = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}^c}{A_{red}^b}$$

F – число Фарадея ($9,65 \times 10^7$ Кл)

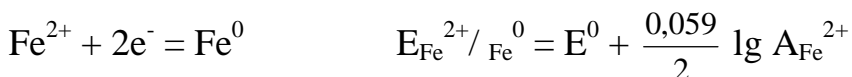
R – газова стала (8,314 Дж/моль×К)

T – абсолютна температура ($273^0 + t^0\text{C}$)

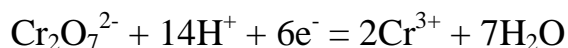
b, c – коефіцієнти в рівняннях концентрації

$$E_x = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \lg \frac{A_{ox}^c}{A_{red}^b}$$

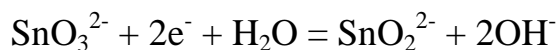
Якщо $A_{ox} = A_{red}$, то $E = E^0$. Якщо одна із форм тверда чи газоподібна, то підставляється лише одне значення:



Якщо в перетворенні однієї форми в іншу беруть участь іони H^+ та OH^- , то їх вклад відображається в рівнянні Нернста:



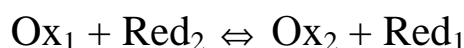
$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$



$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[SnO_3^{2-}]}{[SnO_2^{2-}][OH^-]^2}$$

Константа рівноваги окисно-відновних реакцій.

Нехай протікає редокс-реакція:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$



В момент рівноваги $E_1 = E_2$:

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \times \lg \frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]} = \frac{0,059}{n} \times \lg K_p$$

$$K_p = \frac{[Ox_2][Red_1]}{[Red_2][Ox_1]}$$

$$\lg K_p = \frac{(E_1^0 - E_2^0)_n}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}}$$

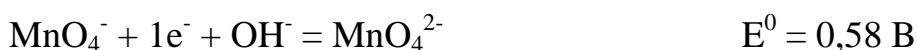
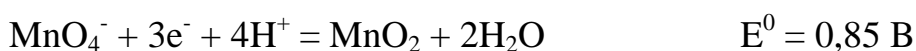
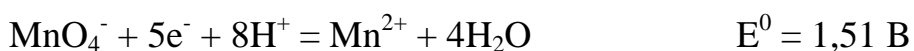
Чим більша різниця потенціалів, тим більша K_p (реакція буде проходити зліва направо). Якщо ж $K < 1$, то реакція буде проходити справа наліво.

Рівновагу реакції можна зміщувати звичайними методами, що змінюють значення E (регулювання рН, конкурентне осадження чи комплексоутворення, концентрація).

Вплив різних факторів на редокс-потенціал.

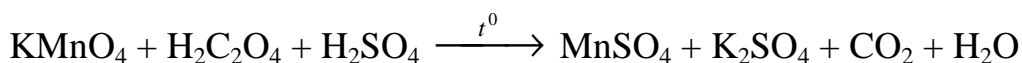
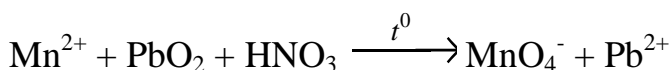
Серед основних факторів, які впливають на редокс-потенціал системи, і, відповідно, на протікання окисно-відновних реакцій, слід відзначити наступні: природа реагуючих речовин, співвідношення концентрацій окисленої і відновленої форм, рН, розчинник, температура, каталізатор, можливість протікання побічних реакцій.

Так, наприклад, зміна рН приводить до утворення різних продуктів реакції:



Як правило, збільшення кислотності приводить до збільшення значення E^0 (збільшення окислювальних властивостей і зменшення відновних) і, навпаки.

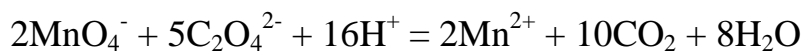
Збільшення температури підвищує значення E . Це явище використовують для прискорення протікання окисно-відновних реакцій:



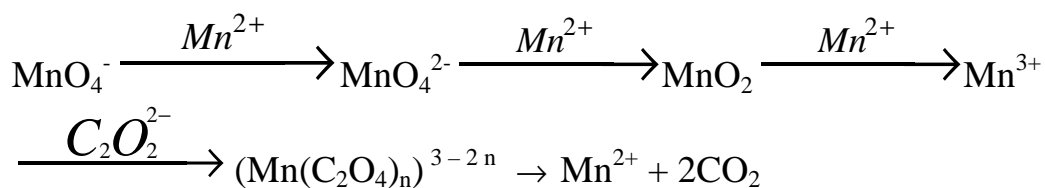
Підвищення температури на 10^0 приводить до збільшення швидкості реакції у 2-4 рази.

Щодо каталізатора, то важливо відмітити два основні типи реакцій – автокаталітичні та спряжені.

Автокаталітичні – (каталізатор не вводиться, а утворюється в процесі реакції):



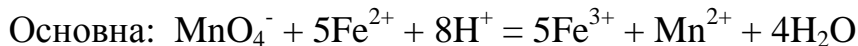
Реакція йде в декілька стадій, каталізатор – Mn^{2+} , що утворюється в результаті реакції:



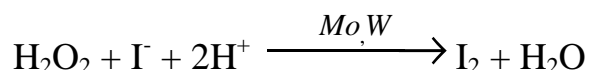
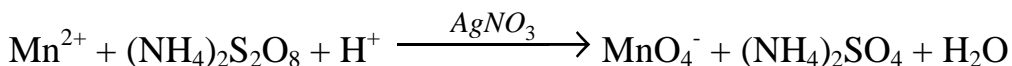
Спряжені – не можуть протікати одна без одної:

- реагуючі речовини беруть участь одночасно і в одній, і в другій реакції:
- одна з реакцій може протікати незалежно від другої, але прискорює другу реакцію, яка самостійно не протікає.

$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ - реакція не протікає, але якщо ввести Fe^{2+} , то ця реакція індукує реакцію:



Каталізатори можуть прискорювати протікання реакцій. Це використовують для виявлення Mn^{2+} , I^- :



Оскільки в рівняння Нернста доцільно вносити не концентрацію, а активність, то іонна сила надає впливу на потенціал. Іонна сила може знижувати $a_{\text{ок.}}$ і $a_{\text{від.}}$ форм, що приводить до зміни E . Вплив іонної сили враховують наступним чином:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}} f_{\text{ок}}}{C_{\text{від}} f_{\text{від}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{ок}}}{f_{\text{від}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[_{\text{ок}}]}{[_{\text{від}}]}$$

Як правило, вплив іонної сили незначний.

Значний вплив на окисно-відновний потенціал реакції надають сторонні реакції осадження і комплексоутворення, так як вони суттєво змінюють $a_{\text{ок.}}$ і $a_{\text{від.}}$.

Так, система $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}/(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ не окислює 3,3-диметилкарбідін, так як її потенціал недостатньо високий. Якщо ввести в систему Zn^{2+} , то пройде осадження $\downarrow \text{Zn}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ і потенціал різко зросте. Розглянемо інші приклади.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = E^0 + 0,059 \lg A_{\text{Ag}}^+$$

Введення Cl^- в систему призводить до утворення осаду: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$

$$\text{ДР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = E^0 + 0,058 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} - 0,058 \lg A_{\text{Cl}^-} = 0,8 + 0,058 \lg 1,8 \times 10^{-10} - 0,058 \lg A_{\text{Cl}^-} = 0,8 - 0,57 - 0,058 \lg A_{\text{Cl}^-} = 0,23 - 0,058 \lg A_{\text{Cl}^-}$$

Тобто E залежить уже не від a_{Ag}^+ , а від a_{Cl^-} . Вплив процесу осадження на E покладено в основу йодометрії.

Речовини, що утворюють комплекси, зменшують $a_{\text{ок.}}$ ($a_{\text{від.}}$).

Наприклад, $\text{Me}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{Me}^0$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg A_{Me}^{n+}$$

Якщо в систему ввести ліганд L, то:

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + [MeL] + [MeL_2] + \dots + [MeL_n]$$

Мірою протікання реакції комплексоутворення є функція закомплексовання:

$$F = \frac{C_M}{[Me]}; \quad [Me] = \frac{C_M}{F}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_M - \frac{0,059}{n} \lg F$$

$C_M = 1$ (якщо не враховувати іонної сили)

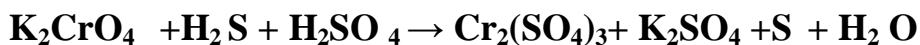
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg F$$

$$F = 1 + \sum_{l=1}^n K_n [L]^n = 1 + K_1 \times [L] + K_2 \times [L]^2 + \dots + K_n \times [L]^n$$

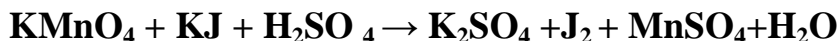
В будь якому випадку, для запобігання протікання побічних процесів необхідно строго дотримуватись умов протікання окисно-відновної реакції.

ЗАДАЧІ

1. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати загальну суму коефіцієнтів у ньому



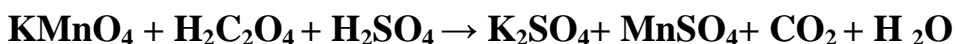
2. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати загальну суму коефіцієнтів у ньому



3. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати загальну суму коефіцієнтів у ньому



4. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати загальну суму коефіцієнтів у ньому



5. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати загальну суму коефіцієнтів у ньому



6. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



7. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



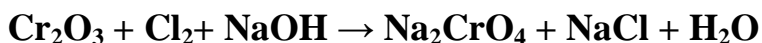
8. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



9. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



10. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



11. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед відновником



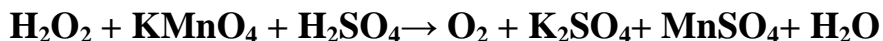
12. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед окисником



13. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед окисником



14. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед окисником



15. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед окисником



16. Методом електронного балансу урівняти рівняння і вказати коефіцієнт, що стоїть перед окисником



17. Чому рівний потенціал системи $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ при $\text{pH} = 1$, ($E_0 = 0,94 \text{ V}$), якщо концентрація NO_3^- рівна $0,02 \text{ M}$ і концентрація NO_2^- рівна $0,01 \text{ M}$?

18. Чому рівний потенціал системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 2$, ($E_0 = 1,51 \text{ V}$), якщо концентрація MnO_4^- рівна $0,2 \text{ M}$ і концентрація Mn^{2+} рівна $0,01 \text{ M}$?

19. Чому рівний потенціал системи $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 4$, ($E_0 = 0,56 \text{ V}$), якщо концентрація H_2AsO_4^- рівна $0,05 \text{ M}$ і концентрація HAsO_2 рівна $0,02 \text{ M}$?

20. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних окисно-відновних потенціалів пар.

21. Обрахуйте константу рівноваги окисно-відновної реакції: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + 2\text{Fe}^{2+}$, використавши величини відповідних стандартних окисно-відновних потенціалів пар.

22. Обрахуйте потенціал системи $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ при $\text{pH} = 1$.

23. Обрахуйте потенціал системи $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 2$.

24. Обрахуйте потенціал системи $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_2$ при $\text{pH} = 4$.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

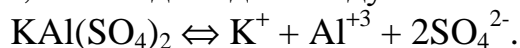
1. Які реакції відносять до окисно-відновних? Наведіть приклади.
2. Що називають окисно-відновним потенціалом? Як його визначають?
3. Запишіть рівняння Нернста і поясніть значення величин, що входять до нього.
4. В чому різниця між реальним та стандартним потенціалами?
5. Як впливає кислотність середовища на величину окисно-відновного потенціалу?
6. Запишіть формулу залежності потенціалу від pH для напівреакцій, що відбуваються за участю йонів гідрогену.
7. Запишіть формулу залежності потенціалу від pH для напівреакцій, що відбуваються за участю йонів гідроксиду.
8. Як впливає йонна сила розчину на величину окисно-відновного потенціалу?

9. Як за допомогою конкуруючої реакції осадження можна змінити величину окисно-відновного потенціалу?
10. Як за допомогою конкуруючої реакції комплексоутворення можна змінити величину окисно-відновного потенціалу?
11. Виведіть формулу для розрахунку константи рівноваги окисно-відновної реакції.
12. Перерахуйте важливіші речовини-окисники, що використовуються в аналітичній хімії.
13. Перерахуйте важливіші речовини-відновники, що використовуються в аналітичній хімії.
14. Напишіть приклади окисно-відновних реакцій, що пояснюють роль каталізаторів.
15. Наведіть приклад спряжених окисно-відновних реакцій. Вкажіть речовини, що виконують функції актора, акцептора, індуктора.
16. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити йони купруму та кадмію?
17. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна розділити йони мангану(II) та магнію?
18. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити йони бісмуту та ртуті?
19. Як за допомогою реакцій окислення-відновлення можна виявити йони мангану(II) та хрому(III)?
20. Як дією розчину перманганату калію встановити присутність в розчині аніонів-відновників? Які самі йони можна виявити?
21. Як дією розчину йоду встановити присутність в розчині аніонів-відновників? Які самі йони можна виявити?
22. Як дією розчину йодиду калію встановити присутність в розчині катіонів-окисників? Які самі йони можна виявити?
23. Запишіть рівняння реакцій взаємодії бромід- та йодид-іонів з хлорною водою. Як ідентифікувати речовини, що утворюються в результаті реакції?
24. Якою реакцією окислення-відновлення можна видалити з розчину нітрит-іони?
25. За яких умов відбувається реакція виявлення оксалат-іонів дією перманганату калію.
26. За яких умов проводять окислення речовин дією персульфату амонію? Запишіть рівняння відповідних реакцій.

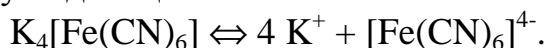
Тема 8. Комплексні сполуки в якісному аналізі

Поняття комплексу

Поряд із солями звичайного типу KtAn (KCl, Al₂(SO₄)₃ та інші) при вивченні якісних реакцій багатьох катіонів та аніонів ми зустрічаємось з більш складними сполуками. Такими сполуками є галуни KAl(SO₄)₂×12H₂O, сіль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂×6H₂O, K₄[Fe(CN)₆], K₂[HgJ₄], [Cu(NH₃)₄](OH)₂ та інші. Всі разом вони відносяться до сполук вищого порядку. Із них дві перші – подвійні солі, інші – комплексні сполуки. При дисоціації подвійних солей утворюються всі ті іони, які входять до складу солі:



Комплексні сполуки дисоціюють інакше:



Що ж таке комплексні сполуки? Різні автори по-різному дають це визначення:

П'ятницький І.В.:

“Комплексами називають складні сполуки, утворені з двох або більше різних іонів чи молекул, які здатні до самотійного існування, і які відрізняються за властивостями від вихідних іонів чи молекул”.

Глікіна Ф.Б.:

“Комплексними сполуками називають речовини, які містять центральний іон-комплексоутворювач, з яким зв'язано певне число протилежно заряджених іонів або нейтральних молекул”.

Основні ознаки к/с

- 1)Здатність окремих складових до самотійного існування;
- 2)Складність складу;
- 3)Часткова дисоціація на окремі складові;
- 4)Наявність катіона-комплексоутворювача, який зв'язаний з лігандами;
- 5)Наявність певної стійкої просторової геометрії розташування лігандів навколо центрального іону;

Наприклад: [Ni(NH₃)₂]²⁺ складовими є: Ni²⁺, NH₃.

Якщо говорити про будову комплексних сполук, то вони складаються:

- 1) із центрального атому – позитивно зарядженого, як правило, іону, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули;
- 2) із лігандів – іонів або нейтральних молекул, які приєднуються до центрального іону.

Процес приєднання ліганду (аденду) до центрального іона-комплексоутворювача називають *координацією ліганду*, тому що зв'язки в комплексі, як правило, є координаційними. Центральний атом і координовані молекули або іони ліганду утворюють внутрішню сферу комплексу: [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Fe(CN)₆]³⁻. Є ще зовнішня сфера комплексу. Її утворюють іони, які нейтралізують заряд комплексного іону. Комплексний іон характеризується такими параметрами: заряд комплексного іону, ступінь окиснення центрального атома, валентність центрального атома, координаційне число

центрального атома. Наприклад, у комплексному іоні гексаціаноферрату $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

- 1) заряд комплексного іону 3-;
- 2) ступінь окиснення центрального атома +3;
- 3) валентність центрального атома рівна 6;
- 4) координаційне число центрального атома рівне 6.

Координаційне число центрального атома визначається числом однозарядних іонів, які координуються до центрального атома. Центральні атоми можуть мати координаційні числа 6; 4; 2; 3; 8. Ліганд характеризується таким параметром як дентатність. Розрізняють **характеристичне** та **максимально можливе** координаційне число. **Характеристичне** залежить від природи лігандів FeCl_4^- , $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, а **максимально можливе** визначається електронною будовою центрального атома.

Дентатність ліганду – це число, яке показує, скільки координаційних місць займає молекула ліганду або іон ліганду, приєднуючись до центрального атома. Наприклад, в комплексах:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	CN^- – ліганд, дентатність якого рівна 1;
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	NH_3 – ліганд, дентатність якого рівна 1;
$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2]^{2+}$	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ – бідентатний ліганд.

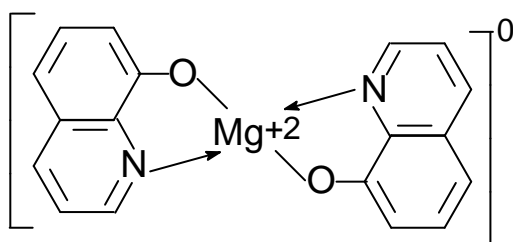
Отже, різні ліганди мають різну дентатність.

Типи комплексних сполук

За своїм складом та будовою комплексні сполуки поділяються на:

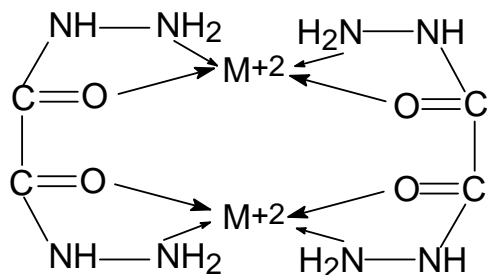
1). *Прості* або *типові*. Це такі комплекси, які мають один центральний атом і один тип ліганду. Такі комплекси бувають катіонного типу, аніонного типу та нейтральні:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – аніонний комплекс;
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – катіонний комплекс;



Нейтральний комплекс.

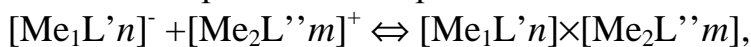
2). *Поліядерні*. Це такі комплекси, які містять два або більше центральних атомів у своєму складі:



Комплекси 3d-металів з дигідразидом щавлевої кислоти ($M = \text{Ni}^{+2}; \text{Co}^{+2}; \text{Cu}^{+2}$ тощо).

3). *Змішанолігандні або різнолігандні*. Це такі комплекси, у яких до центрального іону координовані ліганди різних типів: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

4). *Іонні асоціати*. Це комплекси, які утворені за рахунок електростатичної взаємодії протилежно заряджених комплексних іонів:



де $[\text{Me}_1\text{L}'_n] \times [\text{Me}_2\text{L}''_m]$ – іонний асоціат, n та m – число відповідних лігандів L' та L'' , Me_1 і Me_2 – центральні атоми, які можуть бути різними. До цього типу комплексів належать і потрійні комплекси типу $[\text{Zn}(\text{CNS})_4]\text{R}_2$, де R^+ – катіон органічної молекули, наприклад, четвертинні солі амонію.

В аналітичній хімії використовують комплекси, які мають певні аналітичні характеристики: *стійкість*, *розчинність* в різних розчинниках, *забарвлення*, *летючість*, тощо. Ці властивості комплексів використовуються для:

- 1) маскування хімічних елементів;
- 2) концентрування хімічних елементів;
- 3) якісного та кількісного визначення хімічних елементів;
- 4) розділення хімічних елементів, тощо.

Константи рівноваги реакцій комплексоутворення і ступінь стійкості комплексів

Якщо розглядати утворення комплексу ML_n із складових компонентів $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$, то ступінь асоціації компонентів M і L характеризує стійкість даного комплексу. Константа рівноваги, яка показує, наскільки рівновага процесу комплексоутворення зсунута вправо, може служити кількісною мірою стійкості комплексу. Вона називається *константою стійкості* або *константою утворення комплексу* (β) і виражається наступною формулою:

$$K_{cm} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \times [\text{L}]^n} = \beta.$$

Але якщо розглядати процес можливості дисоціації комплексу на складові частини $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L}$, то константа такої рівноваги називається *константою нестійкості* і вона виражається наступним чином:

$$K_{нест} = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}.$$

Константа стійкості (K_{cm}) і константа нестійкості ($K_{нест}$) комплексу зв'язані між собою виразом: $K_{cm} = 1 / K_{нест}$. Чим менше значення константи

нестійкості комплексу, тим стійкішим він є і навпаки. Чим більше значення константи стійкості, тим стійкіший буде комплекс.

Розрізняють *термодинамічну*, *концентраційну* і *умовну* константи нестійкості комплексів.

Термодинамічна константа нестійкості комплексу виражається через активності компонентів, що утворюють комплекс у розчині:

$$K_{\text{нест}}^T = \frac{a_M \times a_L^n}{a_{ML_n}}.$$

Концентраційна константа нестійкості комплексів виражається через рівноважні концентрації реагуючих речовин і її часто називають *реальною*:

$$K_{\text{нест}}^K = \frac{[M] \times [L]^n}{[ML_n]}.$$

Умовна константа нестійкості комплексу виражається через загальні концентрації реагуючих речовин:

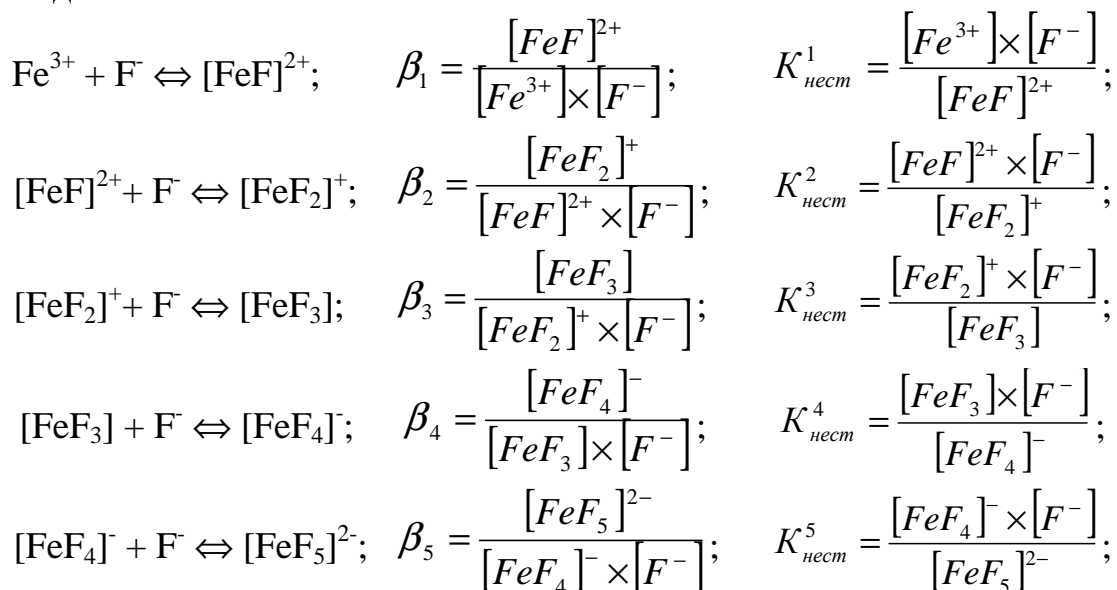
$$K_{\text{нест}}^{Y_M} = \frac{c_M \times c_L^n}{c_{ML_n}}.$$

Комплексні сполуки характеризують також через *функцію утворення*, тобто це середнє число лігандів, яке припадає на один центральний іон металу:

$$n = \frac{c_L - [L]}{c_M},$$

де c_L – загальна концентрація ліганду в розчині, а $[L]$ – рівноважна концентрація ліганду, c_M – загальна концентрація іонів металу в розчині.

Як нами зазначалось, процес утворення комплексу відбувається ступінчасто і кожна стадія цього процесу може бути охарактеризована відповідними константами:



$$[\text{FeF}_5]^{2-} + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-}; \beta_6 = \frac{[\text{FeF}_6]^{3-}}{[\text{FeF}_5]^{2-} \times [\text{F}^-]}; K_{\text{нес}}^6 = \frac{[\text{FeF}_5]^{2-} \times [\text{F}^-]}{[\text{FeF}_6]^{3-}}.$$

Як правило, $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4 > \beta_5 > \beta_6$ або $K_1 < K_2 < K_3 < K_4 < K_5 < K_6$, тобто шостий іон F^- відщеплюється від комплексу найлегше, а перший – найважче. Це зумовлено тим, що, хоч усі ліганди з однаковою силою притягуються центральним атомом, проте, поряд з дією сил притягання, діють сили відштовхування однойменно-заряджених лігандів. Отже, чим більше лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексу, тим сильніші сили відштовхування, і тим легше відбувається дисоціація (відщеплення лігандів) комплексу.

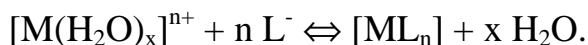
Загальна константа дисоціації та утворення гексаціаноферріату $[\text{FeF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6 \text{F}^-$ має вираз:

$$K_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{F}^-]^6}{[\text{FeF}_6]^{3-}} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5 \times K_6;$$

$$\beta_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = \beta_1 \times \beta_2 \times \beta_3 \times \beta_4 \times \beta_5 \times \beta_6.$$

Кінетика реакцій комплексоутворення

Зображення реакції комплексоутворення за допомогою рівняння $\text{M} + n \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$, де M – іон металу, а L – молекула ліганду, дає тільки загальну уяву про процес комплексоутворення, адже істинні процеси, які проходять при цій реакції, не відображені. Це обумовлено тим, що в розчинах полярних розчинників, наприклад, води, іон металу M зв'язаний з певним числом молекул води, тобто він є гідратованим. У водному розчині при відсутності інших лігандів, молекули води утворюють внутрішню координаційну сферу іону металу, тобто в розчині присутні аквакомплекс металів, наприклад, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тощо. Тому, утворення комплексу між іоном металу і лігандом у водному розчині по суті являє собою процес заміщення координованих молекул води молекулами ліганду і цей процес можна представити наступним чином:

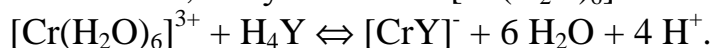


Таке представлення процесу комплексоутворення, практично, не відображається в записі константи стійкості комплексу ML_n , адже активність води залишається майже незмінною і тому у вираз константи не входить. Але такий запис реакції комплексоутворення має суттєве значення для пояснення деяких явищ, зокрема для пояснення швидкості утворення комплексів у розчинах. Наприклад, заміна одного ліганду на інший в координаційній сфері деяких центральних атомів (Cr^{+3} , Co^{+3} , Rh^{+3} тощо) може проходити дуже поволі. Такі комплекси називаються *інертними*. В інших комплексах цей процес проходить швидко і такі комплекси називаються *лабільними*.

Наприклад, реакція утворення комплексів Ni^{+2} з амоніаком у водному розчині проходить швидко, тому комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ є лабільним:



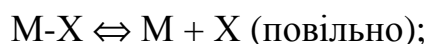
Реакція утворення комплексу Cr^{+3} з комплексом II (H_4Y) у водному розчині проходить повільно, тому комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ є інертним:



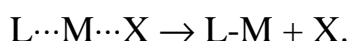
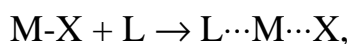
Комплекси, які при концентрації реагуючих речовин 0,1 М обмінюють ліганди за час менший за 1 хвилину при 25°C, є *лабільними*, а комплекси з більш великим часом обміну – *інертними*.

Механізм реакцій заміщення лігандів у комплексах різними авторами трактується по-різному. Найбільш поширеними в науковій літературі є дисоціативний та асоціативний механізми цього процесу.

При *дисоціативному* механізмі заміщення (S_N тип 1) в комплексному іоні, який містить зв'язки М-Х проходить повільний процес розриву зв'язку М-Х, після чого йде швидкий процес приєднання молекул іншого ліганду до М:



При *асоціативному* механізмі заміщення (S_N тип 2) вихідний комплекс спочатку додатково приєднує до зв'язку М-Х молекулу ліганду L, а потім віддає молекулу або іон X:



Фактори, які впливають на процеси комплексоутворення

На процес комплексоутворення, а від так і на стійкість комплексів, впливає цілий ряд факторів, серед яких найбільше значення мають наступні:

- будова центрального атома;
- будова ліганду;
- концентрація реагуючих компонентів у розчині;
- рН розчину;
- природа розчинника;
- температура.

Кожний із наведених факторів по-різному впливає на процеси комплексоутворення, тому доцільно більш детально розглянути ці фактори.

Вплив будови центрального атома на процеси комплексоутворення

В залежності від електронної конфігурації, іони металів комплексоутворювачів можуть бути розділені на 3 групи:

I. Катіони з електронною конфігурацією благородного газу: Li^+ ; Na^+ ; K^+ ; Ca^{+2} ; Ba^{+2} ; Al^{+3} ; Ti^{+4} ;

II. Катіони з повністю зайнятими d-орбіталями (d^{10}):

Cu^+ ; Ag^+ ; Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Hg^{+2} ; As^{+3} ; Sb^{+3} ; Bi^{+3} ; Sn^{+4} ;

III. Іони перехідних металів з частково заповненими d-орбіталями:

Mn^{+2} ; Mn^{+3} ; Fe^{+2} ; Fe^{+3} ; Co^{+2} ; Co^{+3} ; Ni^{+2} ; Mo^{+4} ; Pt^{+2} .

У комплексах за участю катіонів І групи взаємодія комплексоутворювача з лігандами являється перш за все електростатичною і зв'язок між ними – іонний. Фактори, які будуть сприяти комплексоутворенню – високий заряд і малий радіус іону. Тому лужні метали практично не утворюють комплексів, а лужноземельні утворюють з аніонними лігандами, причому із збільшенням радіуса катіонну здатність до комплексоутворення зменшується. Електростатичний характер зв'язку М-Л являється причиною того, що іони цієї групи утворюють комплекси, як правило, із оксигенвмісними лігандами, які утворюють аніони, і менше із нітрогенвмісними лігандами.

Катіони комплексоутворювачі ІІ групи утворюють із лігандами переважно ковалентні зв'язки. Так як в утворенні координаційних зв'язків беруть участь електрони лігандів, то важливе значення має електровід'ємність лігандів, тобто здатність їх віддавати електрони. Чим менш електровід'ємний ліганд, тим легше виникає ковалентний зв'язок і тим більш стійким буде комплекс. Електровід'ємність ліганду часто називають його здатність до поляризації в полі іону металу, що знайшло відображення в теорії Р.Дж.Пірсона “Про принцип жорстких і м'яких кислот і основ”.

Так стійкість галогенідних комплексів катіонів ІІ групи росте в ряду: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, тобто збільшується з ростом радіуса ліганду і зменшенням його електровід'ємності. По цій же причині стійкість комплексів ІІ групи з різними донорними атомами ліганду буде падати в ряду: $S > N > O > F$, тобто катіони цієї групи утворюють більш стійкі комплекси з сульфурвмісними лігандами, а найменш стійкі – з фторид-іонами. З цієї ж причини катіони цієї групи утворюють більш стійкі комплекси з амоніаком, ніж з водою.

У іонів перехідних металів ІІІ групи наявність вільних d-орбіталей призводить до зростання комплексоутворюючих властивостей, що є причиною утворення більш стійких комплексів. Особливо важливу роль тут починає відігравати енергія стабілізації кристалічного поля лігандів, що сильно стабілізує комплекси. Катіони ІІІ групи утворюють комплекси як з нітрогенвмісними, так і оксигенвмісними лігандами.

Вплив будови ліганду на процеси комплексоутворення

Будова ліганду відіграє надзвичайно важливу роль в процесах комплексоутворення. Утворення зв'язків М-Л відбувається або за рахунок електростатичної взаємодії, або за рахунок утворення координаційного зв'язку. Тому в такому випадку ліганди мусять мати у своєму складі атоми з неподіленою парою електронів. Наприклад, комплекс тетраамоніату Купруму(ІІ) – $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ утворюється за рахунок утворення координаційних зв'язків $Cu^{2+} \leftarrow :NH_3$, а комплекс тетрахлориду Платини(ІІ) – $[PtCl_4]^{-2}$ – утворюється за рахунок електростатичної взаємодії Pt^{2+} з Cl^- .

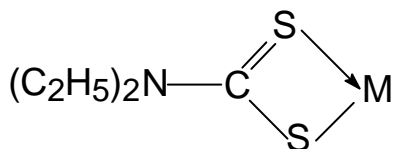
Особливо значного впливу на стійкість комплексів надає дентатність ліганду. Так, заміна центральним атомом монодентатного ліганду на ліганд більш високої дентатності призводить до того, що процес утворення комплексу проходить через менше число ступенів свободи центрального атома, а загальна ентропія в системі зростає. Це надзвичайно важливо, оскільки:

а) зростає стійкість комплексів;

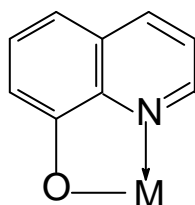
б) досягається більш чітке визначення точки еквівалентності в реакціях комплексоутворення.

Наприклад, порівняємо комплекси Купруму(II) з амоніаком і етилендіаміном. Для комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ константа утворення $\beta = 4,4 \times 10^{12}$, а для комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{2+}$ – $\beta = 1,8 \times 10^{20}$, хоча іон Купруму(II) утворює координаційні зв'язки з атомами Нітрогену в обох випадках.

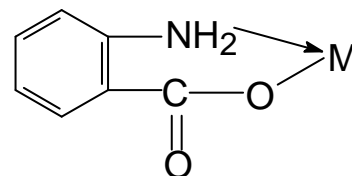
Причиною збільшення стійкості комплексів служить здатність багатодентатних лігандів утворювати з центральним атомом цикли (металоцикли). Проте, на стійкість комплексу впливає не лише здатність лігандів утворювати цикли, але і число атомів, які беруть участь в утворенні циклу. Так, деякі органічні регенти здатні утворювати металоцикли з різним числом атомів у них. Наприклад:



Диетилдитіокарбамінат
антранілової
металу (4-членний цикл)



8-оксихінолят металу
(5-членний цикл)



Комплекс
кислоти (6-членний
цикл)

Підвищення стійкості комплексу з полідентатним лігандом по відношенню до комплексу з подібним монодентатним лігандом виражається поняттям “хелатний ефект”.

Хелатний ефект для розглянутих вище комплексів Купруму(II), а саме для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{2+}$ складає:

$$\chi_{\text{ef}} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{1,8 \times 10^{20}}{4,4 \times 10^{12}} = 4,1 \times 10^7.$$

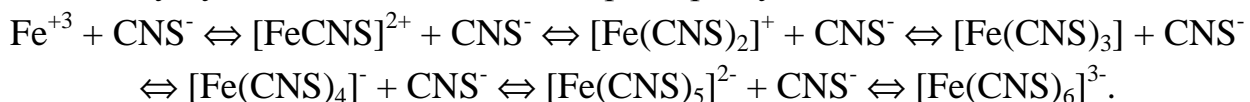
Утворення металоциклів з великим числом атомів у циклі призводить до зростання напруг у молекулі ліганду, внаслідок чого стійкість комплексів може знижуватись. Металоцикли, в яких цикл складається із 7-ми і більше атомів є нестійкими. Окремо поводять себе комплекси, в яких координаційне число центрального атома складає 2 (к.ч.=2), адже за умови лінійності ліганду неможливе утворення навіть 5-ти-членного металоциклу. Наприклад, комплекс Аргентуму(I) з етилендіаміном (Etd) має склад $[\text{Ag}(\text{Etd})_2]^+$, проте його будова є лінійною: $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Ag}^+ \leftarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2]^+$.

Встановлено, що найбільшою стійкістю володіють 5-ти і 6-ти-членні металоцикли, а 4-ри і 7-ми-членні цикли є менш стійкими. Якщо полідентатний ліганд утворює кілька металоциклів з центральним іоном, то стійкість цих комплексів зростає ще більше. Прикладом цього можуть бути комплекси іонів металів з комплексонами.

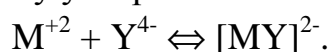
Органічні реагенти, які використовуються як ліганди, часто містять певні функціональні групи: -OH; -SH; -NH₂; >C=O та інші, зокрема функціональні групи Фосфору та Арсену, за рахунок яких і протікають реакції комплексоутворення та утворення металоциклів.

Вплив інших факторів на процеси комплексоутворення

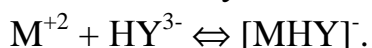
1) Концентрація реагуючих компонентів є одним із важливіших факторів в реакціях комплексоутворення, особливо при ступінчастому утворенні комплексів, адже від концентрації реагуючих компонентів буде змінюватись склад, а відповідно і стійкість комплексу. Наприклад, взаємодія Fe^{+3} з CNS^- - іонами проходить ступінчасто і тому склад утвореного комплексу буде залежати від концентрації реагуючих компонентів:



2) Важливим фактором реакцій комплексоутворення є рН розчину. Значна кількість лігандів, особливо органічних, є слабкими кислотами або основами і тому від рН середовища залежить форма їх перебування у розчині. Наприклад, ЕДТА (H_4Y) може дисоціювати за реакцією: $\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons 4 \text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$, тому в залежності від рН розчину будуть утворюватись різні комплекси. Так, в лужному середовищі, утворений аніон Y^{4-} при взаємодії з катіоном двовалентного металу утворює комплекс $[\text{MY}]^{2-}$ згідно реакції:



В слабкокислому середовищі, ЕДТА дисоціює лише частково і утворюється менш стійкий комплекс типу $[\text{MHY}]^-$ згідно реакції:



Тому в реакціях комплексоутворення завжди слід рахуватись з рН розчину.

3) Важливим фактором впливу на проходження реакцій комплексоутворення є **природа розчинника**. В розчинниках із низькою полярністю взаємодія між розчинником та іонами металів, які виступають центральним атомом, ослаблена, що збільшує стійкість комплексу. Тому, додавання до водного розчину етанолу, діоксану та інших менш полярних розчинників, які змішуються з водою, збільшує стійкість комплексів.

В окремих випадках, додавання органічних розчинників не впливає на стійкість комплексів.

ЗАДАЧІ

1. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $K[AgS_2O_3]$?
2. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$?
3. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $K_4[Fe(CN)_6]$?
4. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$?
5. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$?
6. Чому рівний заряд комплексоутворювача в комплексній сполуці $K_3[Fe(CN)_6]$?
7. Чому рівний заряд комплексного іону в комплексній сполуці $K_3[Fe(CN)_6]$?
8. Чому рівний заряд комплексного іону в комплексній сполуці $K_2[PtCl_6]$?
9. Чому рівний заряд комплексного іону в комплексній сполуці $K_3[Co(NO_2)_6]$?
10. Чому рівний заряд комплексного іону в комплексній сполуці $K[AgS_2O_3]$?
11. Запишіть рівняння реакції взаємодії хлориду феруму (III) із тіоціанатом калію в молекулярній формі та вкажіть, чому рівна сума коефіцієнтів цієї реакції.
12. Чому рівний заряд комплексного іону в комплексній сполуці $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$?
13. Розрахуйте умовну константу утворення комплексонату кальцію при рН 5
14. Розрахуйте умовну константу утворення пентафториду феруму при рН 1.
15. Розрахуйте ступінь утворення трихлориду ртуті, якщо відомо, що рівноважна концентрація хлорид-іона в розчині 0,01 М.
16. Який комплекс домінує в розчині, що містить 0,01 М кадмію нітрату та 1М амоніаку.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. Що таке комплексна сполука? Приведіть приклади комплексів.
2. Сформулюйте відмінності комплексних сполук від подвійних солей. Приведіть приклади.
3. Як класифікують комплексні сполуки?
4. Назвіть основні типи комплексних сполук.
5. Наведіть приклади однорідно- та різнолігандних комплексів.
6. Наведіть приклади моно- та поліядерних комплексів.
7. Що таке координаційне число? Наведіть приклади комплексів із різним координаційним числом центрального йону.
8. Що таке дентатність ліганду? Наведіть приклади комплексів із різною дентатністю лігандів.

9. Наведіть приклади координаційно-насичених та координаційно-ненасичених комплексів.
10. Що таке хелат? Наведіть приклади хелатів.
11. Що таке внутрішньокмплесні сполуки? Наведіть приклади внутрішньокмплесних сполук.
12. Що таке йонні асоціати? Наведіть приклади йонних асоціатів.
13. В чому полягають основні переваги органічних реагентів?
14. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити сульфідистибію, стануму, арсену? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
15. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити хлориди аргентуму та меркурію(I)? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
16. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити гідроксиди алюмінію, цинку, плюмбуму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
17. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна розчинити фосфати ніколу, кобальту, цинку, купруму? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
18. Як за допомогою реакцій комплексоутворення можна провести маскування заважаючих йонів? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
19. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення катіонів.
20. Наведіть приклади використання реакцій комплексоутворення для виявлення аніонів.
21. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення катіонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
22. Наведіть приклади використання органічних реагентів для виявлення аніонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.
23. Наведіть приклади використання органічних реагентів для маскування заважаючих йонів. Напишіть формули відповідних комплексних сполук.

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Тема 9, 10. Метрологічні основи хімічного аналізу. Основні поняття титриметрії

Титриметричний аналіз – один із розділів кількісного аналізу, який базується на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту (титранту), що вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною. Розчин реагенту з точно відомою концентрацією називають стандартним робочим розчином. Однією з найважливіших операцій титриметрії є сам процес титрування. *Титрування* – це приливання розчину з бюретки до розчину в конічній колбі з метою встановлення концентрації одного з цих розчинів. Титрування продовжують до тих пір, поки концентрації реагуючих речовин не стануть рівними або еквівалентно рівними. Цей момент називають *точкою еквівалентності*. На практиці фіксують не точку еквівалентності, а точку кінця титрування, використовуючи для цього відповідні допоміжні речовини – індикатори. Момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення, називають *кінцевою точкою титрування*. Ці точки не співпадають між собою, але є близькими.

Для всіх титриметричних методів аналізу можна виділити основні вимоги, що ставляться до використовуваних в цих методах реакцій:

- 1) реакція повинна проходити швидко і бути практично незворотною;
- 2) взаємодія між титрантом і досліджуваною речовиною повинна відбуватись стехіометрично;
- 3) повинна існувати чітка можливість для фіксування точки кінця титрування;
- 4) не повинні проходити сторонні реакції.

Класифікація титриметричних методів аналізу

Методи титриметрії класифікують:

1) за типом реакцій, що покладені в основу методу:

- Методи кислотно-основного титрування – базуються на використанні реакцій з переносом протону (кислотно-основних реакцій);



- Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрія) – базуються на використанні реакцій з переносом електронів (окисно-відновних реакцій);

- Методи осаджувального титрування базуються на використанні реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук досліджуваної речовини з титрантом.

- *Методи комплексиметричного титрування* - базуються на використанні реакцій утворення комплексів при взаємодії титранту з досліджуваною речовиною.

2) за типом титранту:

- *ацидиметрія, алкаліметрія* (для кислотно-основного титрування);
- *аргентометрія, меркурометрія* (для методів осаджувального титрування);
- *комплексометрія, меркуриметрія* (для методів комплексиметричного титрування);
- *перманганатометрія, дихроматометрія, броматометрія, йодометрія та ін.* – (для методів редоксиметрії).

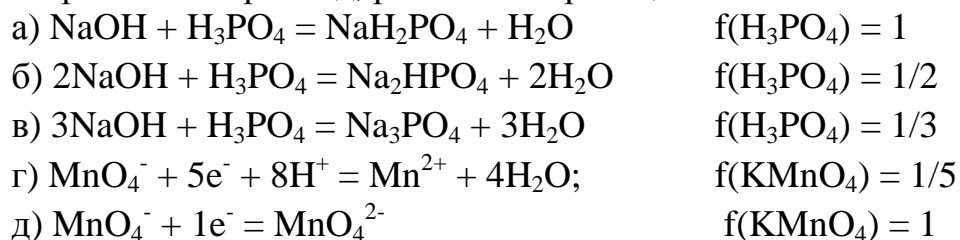
3) за способом титрування:

- *пряме титрування;*
- *зворотнє титрування (метод заміщення, метод залишків);*
- *замісникове титрування ;*

Концентрація розчинів і розрахунки в титриметрії.

Хімічний аналіз - складний багатостадійний процес. Можна виділити наступні етапи аналізу будь-якого об'єкта: постановка завдання, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, проведення вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів аналізу. Проте, такий поділ є достатньо умовним, оскільки кожен з етапів аналізу може ускладнюватись відповідними допоміжними операціями, залежно від складності аналізованого об'єкту. Основне завдання будь якого з методів титриметричного аналізу - визначення кількості речовини, яке зводиться до вираження концентрації компонента в досліджуваному зразку.

В основі всіх розрахунків у титриметрії лежить закон еквівалентів. Еквівалент – це умовна частка, що може приєднувати, вивільняти або якимось іншим чином взаємодіяти з одним іоном гідрогену або одним електроном. Звідси, фактор еквівалентності – число, що показує, яка частка умовної частини речовини реагує (еквівалентно) з одним іоном гідрогену чи з одним електроном. Наприклад, розглянемо реакції:



Фактор еквівалентності не є постійною величиною, а відноситься тільки до певної реакції і в різних реакціях може змінюватись для однієї і тієї ж речовини.

Молярна маса еквіваленту речовини – маса одного моля еквівалентів речовини, що рівна добутку фактору еквівалентності f на молярну масу речовини:

$$M_{екв} = f_{екв} \times M_r.$$

Якщо перейти до концентрації, то одержимо рівняння, яке виражає закон еквівалентів:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2, \text{ де:}$$

V – об'єми відповідних розчинів, см^3 ; C – молярна концентрація розчину, моль/ дм^3 :

$$C = \frac{f_{екв} \times M_r}{V}.$$

Інколи треба знайти масу речовини (в грамах) або розрахувати її наважку. Тоді користуються формулою:

$$m = \frac{C \times V \times f_{екв} \times M_r}{1000}.$$

Масову частку речовини в аналізованому зразку вираховують за формулою:

$$X(\%) = \frac{C \times V \times f_{екв} \times M_r \times V_k}{10 \times Q \times V_n}.$$

В практиці титриметричного аналізу зручно використовувати концентрації у вигляді титру. Титр – маса речовини в грамах, що міститься у 1 см^3 розчину. Титр по визначуваній речовині – маса визначуваної речовини в грамах, що взаємодіє з 1 см^3 даного розчину. Зв'язок між титром T та концентрацією C (або нормальністю N), має наступний вигляд:

$$T = \frac{C \cdot f \cdot M}{1000} = \left(\frac{N \cdot E}{1000} \right)$$

Нехай розчин містить $36,5 \text{ г HCl}$ в 1 дм^3 . Тоді титр по кислоті рівний $T_{\text{HCl}} = 0,0365 \text{ г/см}^3$. Титр даного розчину по визначуваній речовині (NaOH) рівний:

$36,5 \text{ г HCl} - 40 \text{ г NaOH}$

$0,0365 \quad \quad \quad - x$

$x = 0,040 \text{ г.}$

$T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,040 \text{ г/см}^3$

Молярна маса еквівалента речовини – маса 1 моля еквівалентів речовини, що рівна добутку фактора еквівалентності і молярної маси речовини:

$$M_{екв} = f \cdot M \text{ [г/моль-екв.]}$$

Молярна концентрація еквівалентів (нормальність) – відношення кількості моль-еквівалентів речовини до об'єму розчину:

$$C = \frac{f_{екв} \cdot M}{V} = \frac{M_{екв}}{V}$$

Розчин, що містить 1 моль-екв речовини в 1 дм³ води називається нормальним. Позначається 1 моль-екв./дм³ (або 1н).

При будь-якому кількісному визначенні виникає похибка аналізу. Для фахівця важливим завданням є вміння цю похибку виявити і оцінити. Для цього існують різноманітні способи обробки результатів аналізу. За способом вираження розрізняють абсолютні і відносні похибки, за походженням – систематичні і випадкові похибки.

Для забезпечення достовірності результатів аналізу проводять їх статистичну обробку, в ході якої розраховують:

1) середнє значення
$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

2) стандартне відхилення (S)
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

3) відносне стандартне відхилення (S_r)
$$S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$

4) інтервал достовірних значень (ε_{P,n})
$$\varepsilon_{P,n} = t_{P,n} \times \frac{S}{\sqrt{n}}$$

5) результати аналізу представляють у вигляді: $(\bar{X} \pm \varepsilon_{P,n})$

ЗАДАЧІ

1. Знайдіть середнє значення та медіану результатів визначення кальцію у зразку природної води: 4,25; 4,00; 4,11; 4,32; 4,61; 4, 55.
2. Студент при титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримав такі результати (см³): 12,3; 12,6; 12,5; 12,6; 12,8. Вирахуйте відносне стандартне відхилення.
3. Який титр розчину NaOH, якщо в 50 см³ розчину міститься 2,000 г NaOH?
4. Розрахуйте наважку (в г), необхідну для приготування 250 см³ 0,1 М розчину карбонату натрію.
5. Скільки розчину хлоридної кислоти (густина 1,179 г/см³) потрібно взяти для приготування 1 дм³ розчину HCl, що має титр 0,003646 г/см³?
6. Скільки потрібно взяти KBrO₃ для приготування 3 дм³ розчину, 1 см³ якого відповідатиме 0,02 г арсену?
7. Знайдіть поправочний коефіцієнт 0,1 Моль-екв/л розчину KMnO₄, якщо на титрування 17,87 см³ його затрачено 18,37 см³ розчину H₂C₂O₄, а 25,15 см³ H₂C₂O₄ відповідають 26,38 см³ розчину KOH, що має титр 0,005626. (K = 1,154.)
8. При взаємодії 20 см³ розчину HCl з нітратом аргентуму отримано 0,5735 г осаду. Визначте концентрацію розчину кислоти. (Відповідь: 0,2 М.)
9. Істинний вміст Fe₂O₃ у зразку 6,25%, а знайдений в результаті аналізу 6,15%. Визначити абсолютну та відносну похибки.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. Сформулюйте основні задачі кількісного аналізу.
2. Вкажіть основні стадії кількісного визначення речовини .
3. Які методи кількісного хімічного аналізу ви знаєте? Чим відрізняються хімічні методи від фізичних та фізико-хімічних методів аналізу?
4. Вкажіть класифікацію методів кількісного хімічного аналізу. Дайте порівняльну характеристику титриметричного та гравіметричного методів, вкажіть їх переваги та недоліки.
5. Чим відрізняються макро-, напівмікро-, мікро- та ультрамікрометоди аналізу одне від одного? Вкажіть переваги та недоліки.
6. Які вимоги ставляться до реакцій, що застосовуються в кількісному аналізі?
7. Які типи хімічних реакцій використовуються в хімічному аналізі?
8. Які є види аналізу за складністю?
9. Що таке аналітичний сигнал? Яку інформацію він несе?
10. Яким чином за величиною аналітичного сигналу визначають концентрацію речовини.
11. В чому полягає різниця між прямими та непрямими методами аналізу. Наведіть приклади.
12. В чому полягає різниця між методом наважок та методом аліквот? Порівняйте можливості цих двох методів.
13. Що таке паралельні визначення? Для чого їх проводять?

14. Що таке середнє значення та медіана? Як їх обраховують?
15. Які джерела похибок кількісних визначень?
16. В чому різниця між істинним та дійсним результатом аналізу?
17. Що таке систематичні та випадкові похибки? В чому полягають відмінності між ними?
18. Як оцінюють правильність результатів аналізу?
19. Як оцінюють відтворюваність результатів аналізу?
20. Які відомі способи виявлення систематичних похибок?
21. В чому полягає різниця між нормальним розподілом випадкових величин Гауса та розподілом Стюдента?
22. Як визначають дисперсію та стандартне відхилення результатів аналізу?
23. Що таке “холостий дослід” і як він допомагає підвищенню точності визначення? Що називають матрицею?
24. Як виявляють та вилучають грубі похибки (промахи)?
25. Що таке рандомізація похибок? Як її зазвичай проводять?
26. Що таке стандартний зразок? Як його виготовляють?
27. В чому сутність титриметричного аналізу.
28. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?
29. Які способи титриметричних визначень ви знаєте?
30. Який посуд використовується в титриметричному аналізі і які вимоги ставляться до нього?
31. Як проводять калібрування мірного посуду?
32. Що таке “холостий дослід” та розчин-свідок, як вони допомагають підвищенню точності визначень?
33. Як впливають на точність титрування температура, концентрація розчину та концентрація титранту?
34. Які розчини відносять до стандартних?
35. Що називають титром стандартного розчину. Як вираховують титр за визначуваною речовиною?
36. Як розрахувати молярну концентрацію еквіваленту й титр розчину, якщо відома маса речовини (m) у даному об'ємі розчину (V)?
37. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування?
38. Як підбирають індикатор при титруванні кислотами та основами?
39. Які вимоги ставляться до вихідних речовин в титриметрії?
40. Чому рівний фактор еквівалентності дихромату калію в реакціях взаємодії: а) з хлоридом барію; б) із йодидом калію в кислому середовищі? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
41. Як встановлюють титр методом піпетування і методом окремих наважок? Який з методів швидший? Який точніший?
42. Як встановити титр HCl по Na_2CO_3 і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

Тема 11. Кислотно-основне титрування.

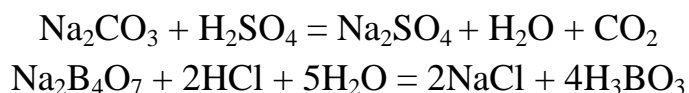
Кислотно-основне титрування базується на реакціях переносу протону. Найчастіше в основі методу – взаємодія кислот з основами. Тому раніше цей метод називався нейтралізацією. Цей термін невдалий, так як після закінчення реакції розчин не завжди є нейтральним.

В залежності від того, які розчини використовують у якості титранту в кислотно – основному методі виділяють 2 великі групи :

- а) алкаліметрія (титрування основами)
- б) ацидиметрія (титрування кислотами)

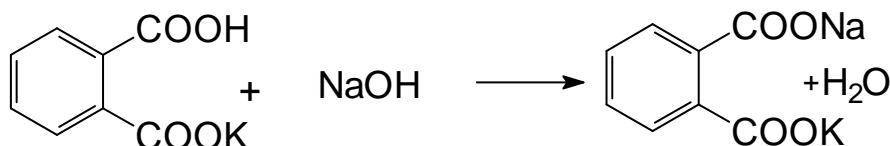
В якості робочих розчинів у алкаліметрії використовують сильні основи – NaOH і KOH , а у ацидометрії – розчини сильних кислот- HCl і H₂SO₄ . Розчини їх стійкі і можуть зберігатися без зміни концентрації довгий час.

Точну концентрацію кислот встановлюють по первинним стандартам:



У даному випадку молярна маса еквівалента рівна- $1/2M = 190.71$ г/моль.

Розчини лугів стандартизують по гідрофталату калію та розчином оксалатної кислоти:



Методи кислотно-основного титрування характеризуються високою точністю: похибка – 0.1- 0.2 % , границя визначення 0.1 % . Область практичного використання дуже широка : прямим титруванням визначають концентрацію кислот та основ , солей , непрямим методом - вміст NH_4^+ , Ca^{2+} , Hg^{2+} , а також деякі органічні сполуки (карбонові кислоти, аміни). Також дуже важливим є визначення Na_2CO_3 і NaHCO_3 у суміші, твердості води , NH_4^+ , CH_3COOH .

Важливою характеристикою титриметричних методів аналізу є криві титрування. Крива титрування – це графічна залежність концентрації учасника реакції або якоїсь властивості розчину від об'єму розчину титранта. Для випадку кислотно-основного титрування це залежність $\text{pH} = f(V)$ титранта. Такі криві дають змогу простежити за зміною pH у процесі титрування і правильно підібрати індикатор.

Для побудови кривої титрування потрібно з'ясувати наступні питання:

1. Визначити, які речовини в даному розчині визначають pH в той чи інший момент титрування.

2. Правильно підібрати формулу для обрахунку рН в певні моменти титрування.

Для побудови кривих вводять деякі спрощення:

- вважають, що об'єм розчину під час титрування незмінюється.
- беруть 100 мл 0.1 н розчину і титрують розчином такої ж концентрації.

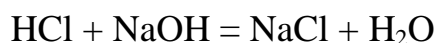
Для реакції $X + R \rightarrow P$, крива характеризується 4 областями:

- 1) $[R] = 0$
 - 2) $[X] > [R]$
- } До точки еквівалентності
- 3) $[X] = [R]$ - в точці еквівалентності
 - 4) $[X] < [R]$ - після точки еквівалентності

В залежності від сили кислоти та основи, розглядають 4 випадки кривих титрування;

- 1) сильна кислота і сильна основа
- 2) слабка основа і сильна к-та
- 3) слабка кислота і сильна основа
- 4) слабка основа і слабка к-та

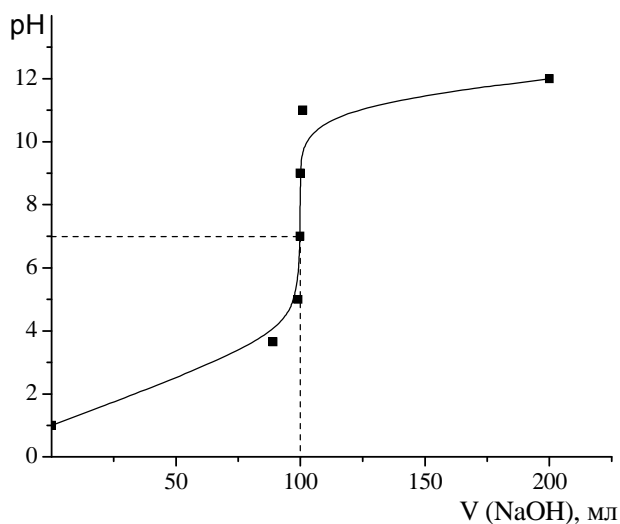
Розглянемо криву титрування сильної кислоти сильною основою:



1. На початку титрування (0 мл NaOH) – 0.1 н розчин HCl $\rightarrow \text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = 1$
2. При добавленні NaOH C_{HCl} зменшується.
 - 2.1 добавляємо 90 мл 0.1н розчину NaOH, залишається 10 мл 0.1н р-ну HCl, $\text{pH} = -\lg[0.01] = 2$
 - 2.2 вводимо 99 мл 0.1 н розчину NaOH, $\text{pH} = -\lg[10^{-3}] = 3$
 - 2.3 добавимо 99,9 мл 0.1 н розчину NaOH, в результаті $\text{pH} = 4$
3. Введемо 100мл 0.1 н NaOH, тобто $C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}}$ $\text{pH} = 7$ (точка еквівалентності)
4. Після точки еквівалентності у надлишку NaOH:
 - 4.1 Добавимо 100.1 мл 0.1 н розчину NaOH, в результаті середовище стає лужним $\text{pH} = 10$
 - 4.2 Добавимо 101 мл 0.1 н NaOH, відповідно $\text{pH} = 11$

Аналогічним шляхом проводиться теоретичний розрахунок рН при подальшому добавлянні лугу.

Розрахована теоретично крива титрування сильної кислоти сильною основою має наступний вигляд:



Як видно, в процесі титрування рН змінюється спочатку досить повільно і лише поблизу точки еквівалентності відбувається різкий стрибок.

Пряму, що паралельна осі абсцис і при $\text{pH}=7$ перетинає вісь ординат, називають лінією нейтральності.

Пряму, що паралельна осі ординат, перетинає вісь абсцис, проходить через точку на середині стрибка на кривій, називають лінією еквівалентності.

Лівіше цієї кривої – розчин з надлишком HCl , правіше – надлишок NaOH .

Точка перетину кривої з лінією еквівалентності називається точкою еквівалентності, а точка перетину з лінією нейтральності називається точкою нейтральності. Для даного випадку ці точки співпадають.

Різка зміна рН в області точки еквівалентності називається стрибком титрування. Це найбільш суттєва частина кривої, оскільки по стрибку титрування підбирають індикатор.

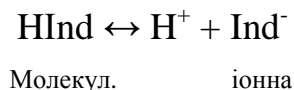
Величина стрибка титрування залежить від наступних факторів:

- 1) константи рівноваги реакції K (сила кислоти чи основи);
- 2) концентрації (чим більша концентрація речовини тим більший стрибок титрування).
- 3) температури (при збільшенні температури величина стрибка титрування збільшується).

Підбір індикатора в методі кислотно-основного титрування:

Найчастіше в якості індикатора використовують органічні речовини кислотного або основного характеру, що змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

Нехай індикатор це слабка кислота типу HInd, яка дисоціює за схемою:



В більшості випадків молекулярна та іонна форми індикатора мають різне забарвлення.

$$\text{Даний процес характеризується: } K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (1)$$

Наприклад: Нехай K_d (метилового оранжевого) = 10^{-4}

Молекулярна форма – червона

Іонна – жовтого кольору

Необхідно встановити, при яких значеннях рН, яка з форм індикатора буде переважати, якщо людське око сприймає той чи інший колір при відношенні форм індикатора як 1 : 10;

Підставимо у вираз (1) наступні значення:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{ж}}}{C_{\text{ч}}} = 10^{-4}, \text{ де } C_{\text{ж}}, C_{\text{ч}} \text{ концентрації іонної та молекулярної форм.}$$

$$\text{При } \text{pH} = 1, [\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль/л, отримаємо відношення: } \frac{0,1 \cdot C_{\text{ж}}}{C_{\text{ч}}} = 10^{-4}$$

Тобто, $C_{\text{ж}} : C_{\text{ч}} = 1 : 1000$, візуально це інтенсивно червоний колір.

При $\text{pH} = 2$, $C_{\text{ж}} : C_{\text{ч}} = 1 : 100$, червоний колір

При $\text{pH} = 3$, $C_{\text{ж}} : C_{\text{ч}} = 1 : 10$, червоно-оранжевий колір

При $\text{pH} = 4$, оранжевий колір

При $\text{pH} = 5$, $C_{\text{ж}} : C_{\text{ч}} = 10 : 1$ жовто – оранжевий колір

При $\text{pH} = 6$, $C_{\text{ж}} : C_{\text{ч}} = 100 : 1$ жовтий колір

Інтервал, у якому із зміною рН помітно змінюється колір індикатора називається інтервалом переходу індикатора.

Цей інтервал описується формулою: $\Delta \text{pH} = \text{pK} \pm 1$

Індикатори, що змінюють своє забарвлення у кислому середовищі називаються сильними, а у лужному – слабкими.

Індикатори з одною забарвленою формою – однокольорові (фенолфталеїн, тимолфталеїн), з двома забарвленими формами - двокольорові (метилоранж, метиловий червоний), змішані індикатори–лакмус.

У межах інтервалу переходу можна знайти значення рН, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора. Це значення рН називається показником титрування індикатора рТ.

Титрування вважають правильним, якщо рТ індикатора максимально наближене до значення рК.

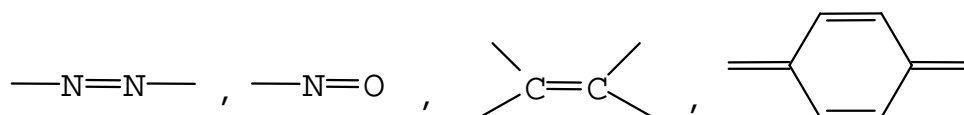
рТ не є постійною величиною, залежить від концентрації, іонної сили розчину, кислотності середовища. Так наприклад рТ фенолфталеїну при великій концентрації ≈ 8 , а при малій ≈ 9 .

У водно-спиртовому середовищі рТ фенолфталеїну збільшується (дані наведені в таблиці 1)

Конц.спир.	0%	20%	50%	70%
рТ, Ind	9.0	9.1	10.0	11.2

Причини зміни кольору індикатора пояснюються хромофорною теорією. У всіх випадках зміна кольору відбувається внаслідок перетворення структури молекули індикатора.

Відповідно до цієї теорії існують хромофорні групи (тобто такі, що

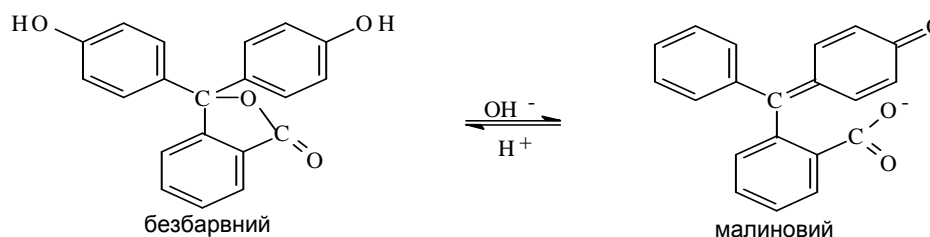


відповідають за забарвлення)

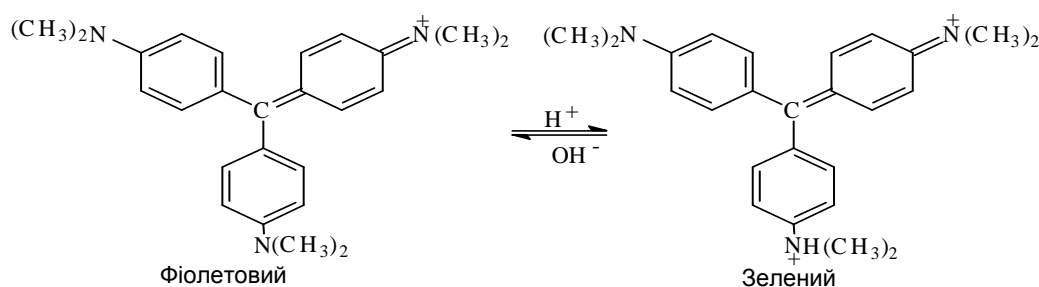
та аутосохромні групи (тобто безбарвні): —NH_2 , —NH— , —OH .

Основні індикатори кислотно-основного титрування. Механізми перетворення індикаторів.

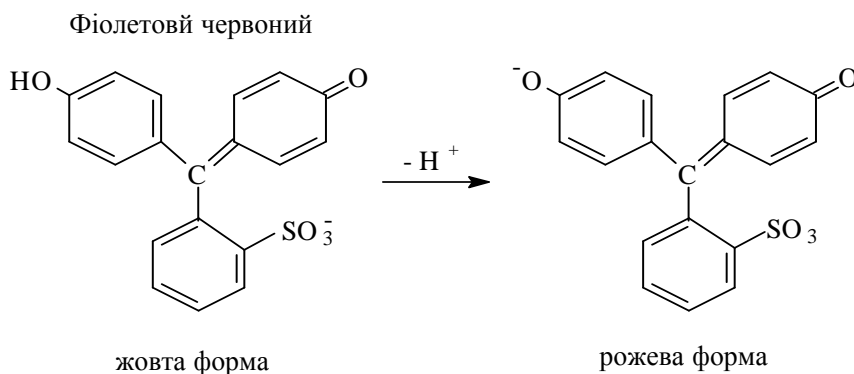
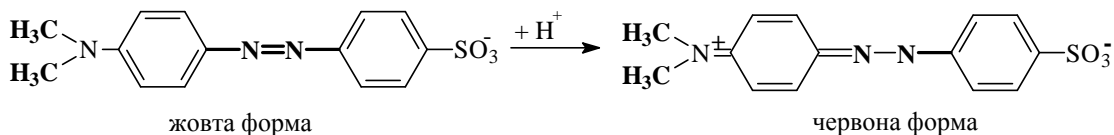
1. Фенолфталеїн



2. Кристалічний фіолетовий



Метилоранж



Підбір індикатора

Теоретичні криві використовуються для підбору індикатора, за допомогою них можна зафіксувати кінець реакції. Чим ближче інтервал переходу забарвлення індикатора до рН в точці еквівалентності, тим точнішим буде титрування. Проте є ще ряд факторів, які необхідно враховувати при підборі індикатора.

В загальному випадку:

1. рТ індикатора близьке до рН в т.е.
2. величина інтервалу рН переходу забарвлення індикатора повинна повністю входити в межі стрибка титрування
3. при титруванні слабких кислот не можна підбирати індикатор з $pT < 7$, слабких основ - з $pT > 7$.
4. при титруванні сильних кислот та основ можна підбирати будь-який індикатор.
5. при декількох титруваннях потрібно брати одну і ту ж кількість індикатора.

Індикаторні похибки:

За рахунок того, що точка еквівалентності (теоретичний момент) і точка кінця титрування (практичний момент) в більшості випадків не співпадають між собою, виникають індикаторні похибки титрування. Розрізняють водневу, гідроксильну, кислотну і сольову похибки титрування.

Воднева похибка: Обумовлена надлишком іонів H^+ (внаслідок недотитровування сильної кислоти або перетитровування основи сильною кислотою), математично вона має наступний вигляд:

$$\Delta H^+ = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{V_1 \cdot C_n}$$

V_1 - об'єм аналізуючого розчину ,
 V_2 -об'єм розчину в кінці титрування,
 C_n - нормальність аналізуючого розчину,
 $pT_{\text{Ind}} < pH_T$ pT - показник титрування.

Наприклад: при титруванні 25 см³ 0,1 н розчину HCl , 0,1 н NaOH з індикатором МО ($pT=4$) , знайти індикаторну похибку:

$$\Delta H^+ = \frac{10^{-4} \cdot 50}{0,1 \cdot 25} \cdot 100 = 0,2\%$$

Гідроксильна похибка: Обумовлена надлишком OH^- іонів внаслідок недотитровування сильної основи або перетитровуванням кислоти сильною основою:

$$\Delta OH^- = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_n \cdot V_2}, \text{ у даному випадку } pT_{\text{Ind}} > pH_{T.e.}$$

Кислотна похибка: Виникає при надлишку іонів слабкої кислоти:

$$\Delta K = \frac{10^{(pK-pT)} \cdot V_2}{1 + 10^{pK-pT}} \cdot 100\%$$

Сольова (основна) похибка: Виникає при надлишку іонів слабкої основи або при перетитровуванні слабкої кислоти:

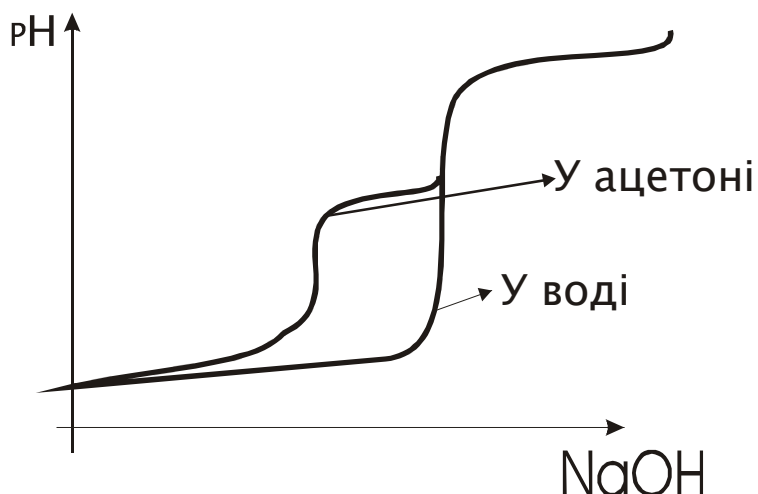
$$\Delta O = \frac{10^{pT+pK-14}}{1 + 10^{pT+pK-14}}$$

Неводне титрування

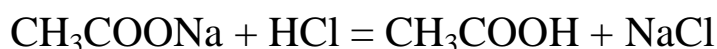
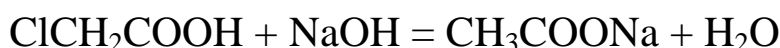
Багато кислот та основ у воді нерозчинні , мають малу силу і важко титруються. Не титруються і деякі суміші кислот ($\Delta pH < 4$), також не можна відтитровувати солі ацетатів.

Багато речовин залежно від розчинника різко змінюють свої кислотно – основні властивості , що створює ряд нових можливостей для титрування.

Наприклад: при титруванні суміші хлоридної та хлоретанової кислот ($HCl = ClCH_2COOH$) у водному середовищі отримують неправдиві результати , за рахунок того ,що у воді ці кислоти рівні по силі. Але, якщо титрування провести у середовищі ацетону $K_{HCl} > K_{ClCH_2COOH} = 10^7$, що є більш доцільно, то відразу видно відмінність при титруванні даної суміші. Експериментальна крива титрування показана на рисунку 2:



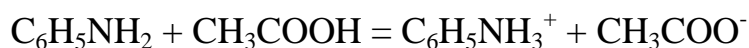
Механізм даних процесів можна описати відповідними рівняннями:



Утворюється слабка кислота у воді, але вона досить сильно дисоціює у водному розчині, тому цей вплив нівелюється у середовищі ацетону і тому індикатор змінює своє забарвлення спочатку для HCl. Другий стрибок на кривій несе інформацію про закінчення титрування хлоретанової кислоти.

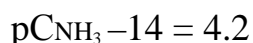
Основні типи неводних розчинів:

1. кислі розчинники (CH_3COOH , HCOOH) збільшують силу основ. Наприклад, такі основи як, анілін, кофеїн, амідопірин, морфін.



1.2 кислі розчинники диференціюють дію кислот, наприклад: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 в розчині CH_3COOH мають велику контрастність по силі.

2. основні розчинники (піридин, ДМФА) знижують силу основ.



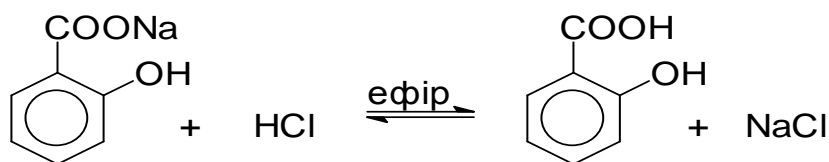
2.1 Основні розчинники незначно збільшують силу кислот.

3. Амфотерні розчинники – збільшують силу кислот та основ.

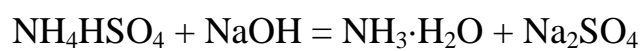
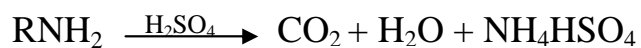
Використання кислотно – основного титрування в аналізі.

Для встановлення концентрації речовин:

- сильні та слабкі кислоти і основи (HCl , NH_4OH , NaOH , H_2SO_4);
- солі слабких кислот та основ (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaH_2PO_4)
- визначення органічних карбонових кислот:



- визначення азоту в органічних речовинах:



- також визначення окремих іонів : $(\text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Hg}^{2+})$;

ЗАДАЧІ

1. Обчисліть похибку титрування 0,15 н розчину хлороводню 0,15 н розчином лугу з індикатором тимолфталейн ($pT=10$)
2. Обчисліть похибку титрування 0,1 н розчину хлоридної кислоти 0,2 н розчином лугу з індикатором фенолфталейн ($pT=9$).
3. Обчисліть похибку титрування 0,2 н розчину хлороводню 0,2 н розчином лугу з індикатором тимолфталейн ($pT=7$).
4. Обчисліть похибку титрування 0,3 н розчину хлоридної кислоти 0,2 н розчином лугу з індикатором метил червоний ($pT=5$).
5. Обчисліть похибку титрування 0,1 н розчину хлороводню 0,1 н розчином лугу з індикатором метилоранжевим ($pT=4$).
6. Обчисліть похибку титрування мурашиної кислоти розчином сильної основи з метилчервоним ($pT=5$, $K_{HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}$).
7. Обчисліть похибку титрування натрію ацетату розчином хлоридної кислоти з індикатором метилоранжевим ($pT=4$, $K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
8. Обчисліть похибку титрування 0,5 н розчину хлороводню 0,1 н розчином калію гідроксиду з індикатором тимолфталейн ($pT=10$)
9. Обчисліть похибку титрування 0,1 н розчину сульфатної кислоти 0,1 н розчином калію гідроксиду з індикатором метилоранжевим ($pT=4$).
10. Обчисліть похибку титрування калію ацетату розчином сульфатної кислоти з індикатором фенолфталейн ($pT=8$, $K_{HA} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
11. Вирахувати індикаторну похибку при титруванні 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH з індикатором фенолфталейном?
12. Розрахуйте та побудуйте криву титрування 0,1 М р-ну HCOOH 0,1 М розчином KOH. Які індикатори можна застосувати у даному випадку?
13. При якому рН розчину досягається точка еквівалентності при титруванні 0,2 М розчину NH_4OH 0,2 М розчином HCl?
14. Як приготувати 600 cm^3 0,1 М розчину HCl з концентрованої HCl (густина 1,35)?
15. Обчислити титр і концентрацію розчину HCl, якщо на титрування 0,1907 г тетраборату натрію витрачається 10 cm^3 розчину HCl.
16. На нейтралізацію 0,5 г суміші, що складається з карбонату натрію та карбонату калію при титруванні з метилоранжем затрачено 40,3 cm^3 0,2 М розчину HCl. Розрахуйте, скільки карбонату натрію містить дана суміш ?
17. Із 100 cm^3 розчину хлориду натрію відібрали 10 cm^3 і пропустили через колонку з катіонітом КУ-2 в Н-формі. На титрування фільтрату витратили 5,05 cm^3 розчину їдкого натру з $T_{NaOH/NaCl} = 0.005844$ г/ cm^3 . Скільки хлориду натрію містилося у колбі?
18. Наважку сплаву 0,5412 г розчинили в кислоті, цинк з розчину осадили гідрофосфатом натрію в присутності аміачного буферу. Осад відфільтрували, промили й розчинили в 50 cm^3 0,1 М розчину H_2SO_4 , а надлишок кислоти відтитрували з фенолфталейном 15,85 cm^3 0,12 М розчину NaOH. Визначте масову частку цинку у сплаві.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. Сформулюйте сутність методу кислотно-основного титрування. Яка основна реакція методу?
2. На які етапи поділяється процес титрування?
3. Як підбираються індикатори для встановлення точки кінця титрування?
4. Яке практичне застосування мають криві титрування?
5. Які є види індикаторних похибок?
6. Перерахуйте способи визначення точки еквівалентності.
7. Що таке стрибок титрування? Від яких факторів залежить величина стрибка титрування?
8. Які теорії пояснюють зміну забарвлення індикаторів кислотно-основного титрування?
9. Що таке показник титрування індикатора? Які фактори впливають на показник титрування?
10. Напишіть рівняння для розрахунку константи дисоціації індикатора та інтервалу зміни забарвлення.
11. Напишіть рівняння таутомерних перетворень індикаторів метилового оранжевого та фенолфталеїну під впливом рН середовища.
12. Для визначення яких речовин застосовують метод кислотно-основного титрування? Чому не можна титрувати слабкими кислотами слабкі основи?
13. Якими особливостями володіють неводні розчини?
14. В чому полягають переваги неводного титрування?
15. Як встановити титр розчину HCl ?
16. Як приготувати 0,1 М розчин NaOH , що не містить домішок карбонату?
17. Які індикатори слід застосувати при визначенні вмісту H_3PO_4 титруванням до NaH_2PO_4 і до Na_2HPO_4 ?
18. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом заміщення? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
19. Як визначають вміст аміаку в амонійних солях за методом залишків? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. На чому базуються методи визначення карбонатів та гідрогенкарбонатів у суміші? Обґрунтуйте застосування індикаторів.
22. Що таке твердість води? Наявністю яких солей вона обумовлена? В яких одиницях прийнято виражати твердість? Як визначити загальну, тимчасову і постійну твердість води?

Тема 12. Окисно-відновне титрування.

В основі методів окисно-відновного титрування лежать реакції переносу електронів, тобто окисно-відновні процеси. Вони є найбільш поширеними і дозволяють прямо визначати практично всі неорганічні речовини завдяки своїй універсальності. Крім того, методи окисно-відновного титрування придатні для визначення багатьох органічних сполук, у тому числі і лікарських препаратів. Методи окисно-відновного титрування поділяють на:

- оксидиметрію – метод визначення відновників при їх титруванні стандартними розчинами окисників;
- редуктометрію – метод визначення окисників шляхом їх титрування стандартними розчинами відновників.

До реакцій, що лежать в основі методів окисно-відновного титрування ставляться такі вимоги: реакції повинні проходити швидко, кількісно, стехіометрично, з чітким фіксуванням кінцевої точки титрування та утворенням продуктів реакції визначеного складу. Багато реакцій окислення-відновлення є багатостадійними процесами. Тому можливий перебіг різних побічних реакцій, що унеможлиблює використання таких реакцій для кількісного визначення речовин.

Всі процеси окисно-відновного титрування базуються на закономірностях перебігу окисно-відновних реакцій і описуються рівнянням

Нернста:
$$E_x = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{A_{ox}^c}{A_{red}^b}$$

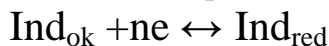
У методах окисно-відновного титрування використовують пряме та непряме титрування (метод заміщення та зворотне титрування). Пряме титрування використовують в тих випадках, коли швидкість реакції достатньо велика, а $\Delta E \geq 0,4$ В, що забезпечує повноту її перебігу. Зворотне титрування (метод залишків) використовують, якщо реакція протікає повільно та для її завершення потрібний час, а також для визначення летких сполук. Титрування за способом заміщення використовують у тих випадках, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реакція не стехіометрична.

Способи визначення кінцевої точки титрування.

Редокс-індикатори.

Визначення кінцевої точки титрування в редокс методах здійснюють безіндикаторними методами або за допомогою специфічних та редокс-індикаторів. *Безіндикаторні* методи використовують тоді, коли титрант забарвлений, а продукт його реакції з досліджуваною речовиною – безбарвний (перманганатометрія). До *специфічних* індикаторів відносять крохмаль, який використовують в йодометрії і який утворює з йодом сполуку інтенсивно-синього кольору. *Редокс-індикатори* – це індикатори, які помітно і оборотно змінюють свій колір, в залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи. Межі значень величини окисно-відновного потенціалу, в

яких проходить зміна кольору редокс-індикатору, називають інтервалом переходу. Під дією окисника або відновника в хімічній будові редокс-індикатора відбуваються зміни, що викликають зміну забарвлення. Таким чином, у розчині редокс-індикатору існує рівновага між окисленою (Ind_{ok}) та відновленою формами (Ind_{red}), що мають різне забарвлення:



де n – число електронів, що беруть участь в окисно-відновному процесі.

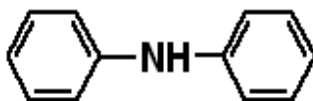
Потенціал індикаторної системи може бути розрахований за рівнянням

Нернста:
$$E_x = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{\text{Ind}_{\text{ok}}}{\text{Ind}_{\text{red}}}$$

Враховуючи, що зміна забарвлення розчину візуально спостерігається, якщо концентрація однієї з форм в 10 та більше разів перевищує концентрацію другої форми, отримуємо інтервал переходу редокс-індикаторів:

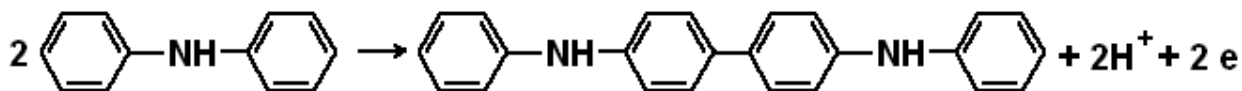
$$10 \geq \frac{\text{Ind}_{\text{ok}}}{\text{Ind}_{\text{red}}} \geq 0,1 \quad \text{або} \quad E = E^0 \pm \frac{0,059}{n} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

Одним із найбільш відомих і використовуваних редокс-індикаторів є дифеніламін:

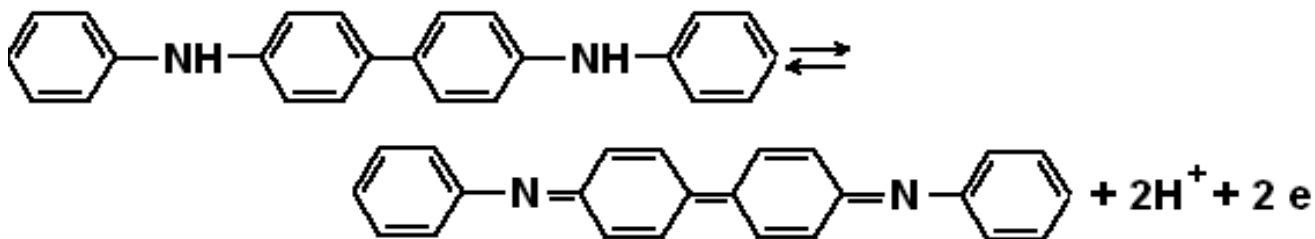


Дифеніламін

Під дією окисників дифеніламін спочатку утворює дифенілбензидин (безбарвна форма):



Далі безбарвний продукт окислюється до забарвленого в інтенсивний синьо-фіолетовий колір дифенілбензидину фіолетового:



По типу використовуваного титранту методи редоксиметрії поділяють на перманганатометрію, хроматометрію, йодометрію, броматометрію, цериметрію та ін. Всі вони мають широке використання в аналітичній практиці.

ЗАДАЧІ

1. Концентрація розчину калію перманганату дорівнює 0,022 М. Чому рівний його титр: а) по безводній щавлевій кислоті; б) по залізу; в) по H_2O_2 ?
2. Розрахуйте редокс-потенціал в точці еквівалентності при перманганатометричному методі титрування 0,04 М розчину FeSO_4 0,04 М розчином KMnO_4 в присутності H_2SO_4 ($[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$).
3. Обрахуйте концентрацію розчину йоду, якщо на титрування 40 см^3 , затрачено 24,68 см^3 розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що має титр 0,02475.
4. Скільки арсену було в розчині арсеніту, якщо на титрування його пішло 18,40 см^3 0,1050 М розчину йоду?
5. Розрахуйте масу еквіваленту KIO_3 при йодометричному визначенні.
6. Яка повинна бути наважка руди, що містить біля 50% заліза, щоб після розчинення її на відновлення феруму (III) до феруму (II) витрачалося не більше 25 см^3 0,1 М розчину перманганату?
7. Наважку 0,5 г гематиту, що містить 69,96% заліза, розчинили в кислотах, отриманий розчин, готували в мірній колбі на 250 см^3 . Який об'єм 0,1215 М KMnO_4 потрібно на титрування феруму (III), відновленого до феруму (II), в 100 см^3 цього розчину?
8. На титрування розчиненої наважки (0,1065 г) йоду затрачено 42,07 см^3 розчину тіосульфату натрію. Обрахуйте титр цього розчину.
9. Наважка 0,6813 г біхромату калію розчинена в 300 см^3 води. Який об'єм цього розчину слід взяти, щоб після додавання до нього надлишку йодиду калію на титрування затратилося 23,16 см^3 0,1 М розчину тіосульфату?
10. Окисно-відновний індикатор дифеніламін забарвлюється у синій колір, коли потенціал системи стає рівним 0,77 В. Якою буде помилка титрування двохвалентного заліза розчином біхромату калію, якщо використати для встановлення точки кінця титрування цей індикатор?
11. Розрахуйте окисно-відновний потенціал системи, якщо у розчині з 2 М водневих іонів концентрація солей Ti^{3+} та TiO^{2+} становить 1,0 та 0,1 моль/л відповідно. Нормальний окисно-відновний потенціал системи $E_0 = 0,1\text{В}$.

$$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$$
12. Окисно-відновний індикатор фенілантранілова кислота забарвлюється у синій колір при потенціалі 1,08 В. Скільки процентів двовалентного заліза залишиться невідтитрованим розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при застосуванні цього індикатора.
13. Розрахувати величину окисно-відновного потенціалу системи, якщо у 1,0 н розчині нітратної кислоти концентрація солей три- і одновалентного талію становить 1,0 і 0,1 моль/л відповідно. ($E_0 = 1,25\text{В}$).
14. Яку наважку сплаву, що містить 10 % марганцю треба взяти для виготовлення одного літру розчину, щоб при титруванні на кожні 20 мл цього розчину витрачалося 25 мл розчину перманганату калію з титром 0,00525?
15. Розчин феруму(II) сульфату титрують розчином перманганату калію, вимірюючи в процесі титрування окисно-відновний потенціал системи. В

певний момент титрування потенціал буде рівний 0,83 В. обчисліть процентне співвідношення іонів тривалентного та двовалентного заліза при цій величині потенціалу.

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}, \quad E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,52 \text{ В}.$$

16. Розрахувати величину окисно-відновного потенціалу системи, якщо у розчині хлоридної кислоти з рН=2 концентрації солей арсенатної та арсенітної кислот становить 0,1 та 1,0 моль/л відповідно. ($E_0 = 0,56 \text{ В}$.)

17. Розрахуйте величину окисно-відновного потенціалу системи, якщо у 3 н розчині хлоридної кислоти концентрація солей чотири- і двохвалентного олова становить 1,0 і 0,1 моль/л відповідно. ($E_0 = 0,15 \text{ В}$.)

18. Розчини тривалентного заліза титрують розчином $TiCl_3$. За умовами роботи помилка визначення заліза не повинна перевищувати 0,1 %. Обчисліть інтервал зміни потенціалу системи, коли розчин недотитрований на 0,1 % та перетитрований на 0,1 %. На основі отриманих значень виберіть найбільш придатний індикатор. Нижче приведено величини нормальних потенціалів індикаторів, з яких необхідно зробити вибір.

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}, \quad E_{Ti^{4+}/Ti^{3+}}^0 = 0,1 \text{ В}.$$

19. Із 1,7 г технічної кристалічної щавлевої кислоти виготовлено 200 мл розчину. На титрування 20 мл одержаного розчину витратили 16,2 мл 0,1 Н $KMnO_4$. Визначити процентний вміст $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в даній технічній кислоті.

20. Розчин $SnCl_2$ титрують розчином $FeCl_3$. Помилка визначення за умовами роботи не повинна перевищувати 0,1 %. Обчисліть інтервал зміни потенціалу системи, коли розчин недотитрований на 0,1 % та перетитрований на 0,1 %. Виберіть найбільш придатний індикатор для титрування. Нижче приведено величини нормальних потенціалів окисно-відновних індикаторів, з яких потрібно зробити вибір. ($E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}^0 = 0,15 \text{ В}$, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$)

21. Розрахуйте величину окисно-відновного потенціалу системи, якщо у 0,4 М розчині сульфатної кислоти концентрація іонів Cr^{2+} і Cr^{3+} становить 1,0 та 0,1 моль-екв./л $E_{Cr^{2+}/Cr^{3+}}^0 = -0,41 \text{ В}$.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. Що таке редокс-потенціал? Користуючись таблицею окисно-відновних потенціалів, визначити, в якому напрямку підуть такі реакції :

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$$

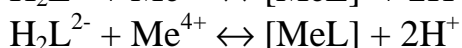
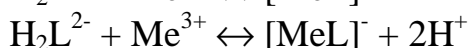
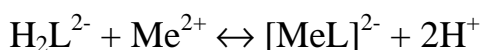
$$2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KMnO}_4 + 10\text{HI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
2. Як залежить величина редокс-потенціалу від співвідношення концентрацій окисленої і відновленої форм та від температури?
3. В яких випадках і як залежить величина потенціалу від концентрацій іонів гідрогену?
4. Як зміниться редокс-потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ якщо в розчин, що містить Fe^{2+} та Fe^{3+} , ввести в надлишку H_3PO_4 ?
5. Розрахуйте константи рівноваги реакцій:
 а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ge}^{3+}$;
 б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ge}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
6. В чому полягає сутність перманганатометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
7. В чому полягає сутність йодометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
8. В чому полягає сутність хроматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
9. В чому полягає сутність броматометрії? Напишіть рівняння основних реакцій.
10. Перерахуйте правила приготування розчину калію перманганату.
11. Що таке індуковані (спряжені) реакції? Яка спряжена реакція протікає при окисненні калієм перманганатом йону Fe^{2+} в середовищі HCl ?
12. Які способи визначення точки еквівалентності в редокс-методах Вам відомі?
13. Які групи індикаторів застосовуються в редокс-методах? Чому розчином KMnO_4 можна титрувати без індикатора?
14. Визначте масу еквіваленту KMnO_4 в кислому, нейтральному та сильно лужному середовищах. Чому перманганатометричне титрування краще проводити в кислому середовищі, ніж у лужному або нейтральному?
15. Поясніть, чому перші краплі перманганату при титруванні оксалатів знебарвлюються повільно, а далі це знебарвлення відбувається миттєво? Які фактори впливають на швидкість реакції в перманганатометрії?
16. Які стандартні та допоміжні розчини застосовуються в йодометрії? Які причини зумовлюють нестійкість розчинів йоду та тіосульфату?
17. Як готують та зберігають розчини тіосульфату та йоду?
18. В яких випадках методу йодометрії має значення зміна рН? Як діють їдкі луги та сода на розчин йоду?
19. Запишіть рівняння реакції взаємодії йоду з натрію тіосульфатом.
20. Чому при стандартизації розчину тіосульфату натрію по біхромату калію беруть у надлишку KI ? Визначте масу еквіваленту тіосульфату натрію в його реакції з йодом?

21. Які речовини використовують для встановлення концентрації йоду? Напишіть рівняння реакцій.
22. Як йодометрично визначають окисники, наприклад, бромати, хлор?
23. Як йодометрично визначають відновники – сульфід натрію, сірководень?
24. Як йодометрично визначити кислоти? Напишіть рівняння реакцій, складіть схему розрахунків результатів аналізу.
25. Які переваги та недоліки має хроматометричний метод? Як визначають точку еквівалентності при титруванні?
26. Як визначається концентрація бромату в броматометрії? Як встановлюють точку еквівалентності?

Тема 13. Комплексометричне титрування.

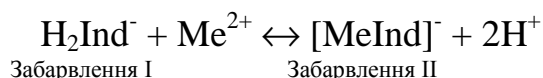
Комплексометрія – це метод аналізу, що базується на використанні реакції утворення внутрішньокмплесних (хелатних) сполук з органічними лігандами – комплексонами. Комплекси – це група амінополікарбонових кислот та їх похідних. Серед них - нітрилтриацетатна кислота (комплексон I, H_3L), етилендіамінтетраацетатна кислота (комплексон II, H_4L). В аналізі використовують динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти $Na_2H_2L \times 2H_2O$ (комплексон III, трилон Б, ЕДТА), яка, на відміну від кислоти, дуже добре розчинна у воді і має широке використання. Комплекси є полідентатними лігандами, що утворюють з багатьма катіонами (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) дуже стійкі, добре розчинні у воді, безбарвні внутрішньокмплесні хелатні сполуки.

Комплексометрія (трилонометрія) це титриметричний метод аналізу, що базується на реакціях взаємодії комплексонів з іонами лужноземельних і важких металів, що призводить до утворення розчинних у воді, безбарвних стійких внутрішньокмплесних сполук. У всіх випадках, незалежно від величини заряду катіонів, відбуваються реакції з динатрійацетатом у стехіометричному співвідношенні 1 : 1, тому фактор еквівалентності для ЕДТА і катіонів металу дорівнює одиниці. Схематично реакції комплексоутворення з катіонами, що мають різний заряд, можна подати у вигляді:



Фіксування кінцевої точки титрування

При комплексометричному титруванні використовують металохромні індикатори (металоіндикатори). Металоіндикатори – це органічні барвники (мурексид, еріохром чорний Т, цинкон тощо), що утворюють з досліджуваними іонами розчинні у воді, забарвлені комплексні сполуки, менш стійкі, ніж комплекси катіона металу з трилоном Б. При цьому комплекс катіона з індикатором і вільний індикатор мають різне забарвлення:



Кінцеву точку титрування визначають за власним забарвленням індикатора.

До реакцій комплексометричних визначень ставляться певні вимоги:

- 1) реакції комплексоутворення повинні перебігати швидко, кількісно і стехіометрично, щоб поблизу точки еквівалентності досліджувані іони металів були повністю зв'язані в комплекс. Константа нестійкості цих комплексів повинна бути малою величиною.
2. Досліджувані катіони металів повинні утворювати з метало індикатором менш стійкі комплекси, ніж їх комплекси з трилоном Б.

3) Комплексонометричне титрування необхідно проводити при індивідуально підібраному значенні рН.

Основні способи титрування

Пряме титрування:

використовується для визначення іонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ...

Якщо $\Delta \lg \beta = \Delta \lg \beta^1_{MeY} - \Delta \lg \beta^2_{MeY} > 4$, то можливе послідовне визначення декількох елементів у розчині.

Шляхи підвищення селективності комплексонометричного визначення:

регулювання рН;

маскування заважаючих компонентів шляхом комплексоутворення;

маскування заважаючих компонентів зміною їх ступеня окиснення.

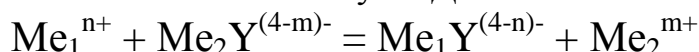
Зворотнє титрування:

Використовується тоді, коли реакція утворення комплексу металу з ЕДТА проходить повільно або нема відповідного індикатора для визначення точки кінця титрування. Базується на додаванні надлишку ЕДТА з подальшим визначенням цього надлишку шляхом титрування його розчином металу.

Так визначають, зокрема, Cr^{3+} , Co^{3+} , Pb^{2+} в присутності SO_4^{2-} , Mg^{2+} в присутності PO_4^{3-} .

Витіснявальне титрування:

базується на здатності визначуваного іону металу Me_1^{n+} витіснити іон Me_2^{m+} з його менш стійкого комплексу з ЕДТА:



Іони Me_2^{m+} , що виділяються в кількості, яка еквівалентна Me_1^{n+} , титрують розчином ЕДТА.

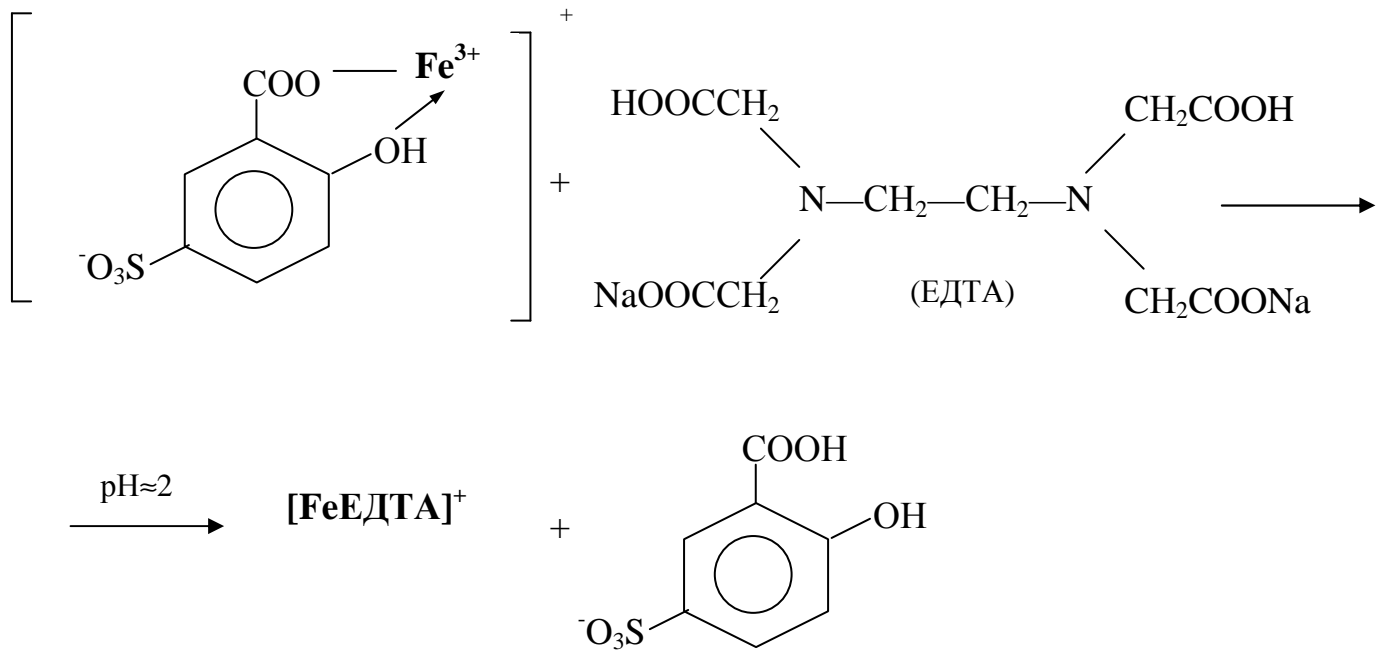
Методом витіснявального титрування, зокрема, проводять визначення іонів Ba^{2+} в ґрунтах.

Непряме титрування:

використовується для визначення елементів, що не утворюють комплексів з ЕДТА. Цим методом визначають велику кількість аніонів у природних водах і ґрунтах, зокрема, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} та ін. Їх осаджують надлишком стандартного розчину якогось металу, осад відділяють і у фільтраті визначають цей надлишок металу шляхом титрування його розчином ЕДТА.

Комплексонометричне титрування має широке використання в аналітичній практиці. Так, наприклад, арбітражним методом визначення

феруму в мінеральних водах є саме комплексонометричне визначення його з індикатором – сульфосаліциловою кислотою:



Комплексонометричним титруванням визначають також загальну твердість води, практично всі катіони лужноземельних і важких металів, у фармацевтичному аналізі – лікарські форми, що містять катіони лужноземельних і важких металів, в хіміко-токсикологічному аналізі – катіони важких металів.

ЗАДАЧІ

1. Розрахуйте наважку речовини, що містить біля 35 % кальцію, щоб при комплексонометричному визначенні кальцію витрачалося не більше 20 см^3 0,1 М розчину комплексону III.
2. Визначити твердість води, якщо до 50 мл води добавлено 25 см^3 0,05 М розчину комплексону III, надлишок якого відтитровано $20,5 \text{ см}^3$ 0,05 М розчину сульфату магнію?
3. Чи буде випадати осад броміду срібла, якщо до 100 мл 0,1 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ввести 0,1 М броміду натрію? (Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$; для AgBr $\text{ДР}=5,3 \cdot 10^{-13}$).
4. Чи буде утворюватись осад йодиду срібла, якщо до 100 мл 0,2 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ долили 100 мл 0,02 М розчину йодиду калію? (Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$; для AgI $\text{ДР}=8,3 \cdot 10^{-17}$).
5. Чи буде випадати осад сульфід срібла, якщо наситити сірководнем 0,01 М розчин $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? (Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ дорівнює $1,0 \cdot 10^{-21}$; для Ag_2S $\text{ДР}=6,3 \cdot 10^{-5}$). Концентрація H_2S в насиченому розчині 0,1 М і для H_2S $K_1=8,9 \cdot 10^{-8}$ і $K_2=1,3 \cdot 10^{-13}$).
6. Чи буде утворюватись осад хромату срібла при змішуванні 10 мл 0,1 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ з 10 мл 0,1 М розчину K_2CrO_4 ? (Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$; Ag_2CrO_4 $\text{ДР}=1 \cdot 10^{-12}$).
7. Чи буде осаджуватись гідрооксид кадмію, якщо до 10 мл 0,1 М розчину $\text{K}_2[\text{CdJ}_4]$ долили 10 мл 0,1 М розчину KOH ? (Константа нестійкості іона $[\text{CdJ}_4]^{2-}$ дорівнює $7,94 \cdot 10^{-7}$; для $\text{Cd}(\text{OH})_2$ $\text{ДР}=7,2 \cdot 10^{-14}$).
8. Чи буде осаджуватись йодид срібла при змішуванні 10 мл 0,02 М розчину $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ з 10 мл 0,02 М розчину KJ ? (Константа нестійкості іона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ дорівнює $1 \cdot 10^{-13}$; для AgI $\text{ДР}=8,3 \cdot 10^{-17}$).
9. Чи утвориться осад сульфід купруму при насиченні сірководнем 0,1 М розчину $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$? (Константа нестійкості іона $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ дорівнює $5,13 \cdot 10^{-31}$; концентрація H_2S в насиченому розчині 0,1 М; для H_2S $K_1=8,9 \cdot 10^{-8}$ і $K_2=1,3 \cdot 10^{-13}$).
10. Чи утвориться осад карбонату нікелю, якщо до 10 мл 0,2 М розчину $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{OH}$ долити 10 мл 0,02 М розчину карбонату натрію? (Константа нестійкості $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ дорівнює $9,77 \cdot 10^{-9}$; для NiCO_3 $\text{ДР}=6,6 \cdot 10^{-9}$).
11. Чи утвориться осад карбонату кадмію, якщо до 10 мл 0,02 М $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ долити 10 мл 0,02 М розчину карбонату калію? (Константа нестійкості $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ дорівнює $2,75 \cdot 10^{-7}$; для CdCO_3 $\text{ДР}=5,2 \cdot 10^{-12}$).
12. Чи утвориться осад карбонату срібла ($\text{ДР}=8,2 \cdot 10^{-12}$), якщо до 10 мл 0,1 М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ долити 10 мл 0,1 М розчину карбонату натрію? (Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$).
13. До 10 мл 0,1 М розчину $\text{K}_2[\text{CdJ}_4]$ долили 10 мл 0,1 М розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Чи утвориться осад PbJ_2 ? ($\text{ДР}=1,1 \cdot 10^{-9}$. Константа нестійкості іона $[\text{CdJ}_4]^{2-}$ дорівнює $7,94 \cdot 10^{-7}$).
14. Скільки мл 2 М розчину аміаку потрібно витратити для розчинення 1 г хромату срібла. (Для хромату срібла $\text{ДР}=1,1 \cdot 10^{-12}$. Константа нестійкості $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$).

15. Скільки броміду срібла може розчинитись в 10 мл 2 М розчину аміаку? ($DP=5,3 \cdot 10^{-13}$. Константа нестійкості $[Ag(NH_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$).
16. Скільки йодиду срібла може розчинитись в 100 мл 6 М розчину аміаку? ($DP=8,3 \cdot 10^{-17}$. Константа нестійкості $[Ag(NH_3)_2]^+$ дорівнює $5,89 \cdot 10^{-8}$).
17. Скільки йодиду срібла може розчинитись в 10 мл 2 н. розчину тіосульфату натрію? ($DP=8,3 \cdot 10^{-17}$. Константа нестійкості іона $[Ag(S_2O_3)]^-$ дорівнює $1 \cdot 10^{-13}$).
18. Скільки карбонату нікелю може розчинитись в 10 мл 1 М розчину аміаку? ($DP=6,6 \cdot 10^{-9}$. Константа нестійкості $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ дорівнює $9,77 \cdot 10^{-9}$).
19. Скільки оксалату кадмію може розчинитись в 10 мл 2 М розчину аміаку? ($DP=1,6 \cdot 10^{-8}$. Константа нестійкості $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ дорівнює $2,75 \cdot 10^{-7}$).
20. Скільки оксалату кобальту може розчинитись в 10 мл 1 М розчину аміаку? ($DP=2,1 \cdot 10^{-8}$. Константа нестійкості $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ дорівнює $4,07 \cdot 10^{-5}$).
21. Обчисліть, скільки сульфїду цинку може розчинитись в 100 мл 2 М розчину ціанїду калію? ($DP=1,6 \cdot 10^{-24}$. Константа нестійкості іона $[Zn(CN)_4]^{2-}$ дорівнює $1,0 \cdot 10^{-16}$).
22. Обчисліть, скільки гідроксиду кобальту може розчинитись в 10 мл 1 М розчину аміаку? ($DP=2,0 \cdot 10^{-16}$. Константа нестійкості іона $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ дорівнює $4,07 \cdot 10^{-5}$).
23. Скільки потрібно додати води до 4 дм³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K=1,037$), щоб отримати точно 0,05 М розчин? (Відповідь: 4294 см³.)
24. До якого об'єму потрібно розвести розчин, що приготований з фіксаналу, який міститься в ампулі 0,01 еквівалентній масі нітрату аргентуму, щоб 15 см³ отриманого розчину були еквівалентними 0,008775 г хлориду натрію?
25. Знайти нормальність розчину хлориду натрію, якщо на титруванні 23,65 см³ затрачено 25,63 см³ 0,09928 М розчину нітрату аргентуму?
26. Скільки відсотків хлориду калію містить зразок, якщо наважка в 2,586 г розчинена у воді. Розчин розведений в мірній колбі до 250 см³. На титрування 20,0 см³ даного розчину витрачається 18,5 см³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K = 1,289$)?
27. 4,0 г сплаву, що містить 80 % аргентуму, розчинено в мірній колбі на 250 см³. Якої нормальності повинен бути розчин тіоціанату, щоб на титрування іонів аргентуму із 20 см³ розчину затрачалось 23,74 см³ його?

Перелік питань для самостійної роботи студентів

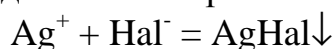
1. В чому полягає сутність комплексометрії. Які речовини можна визначити даним методом?
2. Які органічні реактиви називають “комплексонами”? Які групи в “комплексонах” визначають їх кислотні властивості та їх здатність утворювати комплекси?
3. Що таке внутрішньокмплесні сполуки? До якого класу вони належать?
4. Що таке трилон Б? Якими характерними властивостями володіють комплексні сполуки катіонів металів із трилоном Б та іншими комплексонами?
5. Як приготувати стандартний розчин трилону Б? Які індикатори застосовуються в комплексометрії?
6. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексометричному титруванні? Вкажіть найбільш часто застосовувані в комплексометрії буферні розчини.
7. На чому ґрунтується комплексометричне визначення загальної твердості води?
8. Як проводиться зворотне комплексометричне визначення алюмінію? Напишіть рівняння реакції.

Тема 14. Осаджувальне титрування.

В аналітичній практиці відомо багато реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Проте в кількісному аналізі можуть бути використані тільки ті реакції, що відповідають наступним вимогам:

- 1) реакція повинна проходити в умовах, що забезпечують утворення осаду з мінімальною розчинністю;
- 2) реакція повинна проходити швидко, кількісно, стехіометрично;
- 3) повинна бути можливість вибору індикатору для фіксації кінцевої точки титрування;
- 4) явища адсорбції та співосадження не повинні впливати на результати визначення.

Найбільше застосування в аналітичній практиці мають методи, що ґрунтуються на реакціях осадження малорозчинних солей аргентуму:



де $\text{Hal}^- = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-$ та ін..

Дані методи об'єднуються в розділ титриметричного аналізу, що має назву аргентометрія і базується на застосуванні стандартного розчину аргентум нітрату.

Способи визначення точки кінця титрування

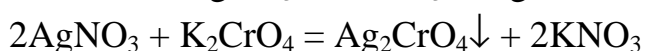
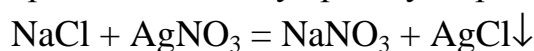
В аргентометрії використовують як безіндикаторні, так і індикаторні способи фіксування кінцевої точки титрування.

Безіндикаторні способи. Хлорид-іони визначають за способом рівного помутніння. – метод Гей-Люссака. При цьому розчин, що аналізують, титрують стандартним розчином аргентум нітрату, кінець титрування визначають шляхом відбору двох проб розчину, що титрується, у дві пробірки поблизу кінцевої точки титрування: в одну з них додають краплю стандартного розчину аргентум нітрату, в іншу – краплю стандартного розчину натрій хлориду такої ж концентрації. У недотитрованому розчині з'являється помутніння у пробірці з аргентум нітратом, у перетитрованому – в пробірці з натрій хлоридом. У кінцевій точці титрування розчин в обох пробірках має однакове помутніння.

Бромід- та йодид- іони визначають безіндикаторним способом «рівного просвітління».

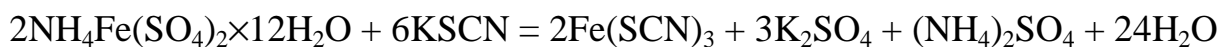
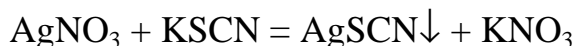
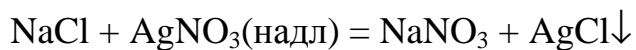
До індикаторних способів фіксування точки кінця титрування відносяться метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса. Розглянемо коротко кожен з них.

Метод аргентометричного титрування - *метод Мора* базується на титруванні проби хлориду розчином аргентум нітрату в присутності індикатора калію хромату до утворення оранжевого осаду аргентум хромату:

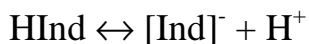


Метод Фольгарда базується на обробці проби хлориду надлишком розчину аргентум нітрату з подальшим відтитруванням цього надлишку розчином

калій роданіду в присутності індикатора ферумамонійних квасців до появи червоного забарвлення:



Метод Фаянса ґрунтується на прямому титруванні аніонів стандартним розчином аргентум нітрату в присутності адсорбційних індикаторів. Адсорбційні індикатори є слабкими органічними кислотами, що дисоціюють на іони:



Аніони цих кислот поблизу точки еквівалентності адсорбуються поверхнею осадів, що утворюються, і це призводить до зміни забарвлення осаду і дозволяє фіксувати точку кінця титрування. Як адсорбційні індикатори використовують флуоресцеїн, дихлорфлуоресцеїн, еозин тощо.

ЗАДАЧІ

1. Як визначити хлориди та йодиди мекрурометричним методом ? Чи можна проводити титрування йодидів без індикатора ? Напишіть рівняння реакції.
2. Скільки потрібно додати води до 4 дм³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K=1,037$), щоб отримати точно 0,05 М розчин?
3. До якого об'єму потрібно розвести розчин, що приготований з фіксаналу, який міститься в ампулі 0,01 еквівалентній масі нітрату аргентуму, щоб 15 см³ отриманого розчину були еквівалентними 0,008775 г хлориду натрію?
4. Знайти нормальність розчину хлориду натрію, якщо на титрування 23,65 см³ затрачено 25,63 см³ 0,09928 М розчину нітрату аргентуму?
5. Скільки відсотків хлориду калію містить зразок, якщо наважка в 2,586 г розчинена у воді. Розчин розведений в мірній колбі до 250 см³. На титрування 20,0 см³ даного розчину витрачається 18,5 см³ 0,1 М розчину нітрату аргентуму ($K = 1,289$)?
6. 4,0 г сплаву, що містить 80 % аргентуму, розчинено в мірній колбі на 250 см³. Якої нормальності повинен бути розчин тіоціанату, щоб на титрування йонів аргентуму із 20 см³ розчину затрачалось 23,74 см³ його?
7. При випаровуванні 100 мл насиченого розчину перхлорату калію утворилось 0,1050 г осаду. Обчисліть добуток розчинності перхлорату калію.
8. При випаровуванні 200 мл насиченого розчину хлориду плюмбуму утворилось 2,224 г осаду. Обчисліть добуток розчинності хлориду плюмбуму.
9. Знаючи величину добутку розчинності фосфату аргентуму, ($ДР \text{ Ag}_3\text{PO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-18}$), обчисліть його розчинність.
10. Розчинність фторосилікату калію K_2SiF_6 при 20° дорівнює 0,12 г на 100 г води. Обчисліть величину добутку розчинності цієї солі.
11. При випаровуванні 100 мл насиченого розчину «вапняної води» одержано 111,2 мг Ca(OH)_2 . Обчисліть добуток розчинності гідроксиду кальцію.
12. Користуючись величиною добутку розчинності сульфату кальцію $2,5 \cdot 10^{-5}$, обчисліть $[\text{SO}_4^{2-}]$ в «гіпсовій воді». Скільки міліграм гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна одержати, випарувавши 100 мл гіпсової води?
13. При обережному випаровуванні 100 мл насиченого розчину йодату кальцію утворилось 170 мг твердого $\text{Ca(IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обчисліть величину добутку розчинності цієї солі.
14. Користуючись величиною добутку розчинності йодиду плюмбуму ($ДР = 1,1 \cdot 10^{-9}$), обчисліть концентрацію в г/л йонів плюмбуму в насиченому розчині цієї солі.
15. При випаровуванні 100 мл насиченого розчину перхлорату калію KClO_4 утворилось 1,386 г цієї солі. Обчисліть добуток розчинності її.
16. Обчисліть добуток розчинності сульфату срібла, розчинність якого при 20° дорівнює 0,79 г на 100 г води.
17. Користуючись величиною добутку розчинності фториду барію ($ДР = 1,1 \cdot 10^{-6}$), обчисліть його розчинність в г на 100 г води.
18. Користуючись величиною добутку розчинності фториду магнію ($ДР = 6,5 \cdot 10^{-9}$), обчисліть його розчинність в г на 100 г води.

19. Розчинність гідроксиду магнію рівна $3,1 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г води. Обчисліть добуток розчинності цієї солі.
20. Розчинність гідрооксиду стронцію $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1,77 г на 100 г води. Обчисліть величину добутку розчинності цієї солі.
21. Розчинність гідрооксиду марганцю при 18° дорівнює $1,9 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г води. Обчисліть величину добутку розчинності цієї солі.
22. Користуючись величинами добутків розчинності хлориду срібла $1,7 \cdot 10^{-10}$ і хромату срібла $1,1 \cdot 10^{-12}$, обчисліть, в скільки разів концентрація іонів срібла в насиченому розчині AgCl більша або менша, ніж в насиченому розчині Ag_2CrO_4 . На підставі обчислення зробіть висновок про повноту осадження іонів срібла хлорид-іонами і хромат-іонами.
23. До розчину, що містить суміш броміду натрію і йодиду калію, при чому $C_{\text{Br}^-} = C_{\text{J}^-} = 0,1 \text{ M}$, краплинами доливають розчин нітрату срібла. Який аніон буде осаджуватись першим? Якою буде концентрація аніона, що осаджується першим, коли почнеться осадження другого аніона? ($\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $\text{ДР}_{\text{AgJ}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$).

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. Дайте характеристику методів осаджувального титрування й реакцій, що застосовуються при цьому.
2. Яким умовам повинна відповідати реакція осадження, щоб її можна було використовувати для кількісного визначення?
3. Як приготувати стандартні розчини аргентометрії?
4. На чому ґрунтуються застосування хромату калію як індикатора при титруванні хлоридів розчином нітрату аргентуму?
5. Дайте обґрунтування застосування безіндикаторного способу визначення точки еквівалентності в аргентометрії.
6. Вкажіть умови застосування методу Фаянса. Поясніть механізм дії адсорбційних індикаторів в аргентометрії. Які речовини застосовують в якості адсорбційних індикаторів?
7. Які реакції покладені в основу визначення сполук аргентуму і галогенідів методом Фольгарда?
8. На чому ґрунтується застосування ферум-амонійних квасців в якості індикатора? Які похибки при визначенні хлорид-іонів, та яким чином їм можливо запобігти?
9. Які реакції покладені в основу меркурометричного методу?
10. Які стандартні розчини та індикатори використовують в методі меркурометрії.
11. Як проводять визначення хлорид-іонів меркурометричним методом.

Тема 15. Гравіметрія.

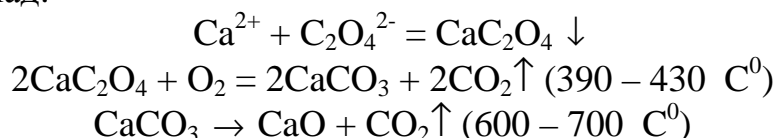
Гравіметриєю називають метод кількісного хімічного аналізу, який базується на точному визначенні маси визначуваної речовини чи її складових частин. Розрізняють методи відгонки та осадження. Першим часто визначають вміст води (води) в зразку. Особливо важливим є використання методу гравіметрії для визначення елементів, що містяться у розчинах у вигляді простих чи складних іонів. При цьому визначуваний компонент виділяється у вигляді малорозчинної сполуки (осаджена форма) і осад зважується після виділення і прокалювання чи висушування (гравіметрична форма).

Метод відрізняється високою точністю (до 0,2%) і доброю відтворюваністю. Недоліками методу є довго тривалість визначення, неселективність. *Гравіметрія* – абсолютний (безеталонний) метод. Існують два основні різновиди даного методу:

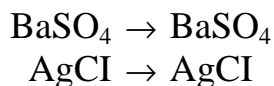
а) Методи осадження (визначення проводять по масі осаду, що утворюється при реакції речовини з реагентом).

Осад відділяють, промивають, висушують, прокалюють і зважують.

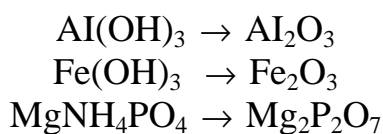
Наприклад:



Багато осадів при промиванні змінюють свій склад, тому розрізняють осаджувану і гравіметричну (вагову) форми осаду. Інколи ці форми не відрізняються (співпадають):



У інших випадках відрізняються осаджувана і вагова форми



б) Методи відгонки – найчастіше визначають вологість речовин, яку розраховують по різниці маси до і після висушування зразка до постійної маси.

$$t \sim 110 - 180^\circ \text{C}, \quad \varpi(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%$$

Етапи гравіметрії:

1. Осадження сполуки;
2. Фільтрування суміші для відділення осаду;
3. Промивання осаду для відділення домішок (промивання, дистиляція);
4. Висушування при невисокій температурі (для відділення води) або при високій температурі (для отримання гравіметричної форми).

5. Зважування.

Вимоги до осаджувальної форми:

1. Осад має бути нерозчинним ($C_{\text{ЗАЛ. В Р-НІ}} < 10^{-6}$ м), тобто залишок повинен бути меншим від точності зважування.
2. Осад має бути виділений у формі, зручній для роботи з ним
3. Осад має бути чистий (без домішок).

Вимоги до гравіметричної форми.

1. Стехіометрична сполука відомого складу
2. Стійка сполука.

Процес утворення твердої фази значно складніший, ніж це здається на перший погляд. Для утворення кристалу BaSO_4 не досить зустрічі двох іонів: $(\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$, оскільки з двох іонів не може утворитися кристалічна структура. Утворення певного кристалу можливе лише при зустрічі досить великої кількості іонів у певному співвідношенні і при певному розміщенні у просторі.

Схема утворення осаду:

- дегідратація іонів: $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + x \text{H}_2\text{O}$
- утворення первинних центрів кристалізації: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$
 $\text{BaSO}_4 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow [\text{BaSO}_4]^{2+}$
- ріст первинних центрів (холодна стадія):
 $[\text{BaSO}_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow (\text{Ba}_2(\text{SO}_4)_2 \dots) \text{n}$
 $\text{n} = 10-100$
- утворення декількох крупних кристалів і виділення кристалів.

Осади, що виділяються, можуть бути кристалічні та аморфні.

Ідеальними для роботи з ними є крупні осади правильної форми, зручні для фільтрування, промивання.

Приклади розрахунків в гравіметрії:

Вміст речовини у зразку (у %)

$$\% = \frac{a \times F}{m} \times 100\%$$

F – гравіметричний фактор

a – маса гравіметричної форми, г

m – наважка речовини, що аналізується, г

K	KClO ₄	$F = \frac{M(K)}{M(KClO_4)}$
K ₂ O	KClO ₄	$F = \frac{M(K_2O)}{M(KClO_4)}$
Fe	Fe ₂ O ₃	$F = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$F = \frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)}$
Fe ₃ O ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	$F = \frac{2M(P)}{M(Mg_2P_2O_7)}$

ЗАДАЧІ

1. Який об'єм хлориду амонію ($C = 53,6 \text{ г/дм}^3$), необхідний для осадження $0,25 \text{ г}$ аргентуму ?
2. Розрахуйте процентний вміст карбонату кальцію в доломіті, якщо в результаті аналізу з наважки в $1,0 \text{ г}$ отримано $0,3515 \text{ г}$ оксиду кальцію.
3. Для аналізу взяли наважку сплаву $10,18 \text{ г}$. Після розчинення сплаву розчин довели в мірній колбі до 250 мл . Аналіз показав, що в 50 мл вказаного розчину міститься $0,1628 \text{ г}$ пірофосфату мангану. Розрахуйте процентний вміст мангану в сплаві.
4. Аналіз хромату натрію показав, що він містить $15,21 \%$ хрому і $52,64 \%$ кристалізаційної води. Скільки хрому (в $\%$) міститься в абсолютно сухому зразку?
5. Яку масу технічного сульфату натрію з масовою часткою основного компоненту 90% треба взяти для гравіметричного аналізу, щоб маса гравіметричної форми була рівна $0,5 \text{ г}$?
6. При визначенні масової частки кремнію у породі необхідною є умова отримання осаду SiO_2 з масою після прокалювання не більше $0,2 \text{ г}$. Розрахуйте масу проби, необхідну для аналізу якщо відомо, що вміст кремнію в ній становить 30% .
7. При визначенні заліза у вигляді гідрооксиду маса прокаленого осаду повинна бути не більшою за $0,15 \text{ г}$. Розрахуйте масу солі Мора, котру необхідно взяти для аналізу.
8. При визначенні магнію у вигляді MgNH_4PO_4 маса прокаленого осаду не повинна перевищувати $0,3 \text{ г}$. Розрахуйте масу наважки проби, необхідну для аналізу, якщо вміст карбонату магнію в ній 40% .
9. Який об'єм 10% розчину BaCl_2 треба взяти для осадження сульфат іонів із 100 см^3 розчину Na_2SO_4 з концентрацією $0,05 \text{ М}$?
10. Скільки грамів 5% розчину сульфатної кислоти треба використати для повного осадження катіонів плюмбуму з наважки $0,5865 \text{ г}$ сплаву з масовою часткою свинцю 12% ?
11. Розрахуйте об'єм розчину Na_2HPO_4 з масовою часткою 4% для осадження магнію у вигляді MgNH_4PO_4 з розчину, що містить $0,5238 \text{ г}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
12. При визначенні заліза в розчині солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ отримали його гідрооксид який потім прокалили. Маса отриманого осаду виявилась рівною $0,2875 \text{ г}$. розрахуйте масу заліза та солі в вихідному розчині.
13. Для визначення силіцію в чавуні (сплав заліза з вуглецем, який може містити від $2,14$ до $6,67\%$ вуглецю) взяли наважку чавуну масою $3,0000 \text{ г}$. після певних операцій та прокалювання отримали $0,1244 \text{ SiO}_2$. Розрахуйте масову частку силіцію в досліджуваному чавуні.
14. При гравіметричному визначенні магнію його осадили у вигляді MgNH_4PO_4 . Після прокалювання його маса виявилась рівною $0,1669 \text{ г}$. Розрахуйте масу магнію.

Перелік питань для самостійної роботи студентів

1. В чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
2. Що таке насичений розчин? Сформулюйте умови утворення осаду з точки зору добутку розчинності.
3. Мотивуйте різницю в прийомах осадження кристалічних та аморфних осадів у гравіметричному аналізі?
4. Як слід проводити осадження?
5. Як слід проводити фільтрування?
6. Для чого необхідно проводити промивання осаду? Що таке декантація?
7. Як проводиться висушування осаду?
8. Чому необхідне спалювання фільтру, як це впливає на осад?
9. Що означає прокалювання зразку до постійної маси?
10. Від яких факторів залежить чутливість терез? В чому вона виражається?
11. Перерахуйте основні складові частини аналітичних терез? Для чого служить аретир?
12. З якою точністю можна зважувати на технічних та аналітичних терезах ?
13. Перерахуйте правила, які необхідно виконувати під час зважування.
14. Що називають осаджуваною формою? Перерахуйте основні вимоги, що ставляться до осаджувальної форми?
15. Що розуміють під практично повним осадженням? Які втрати допустимі при кількісному осадженні?
16. У вигляді якої сполуки вигідно проводити осаджування іонів барію?
17. Що називають ваговою формою? Яким вимогам повинна задовільняти вагова форма?
18. Яким реактивом – їдким натром або гідроксидом амонію – необхідно осаджувати гідроксиди феруму та алюмінію.
19. Чому при перебуванні кристалів у «маточному» розчині вони збільшуються?
20. Що розуміють під старінням осаду? Приведіть приклади осадження кристалічних осадів. Напишіть рівняння реакції. Охарактеризуйте розчинність цих осадів.
21. При яких умовах необхідно проводити осадження аморфних осадів ? Співставте умови осадження аморфних та кристалічних осадів. Чому осадження аморфних осадів вигідніше проводити з нерозбавлених розчинів із наступним додаванням гарячої води? Чому зберігання аморфних осадів під «маточним» розчином приводить до збільшення їх забруднення, та внаслідок якого процесу ?
22. Що називають співосадженням ? Чим воно обумовлено ? Вкажіть типи співосадження. Чим співосадження відрізняється від хімічного осадження йонів ?
23. В чому полягає сутність адсорбції? Які осад (крупно-, мілко кристалічні або аморфні) краще адсорбують розчинені речовини?

24. В чому полягає сутність оклюзії та ізоморфного співосадження? Наведіть приклади.
25. Як очистити осад від оклюдованих забрудників? За якими закономірностями йони заміщують один одного в кристалічній ґратці?
26. Чому необхідно ретельно відмивати гідроксид феруму від адсорбованих ним хлорид-іонів? Як перевіряють повноту осадження осаду?
27. Які переваги мають органічні осаджувачі перед неорганічними? Як визначити іони магнію та алюмінію за допомогою 8-оксихіноліну, а також йони Нікелю (II) за допомогою диметилгліоксиму?

Рекомендована література

1. Основы аналитической химии /под ред. Золотова Ю.А. Кн.1-2.- М.:Высш.шк., 2000.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч.1-2.-М.:Высш.шк, 1989.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа.-М.:Высш.шк., 1991.-256с.
4. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища.-К.:Либідь, 1996.
5. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Оптические методы анализа.-Воронеж: Из-во Воронежского университета, 1989.-232с.
6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.- М.:Химия, 1973.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ.-М.:Химия, 1972.
8. Бабко А.К., Пятницький І.В. Кількісний аналіз.-К.:Вища шк.,1974.
9. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т.1,2.-М.:Химия, 1976.
10. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия, т.1,2.-М.:Химия, 1990.
11. Пономарев В.Д. Практикум по аналитической химии.-М.:Высш.шк., 1983.
12. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии, т.1,2.-М.:Мир, 1979.
13. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ.-М.:Мир, 1978.
14. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии.-М.:Химия, 1977.
15. Болотов В.В. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. / В.В.Болотов, О.М. Свєчнікова, М.Ю. Голік та ін.– За редакцією проф. В.В.Болотова – Вінниця : Нова книга,2011.-424 с.
16. Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. Техноекологія та охорона навколишнього середовища: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Львів: “Новий Світ-2000”, 2004.-256с.
17. Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. Практичний курс аналітичної хімії:Навч. посіб.- Луцьк: Ред.-вид.відд. «Вежа» Волин. Держ.ун-ту ім. Лесі Українки,2004.-Ч 1.-260 с.
18. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. Методичні вказівки до лабораторного практикуму і практичних занять з теми “Комплексонометрія”. – Ужгород: Вид-во Ужгородського національного університету, 2005. – 48 с.
- 19 Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. Основы екології та охорони довкілля: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – К.: Центр учбової літератури, 2006. – 398 с.
20. Сухарева О.Ю., Базель Я.Р., Сухарев С.М. Лабораторні роботи з курсу “Аналіз природних об’єктів і продуктів харчування”. Частина 2. – Ужгород: Вид-во Ужгородського національного університету, 2006. – 50 с.

21. С.М. Сухарев, С.В. Галла-Бобик, Л.В. Трапезнікова, С.Ю. Чундак, О.Ю. Сухарева «Основи екології». Тестові завдання для складання екзаменів та заліків. – Ужгород: Вид-во УжНУ, 2007. – 52 с.
22. Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Мага І.М. Навчальний посібник з курсу «Аналітична хімія» для студентів фармацевтичних спеціальностей. Частина 2. Кількісний хімічний аналіз. – Ужгород: вид-во УжНУ «Говерла», 2013. – 87 с.

ДОДАТОК 1.
КОНСТАНТИ ІОНІЗАЦІЇ ДЕЯКИХ КИСЛОТ ТА ОСНОВ.

Кислоти

Назва		Формула	K_a	pK_a
Азотиста		HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Амінооцтова		H_2NCH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Бензойна		C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борна	K_1	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Капронова		$CH_3(CH_2)_4COOH$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89
Мурашинна		$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Оцтова		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
о-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,2)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,3)	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-Нітробензойна		$O_2NC_6H_4COOH$ (1,4)	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
8-Оксихінолін		C_9H_7OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Пероксид водню		H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пікринова		$HOOC_6H_2(NO_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Саліцилова	K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,95
	K_2		$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Селенатна	K_2	H_2SeO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Селенітна	K_1	H_2SeO_3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
	K_2		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селеноводнева	K_1	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
	K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
Назва		Формула	K_a	pK_a
Сірководнева	K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Сульфатна	K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфітна	K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сульфосаліцилова	K_2	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	2,51
	K_3		$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Трихлороцтова		CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Карбонатна	K_1	$CO_2 \cdot H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фенол		C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфатна	K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Оксалатна	K_1	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Основи

Назва	Формула	K_b	pK_b
Аміак (водний розчин)	$NH_3 \cdot H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75 5
Анілін (гідрат)	$C_6H_5NH_2 \cdot H_2O$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламін (гідрат)	$C_6H_5CH_2NH_2 \cdot H_2O$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламін (гідрат)	$CH_3(CH_2)_3NH_2 \cdot H_2O$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гексаметилендіамін (гідрат) K_1	$H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
Гексаметилентетрамін (гідрат) K_1	$(CH_2)_6N_4$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Гідразин (гідрат)	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксид барію K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гідроксид кальцію K_2	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Гідроксид літію	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Гідроксиламін (гідрат) K_1	$NH_2OH \cdot H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диетиламін (гідрат)	$(C_2H_5)_2NH \cdot H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Диметиламін (гідрат)	$(CH_3)_2NH \cdot H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифеніламін (гідрат)	$(C_6H_5)_2NH \cdot H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,2 1
Метиламін (гідрат)	$CH_3NH_2 \cdot H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34

ДОДАТОК 2.
 КОНСТАНТИ РОЗЧИННОСТІ ДЕЯКИХ ВАЖКОРОЗЧИННИХ РЕЧОВИН

Формула	pK_s^T	K_s^T
1	2	3
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10,46	$3,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10,00	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	11,95	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	49,70	$2,0 \cdot 10^{-50}$
Ag_2SO_4	4,80	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	19,89	$1,3 \cdot 10^{-20}$
AgBr	12,28	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCl	9,75	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgCN	15,84	$1,4 \cdot 10^{-16}$
AgCO_3	11,09	$1,2 \cdot 10^{-12}$
AgI	16,08	$8,3 \cdot 10^{-17}$
AgSCN	11,97	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Al(OH)_3	32,00	$11,0 \cdot 10^{-32}$
AlPO_4	18,24	$5,75 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	38,22	$6,0 \cdot 10^{-39}$
BaC_2O_4	6,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$
BaCO_3	8,40	$5,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO_4	9,93	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaSO_3	6,10	$8,0 \cdot 10^{-7}$
BaSO_4	9,97	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Bi_2S_3	97,0	$1,0 \cdot 10^{-97}$
BiPO_4	22,90	$1,3 \cdot 10^{-23}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28,70	$2,0 \cdot 10^{-29}$
CaC_2O_4	8,64	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaCO_3	8,42	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	10,40	$4,0 \cdot 10^{-11}$
CaSO_4	4,60	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Cd(OH)_2	13,66	$2,2 \cdot 10^{-14}$
CdCO_3	12,0	$1,0 \cdot 10^{-12}$
CdS	27,8	$1,6 \cdot 10^{-28}$
Co(OH)_2	14,2	$6,3 \cdot 10^{-15}$
CoS	24,70	$2,0 \cdot 10^{-25}$
Cr(OH)_3	30,20	$6,3 \cdot 10^{-31}$
CrPO_4	22,62	$2,4 \cdot 10^{-23}$
Cu(OH)_2	19,66	$2,2 \cdot 10^{-20}$
CuBr	8,28	$5,25 \cdot 10^{-9}$
CuCO_3	9,60	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CuJ	11,96	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CuS	35,20	$6,3 \cdot 10^{-36}$

1	2	3
Fe(OH) ₂	15,10	$8,0 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) ₃	37,20	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	40,52	$3,0 \cdot 10^{-41}$
FeCO ₃	10,46	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FePO ₄	21,90	$1,3 \cdot 10^{-22}$
FeS	17,30	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ (SCN) ₂	19,52	$3,0 \cdot 10^{-20}$
Hg ₂ Cl ₂	17,88	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Hg ₂ I ₂	28,35	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Hg ₂ SO ₄	6,17	$6,8 \cdot 10^{-7}$
HgS	51,80	$1,6 \cdot 10^{-52}$
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	10,66	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Mg(OH) ₂	11,15	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	13,00	$1,0 \cdot 10^{-13}$
MgC ₂ O ₄	4,07	$8,5 \cdot 10^{-5}$
MgCO ₃	4,67	$2,1 \cdot 10^{-5}$
MgNH ₄ PO ₄	12,00	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Mn(OH) ₂	12,72	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Mn(OH) ₃	36,00	$1,0 \cdot 10^{-36}$
MnCO ₃	10,74	$1,8 \cdot 10^{-11}$
MnO ₂ ·2H ₂ O	56,00	$1,0 \cdot 10^{-56}$
MnS	9,60	$2,5 \cdot 10^{-10}$
NiS	24,00	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Pb(OH) ₂	15,10	$7,9 \cdot 10^{-16}$
Pb ₃ (PO ₄) ₂	42,10	$7,9 \cdot 10^{-43}$
PbCl ₂	4,79	$1,6 \cdot 10^{-5}$
PbCrO ₄	13,75	$1,8 \cdot 10^{-14}$
PbJ ₂	8,98	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbS	26,60	$2,5 \cdot 10^{-27}$
PbSO ₄	7,80	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Sb(OH) ₃	29,70	$2,0 \cdot 10^{-30}$
Sn(OH) ₂	26,20	$6,3 \cdot 10^{-27}$
SnS	26,60	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Sr ₃ (PO ₄) ₂	31,00	$1,1 \cdot 10^{-31}$
SrCO ₃	9,96	$1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO ₄	6,49	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Zn(OH) ₂	16,92	$1,2 \cdot 10^{-17}$
Zn ₃ (PO ₄) ₂	23,80	$9,1 \cdot 10^{-33}$
ZnCO ₃	10,84	$1,45 \cdot 10^{-11}$

ДОДАТОК 3.
КОНСТАНТИ УТВОРЕННЯ (СТІЙКОСТІ) ДЕЯКИХ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	lgβ _n					
	1	2	3	4	5	6
[Ag(NH ₃) _n] ⁺	3.32	7.23	-	-	-	-
[Au(NH ₃) _n] ⁺	-	27.00	-	-	-	-
[Cd(NH ₃) _n] ²⁺	2.51	4.47	5.77	6.56	6.26	4.56
[Co(NH ₃) _n] ²⁺	1.99	3.50	4.43	5.07	5.13	4.39
[Cu(NH ₃) _n] ⁺	5.93	10.86	-	-	-	-
[Cu(NH ₃) _n] ²⁺	3.99	7.33	10.06	12.03	11.43	8.90
[Ni(NH ₃) _n] ²⁺	2.67	4.79	6.40	7.47	8.10	8.01
[AgBr _n] ¹⁻ⁿ	4.38	7.34	8.00	8.73	8.44	-
[AgJ _n] ¹⁻ⁿ	6.58	11.74	13.68	13.10	-	-
[AgCl _n] ¹⁻ⁿ	3.04	5.04	5.04	5.30	-	-
[AuCl _n] ¹⁻ⁿ	-	9.42	-	-	-	-
[CuCl _n] ¹⁻ⁿ	-	5.35	5.63	-	-	-
[TiCl _n] ¹⁻ⁿ	0.52	0.09	-0.80	-	-	-
[Ag(SCN) _n] ¹⁻ⁿ	4.75	8.23	9.45	9.67	-	-
[Fe(SCN) _n] ³⁻ⁿ	3.03	4.33	4.63	4.53	4.23	3.23
[Cd(SCN) _n] ²⁻ⁿ	1.74	2.40	2.30	2.91	-	-
[Co(SCN) _n] ²⁻ⁿ	1.72	1.60	1.80	-0.30	-	-
[Cu(SCN) _n] ²⁻ⁿ	2.30	3.65	5.19	6.52	-	-
[Cu(SCN) _n] ¹⁻ⁿ	-	-	9.90	10.05	9.59	9.27
[Hg(SCN) _n] ²⁻ⁿ	-	17.60	20.40	21.20	-	-
[Pb(SCN) _n] ²⁻ⁿ	1.09	2.52	1.90	0.85	-	-
[Zn(SCN) _n] ²⁻ⁿ	1.57	1.56	1.51	3.02	-	-
[Ag(S ₂ O ₃) _n] ¹⁻²ⁿ	8.82	13.46	14.15	-	-	-
[Cu(S ₂ O ₃) _n] ¹⁻²ⁿ	10.35	12.27	13.71	-	-	-
[AlF _n] ³⁻ⁿ	7.10	11.98	15.83	18.53	20.20	20.67
[FeF _n] ³⁻ⁿ	6.04	10.74	13.74	15.74	16.10	16.10
[Ag(CN) _n] ¹⁻ⁿ	-	19.85	20.55	19.42	-	-
[Au(CN) _n] ¹⁻ⁿ	-	38.30	-	-	-	-
[Cd(CN) _n] ²⁻ⁿ	5.18	9.60	13.92	17.11	-	-
[Cu(CN) _n] ¹⁻ⁿ	-	24.00	28.60	30.30		
[Hg(CN) _n] ²⁻ⁿ	17.00	32.75	36.31	38.97	39.83	40.62
[Ni(CN) _n] ²⁻ⁿ	-	-	22.20	31.00	30.30	-
[Zn(CN) _n] ²⁻ⁿ	-	11.07	16.05	19.62	-	-

ДОДАТОК 4.

СТАНДАРТНІ РЕДОКС ПОТЕНЦІАЛИ ДЕЯКИХ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПІВРЕАКЦІЙ

E° , В	n	Півреакція
0,0000	2	$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2 \uparrow$
+0,800	1	$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag} \downarrow$
+0,222	1	$\text{AgCl} \downarrow + e \leftrightarrow \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$
-1,67	3	$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al} \downarrow$
+0,61	6	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \leftrightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$
+1,45	6	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \leftrightarrow \text{Br}^- + 9\text{H}_2\text{O}$
+0,6994	2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ Хінон гідрохінон
-0,403	2	$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd} \downarrow$
+1,74	1	$\text{Ce}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$
+1,33	6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \leftrightarrow 2\text{r}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$
+0,159	1	$\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$
+0,345	2	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu} \downarrow$
+0,86	1	$\text{Cu}^{2+} + \text{J} + e \leftrightarrow \text{CuJ} \downarrow$
+0,771	1	$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
+1,77	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \leftrightarrow 4\text{H}_2\text{O}$
+0,850	2	$\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg} \downarrow$
+0,792	2	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg} \downarrow$
+0,2682	2	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} \downarrow + 2\text{Cl}^-$
+0,545	2	$\text{I}_3^- + 2e \leftrightarrow 3\text{I}^-$
+1,08	6	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \leftrightarrow \text{J}^- + 9\text{H}_2\text{O}$
+0,558	1	$\text{MnO}_4^- + e \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
+0,60	3	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \leftrightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$
+1,69	3	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \leftrightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$
+1,51	5	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$
>+1,8	2	$\text{NaBiO}_3 \downarrow + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \leftrightarrow \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$
-0,126	2	$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb} \downarrow$
+2,0	2	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
+0,09	2	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
-0,140	2	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn} \downarrow$
-0,764	2	$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn} \downarrow$

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

ПЕРІОДИ	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H Гідроген 1,0079 1s ¹							He Гелій 4,0026 1s ²	<div>СимволПротонне число</div> <div>O Оксиген 15,999 [He]2s²2p⁴</div> <div>Відносна атомна маса</div> <div>Назва елемента</div> <div>Електронна формула</div>	
2	Li Літій 6,941 [He]2s ¹	Be Берилій 9,0122 [He]2s ²	B Бор 10,811 [He]2s ² 2p ¹	C Карбон 12,011 [He]2s ² 2p ²	N Нітроген 14,007 [He]2s ² 2p ³	O Оксиген 15,999 [He]2s ² 2p ⁴	F Флуор 18,998 [He]2s ² 2p ⁵	Ne Неон 20,179 [He]2s ² 2p ⁶		
3	Na Натрій 22,990 [Ne]3s ¹	Mg Магній 24,305 [Ne]3s ²	Al Алюміній 26,982 [Ne]3s ² 3p ¹	Si Силіцій 28,086 [Ne]3s ² 3p ²	P Фосфор 30,974 [Ne]3s ² 3p ³	S Сульфур 32,066 [Ne]3s ² 3p ⁴	Cl Хлор 35,453 [Ne]3s ² 3p ⁵	Ar Аргон 39,948 [Ne]3s ² 3p ⁶		
4	K Калій 39,098 [Ar]4s ¹	Ca Кальцій 40,078 [Ar]4s ²	Sc Скандій 44,956 [Ar]3d ¹ 4s ²	Ti Титан 47,88 [Ar]3d ² 4s ²	V Ванадій 50,942 [Ar]3d ³ 4s ²	Cr Хром 51,996 [Ar]3d ⁵ 4s ¹	Mn Манган 54,938 [Ar]3d ⁵ 4s ²	Fe Ферум 55,847 [Ar]3d ⁶ 4s ²	Co Кобальт 58,933 [Ar]3d ⁷ 4s ²	Ni Нікель 58,69 [Ar]3d ⁸ 4s ²
	Cu Купрум 63,546 [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Zn Цинк 65,39 [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	Ga Галій 69,723 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Ge Германій 72,59 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	As Арсен 74,922 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Se Селен 78,96 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Br Бром 79,904 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Kr Криптон 83,80 [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶		
5	Rb Рубідій 85,468 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Sr Стронцій 87,62 [Kr]5s ²	Y Ітрій 88,906 [Kr]4d ¹ 5s ²	Zr Цирконій 91,224 [Kr]4d ² 5s ²	Nb Ніобій 92,906 [Kr]4d ⁴ 5s ¹	Mo Молібден 95,94 [Kr]4d ⁵ 5s ¹	Tc Технецій (99) [Kr]4d ⁵ 5s ²	Ru Рутеній 101,07 [Kr]4d ⁶ 5s ¹	Rh Родій 102,91 [Kr]4d ⁸ 5s ¹	Pd Паладій 106,42 [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰
	Ag Аргентум 107,87 [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Cd Кадмій 112,41 [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	In Індій 114,82 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Sn Станум 118,71 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sb Стибій 121,75 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Te Телур 127,60 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	I Йод 126,90 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Xe Ксенон 131,29 [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶		
6	Cs Цезій 132,91 [Xe]6s ¹	Ba Барій 137,33 [Xe]6s ²	*La Лантан 138,91 [Xe]5d ¹ 6s ²	Hf Гафній 178,49 [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	Ta Тантал 180,95 [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	W Вольфрам 183,85 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	Re Реній 186,21 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Os Осмій 190,2 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	Ir Іридій 192,22 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	Pt Платина 195,08 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
	Au Аурум 196,97 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg Меркурій 200,59 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	Tl Талій 204,38 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	Pb Плюмбум 207,2 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Bi Бісмут 208,98 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Po Полоній 209 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	At Астат (210) [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	Rn Радон 222 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶		
7	Fr Францій (223) [Rn]7s ¹	Ra Радій 226,03 [Rn]7s ²	**Ac Актиній (227) [Rn]6d ¹ 7s ²	Rf Резерфордій (261) [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	Db Дубній (262) [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	Sg Сиборгій (263) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	Bh Борій (262) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	Hs Гасій (265) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	Mt Майтнерій (266) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	Uun Унунній (267) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²
Вищі оксиди	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄		
Легкі сполуки з Гідрогеном				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR			

* Лантаноїди

58 Ce Церій 140,12 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr Протактиній 140,91 [Xe]4f ² 5d ¹ 6s ²	60 Nd Неодим 144,24 [Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	61 Pm Прометій (147) [Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	62 Sm Самарій 150,36 [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	63 Eu Європій 151,96 [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	64 Gd Гадоліній 157,25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb Тербій 158,93 [Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	66 Dy Диспрозій 162,50 [Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	67 Ho Гольмій 164,93 [Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	68 Er Ербій 167,26 [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	69 Tm Тулій 168,93 [Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	70 Yb Ітербій 173,04 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	71 Lu Лютецій 174,97 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
--	--	---	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---

** Актиноїди

90 Th Торій 232,04 [Rn]5f ⁰ 6d ² 7s ²	91 Pa Протактиній (231) [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U Уран 238,03 [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np Нептуній (237) [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu Плутоній (244) [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	95 Am Америцій (243) [Rn]5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	96 Cm Кюрій (247) [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk Берклій (247) [Rn]5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	98 Cf Каліфорній (251) [Rn]5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	99 Es Ейнштейній (252) [Rn]5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	100 Fm Фермій (257) [Rn]5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	101 Md Менделєєв (258) [Rn]5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	102 No Нобелій (259) [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	103 Lr Лоуренцій (260) [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
--	---	--	--	--	--	---	---	---	---	--	---	---	---

s-елементи p-елементи d-елементи f-елементи

[illegible]

ДЛЯ НОТАТОК

[illegible]

ДЛЯ НОТАТОК

This image shows a full page of blank white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, providing a template for writing or drawing. There are no margins, text, or other markings present.

ДЛЯ НОТАТОК

[illegible]

