

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

Факультет інженерії

О. Захарова

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник

Київ 2023

УДК 543(075.8)

3-38

Рекомендовано до друку

вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля
(протокол № 5 від 28.12.2023 року)

Рецензенти:

Скиба Ю. – доктор педагогічних наук, доцент, заступник директора з наукової роботи Інституту вищої освіти НАПН України;

Кудрявцев С. – кандидат технічних наук, доцент, декан факультету інженерії Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Захарова О.

3-38 Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу : навч. посіб. / О. Захарова ; Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, Ф-т інженерії. – Київ : [Вид-во Східноукр. нац. ун-ту ім. В. Даля], 2023. – 175 с.

ISBN 978-617-11-0239-2

Навчальна дисципліна «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» належить до переліку дисциплін з циклу професійної підготовки студентів за освітньої-професійною програмою «Хімічні технології та інженерія» і спрямована на вивчення теоретичних основ аналітичної хімії та оволодіння сучасними інструментальними методами аналізу, передбачає формування умінь застосування одержаних знань для вивчення спеціальних дисциплін та у професійній діяльності.

Навчальний посібник з дисципліни «Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу» охоплює два розділи: теоретичні основи аналітичної хімії та кількісний хімічний аналіз і є практичним керівництвом для набуття навичок розв'язання задач з дисципліни. Посібник охоплює 14 тем, кожна тема містить стислі теоретичні відомості, приклади розв'язання задач, практичні завдання (індивідуальні розрахункові завдання), а також питання для самоконтролю та тести. До структури посібника також входять додаткові теоретичні відомості, необхідні довідкові дані та посилання на інтернет ресурси, що дозволяє здобувачу освіти сформувати практичні навички та уявлення про роботу в хімічній лабораторії.

Посібник призначено для здобувачів вищої освіти ОП «Хімічні технології та інженерія» (рівень бакалавр).

УДК 543(075.8)

Посібник підготовлено у рамках виконання Проекту «Відродження переміщених університетів: посилення конкурентоспроможності, підтримка громад» / «Reinventing displaced universities: enhancing competitiveness, serving communities» (REDU) (2020-2024 роки)

Публікація підготовлена за фінансової підтримки Європейського Союзу. Її зміст є виключною відповідальністю Захарової О. І., Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля і не обов'язково відображає позицію Європейського Союзу.

This publication was produced with the financial support of the European Union. Its contents are the sole responsibility of Zakharova Olha, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University and do not necessarily reflect the views of the European Union.

ISBN 978-617-11-0239-2

© Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля, 2023
© Захарова О., 2023

ЗМІСТ

Частина 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	5
Тема 1.1. Вступ. Розчини	5
Тема 1.2. Сильні та слабкі електроліти. Іонні реакції	17
Тема 1.3. Протолітичні рівноваги в розчинах кислот та основ	26
Тема 1.4. Протолітичні рівноваги в розчинах солей	33
Тема 1.5. Протолітичні рівноваги в буферних розчинах	43
Тема 1.6. Рівноваги в розчинах комплексних сполук	50
Тема 1.7. Рівноваги в гетерогенних системах	59
Тема 1.8. Рівноваги в окисно-відновних реакціях	66
Частина 2. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ	75
Тема 2.1. Гравіметричний аналіз	75
Тема 2.2. Титриметричний аналіз. Загальні відомості	82
Тема 2.3. Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)	90
Тема 2.4. Комплексиметричне титрування	100
Тема 2.5. Осаджувальне титрування	108
Тема 2.6. Окисно-відновне титрування (оксидиметрія)	117
ДЖЕРЕЛА	130
ДОДАТКИ	131
Додаток А. ДОДАТКОВІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	131
Додаток А1. Еквівалент речовини	131
Додаток А2. Хімічна рівновага	132
Додаток А3. Сольовий ефект	133
Додаток А4. Умови утворення та розчинення осадів. Перехід одних осадів в інші	134
Додаток А5. Правила визначення ступенів окиснення елементів у сполуках	136
Додаток А6. Вихідні речовини методу нейтралізації	137
Додаток А7. Титрування одноосновних кислот (розрахунок кривих титрування, вибір індикатору) ...	137
Додаток А8. Титрування однокислотних основ (розрахунок кривих титрування, вибір індикатору) ...	143
Додаток А9. Титрування багатоосновних кислот (основ)	147
Додаток А10. Титрування розчинів солей	149
Додаток А11. Умови деяких комплексонометричних визначень	150
Додаток Б. ДОВІДКОВІ ДАНІ	151
Додаток Б1. Густина водних розчинів кислот та основ	151
Додаток Б2. Константи дисоціації важливіших кислот	159
Додаток Б3. Константи дисоціації важливіших основ	163

Додаток Б4. Константи дисоціації деяких малорозчинних основ	164
Додаток Б5. Константи стійкості комплексів деяких біометалів.....	164
Додаток Б6. Термодинамічні константи розчинності	165
Додаток Б7. Стандартні електродні потенціали (φ°) при 25°C.....	168
Додаток Б8. Основні кислотно-основні індикатори	173
Додаток Б9. Відповіді на тестові питання	174

Частина 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Тема 1.1. Вступ. Розчини



Поняття та його визначення

Розчин - це гомогенна система, що складається з двох або більшої кількості компонентів та продуктів їх взаємодії.

Концентрація розчиненої речовини - це відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину.

Частка речовини – це відношення маси (об'єму) речовини до загальної маси (об'єму) суміші.



Основні теоретичні положення

Розчини мають велике значення в житті та практичній діяльності людини.

Розчини бувають газуватими, рідкими і твердими. Найбільше практичне значення для аналітичних досліджень мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій якісного та кількісного аналізу.

Склад розчину кількісно виражають двома способами: концентрацією і часткою розчиненої речовини. Концентрацією розчиненої речовини називають відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину. Її виражають у молях на кубічний дециметр (моль/дм³) або в грамах на кубічний дециметр (г/дм³). Концентрація – це відношення неоднотипних фізико-хімічних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, маси розчиненої речовини до маси розчину, називають часткою. Як приготувати розчини різної концентрації з твердих, рідких речовин, навички розведення розчинів та інші практичні знання з даної теми можна знайти на ресурсі [source of skills](https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos)¹.

Масова частка розчиненої речовини $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$ до маси розчину m_{p-ny} :

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ny}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (% - сота частка одиниці).

Якщо масова частка натрію хлориду в розчині дорівнює 20%, це означає, що розчин масою 100 г містить 20 г натрію хлориду.

Маса розчину m_{p-ny} складається з маси розчинника та розчиненої речовини:

$$m_{p-ny} = m_{\text{розчинника}} + m(X).$$

Масу розчину можна розрахувати, якщо відомі об'єм V та густина ρ розчину:

$$m_{p-ny} = V \cdot \rho.$$

Густину ρ розчину можна виміряти за допомогою ареометра, для розчину відомої концентрації густину можна знайти у довіднику (див. [Додаток Б1](#)).

¹ Source of skills. URL: <https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos>

Практику приготування розчину із заданою масовою часткою розчиненої речовини можна подивитися в Електронних книгах «Ранок»².

Молярна концентрація розчиненої речовини $c(X)$ - молярність – це кількість розчиненої речовини, що міститься в 1 дм³ (1 л) розчину. Молярна концентрація розчиненої речовини обчислюється як відношення кількості розчиненої речовини $\nu(X)$ до об'єму V розчину (розмірність – моль/дм³, або моль/л):

$$c(X) = c_m = \frac{\nu(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \quad (2)$$

де:

$\nu(X)$ – кількість речовини (моль);

V – об'єм розчину (дм³ або л);

$m(X)$ – маса розчиненої речовини (г);

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини (г/моль).

Практику приготування розчину заданої молярної концентрації наочно показано у відео Solution Preparation³.

Назви розчинів з різною молярною концентрацією розчиненої речовини:

$c = 1$ моль/дм³, або 1 М – одномолярний розчин;

$c = 0,1$ моль/дм³, або 0,1 М - децимолярний розчин;

$c = 0,01$ моль/дм³, або 0,01 М - сантимольярний розчин;

$c = 0,001$ моль/дм³, або 0,001 М - мілімолярний розчин.

Для перерахунку масової частки в молярну концентрацію можна скористатися рівнянням:

$$c_m = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(X)}. \quad (3)$$

Молярна концентрація речовини еквівалента в розчині (c_n) – нормальність - є відношенням кількості речовини еквівалента в розчині $\nu_{\text{екв}}(X)$ до об'єму цього розчину (розмірність моль/дм³, або моль/л):

$$c_n(X) = \frac{\nu_{\text{екв}}(X)}{V} = \frac{m(X)}{M_E(X) \cdot V}, \quad (4)$$

де:

$\nu_{\text{екв}}(X)$ – кількість речовини еквівалента (моль);

V – об'єм розчину (дм³ або л);

$m(X)$ – маса розчиненої речовини (г);

$M_E(X)$ – молярна маса еквівалента розчиненої речовини (г/моль).

Приготування розчину заданої нормальної концентрації можна подивитися у відео⁴.

Зв'язок нормальності з масовою часткою:

$$c_n = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M_E(X)}. \quad (5)$$

² Лабораторний дослід №4 "Виготовлення водних розчинів" Електронні книги «Ранок».

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=u3a8n-3aF8Q>

³ Solution Preparation. Carolina Biological. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=A2Yylo8vSCA&t=188s>

⁴ 0.1 M sodium thiosulphate. Source of skills. URL: <https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos>

Якщо розчин містить 1 моль речовини еквівалента в 1 л, то його називають нормальним. Замість позначення одиниці вимірювання моль/дм³, або моль/л, можна використовувати скорочення «н» або «N». При використанні цих скорочень, необхідно вказувати $f_{\text{екв}}$. Наприклад, 0,1 N KIO₃ ($f_{\text{екв}}=1/6$) або 0,1 N (1/6 KIO₃).

Переваги використання розчинів з нормальною концентрацією полягають у тому, що розчини з однаковими нормальними концентраціями реагують в однакових об'ємах.

Якщо нормальні концентрації відрізняються, то вірне рівняння:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (6)$$

Рівнянням (6) доцільно користуватися при проведенні розрахунків, якщо необхідно приготувати розчин з меншою концентрацією з концентрованого розчину. Практика розведення розчинів наочно показана у відео How to Dilute a Solution⁵ та у відео на ресурсі Source of skills⁶.

При проведенні розрахунків, які пов'язані з нормальністю, доцільно згадати поняття еквівалент та правила розрахунку еквівалентів складних речовин (див. [Додаток А1](#)).

Титр розчину T(X) - це виражена у грамах маса розчиненої речовини, що міститься в 1 см³ (1 мл) розчину. Титр розчину T(X) обчислюють як відношення маси розчиненої речовини m(X) до об'єму розчину (розмірність г/см³, або г/мл):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V} = \frac{c_H(X) \cdot M_E(X)}{1000} \quad (7)$$

Титр титранту за визначуваною речовиною (або умовний титр) T(T/X) – виражена в грамах маса речовини X, що визначається 1 мл титранту T з теоретичною молярною концентрацією речовини еквівалента (розмірність г/см³, або г/мл):

$$T(T/X) = \frac{m(X)}{V(T)} = \frac{c_H(T) \cdot M_E(X)}{1000} \quad (8)$$

У практиці роботи дослідницьких та промислових лабораторій часто виникає потреба в приготуванні розчинів заданої концентрації. Для цього спочатку слід виконати необхідні обчислення, а потім приступити до приготування розчину. Розчини, кількісний склад яких виражають за допомогою масової частки розчиненої речовини, відносять до приблизних розчинів. Це означає, що готуючи такі розчини, речовину зважують на технічних терезах з точністю до 0,02 г, а рідини відмірюють циліндром, мензуркою.

Додаткову інформацію про кількісний склад речовини (концентрацію розчинів) можна знайти у навчальному посібнику [1, с. 12-19], про посуд та реактиви, а також правила безпеки при роботі в хімічній лабораторії у навчальному посібнику [2, с. 10-21].

Обчислення, пов'язані з приготуванням розчинів різного складу, розглянемо на конкретних прикладах.



Приклади

Приклад 1.

Яку масу калій фосфату і який об'єм води потрібно взяти для приготування розчину масою 250 г з масовою часткою K₃PO₄ 8%?

⁵ How to Dilute a Solution. *Carolina Biological*.

URL: https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=MG86IFZi_XM&t=140s

⁶ Dilution of 1 Normal Solution. *Source of skills*. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=6S6pVVp-798>

Розв'язок.

З формули (1) визначаємо масу речовини:

$$m(X) = m_{p-ny} \cdot \omega(X) .$$

Отже, маса солі, яка потрібна для приготування розчину, складає

$$m(K_3PO_4) = 250 \cdot 0,08 = 20 \text{ (г)}.$$

Маса розчину складається з маси речовини та маси розчинника (води). Знаходимо масу води, необхідну для приготування розчину:

$$m(H_2O) = m_{p-ny} - m(K_3PO_4) = 250 - 20 = 230 \text{ (г)}.$$

Прийнявши густину води такою, що дорівнює 1 г/см^3 (в одиницях СІ її виражають у кг/м^3 , а в позасистемних одиницях – г/см^3 , або г/мл), визначаємо об'єм води:

$$V(H_2O) = \frac{m_{p-ny}}{\rho_{p-ny}} = \frac{230}{1} = 230 \text{ см}^3.$$

Приклад 2.

Яку масу кристалогідрату $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ і який об'єм води потрібно взяти для приготування розчину кальцій хлориду масою 500 г з масовою часткою $CaCl_2$ 5%?

Розв'язок.

Спочатку з формули (1) визначаємо масу безводного кальцій хлориду $CaCl_2$, що міститься в 500 г розчину з масовою часткою 5%:

$$m(CaCl_2) = 500 \cdot 0,05 = 25 \text{ (г)}.$$

Далі проводимо перерахунок на кристалогідрат, враховуючи, що $M(CaCl_2) = 111 \text{ г/моль}$, а $M(CaCl_2 \cdot 6H_2O) = 219 \text{ г/моль}$.

$$111 \text{ г } CaCl_2 - 219 \text{ г } CaCl_2 \cdot 6H_2O,$$

$$25 \text{ г } CaCl_2 - x \text{ г } CaCl_2 \cdot 6H_2O,$$

звідки

$$x = \frac{219 \cdot 25}{111} = 49,32 \text{ г}.$$

Отже, для приготування 500 г розчину з масовою часткою безводної солі 5% потрібно взяти 49,3 г кристалогідрату $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Визначаємо масу води:

$$m(H_2O) = m_{p-ny} - m(CaCl_2 \cdot 6H_2O) = 500 - 49,32 = 450,68 \text{ г}.$$

Об'єм води складає $450,68 \text{ см}^3$, оскільки густина води ρ дорівнює 1 г/см^3 .

Приклад 3.

Визначити об'єм концентрованої нітратної кислоти HNO_3 ($\omega(\text{HNO}_3)=65\%$) і води, необхідні для приготування розчину масою 500 г з масовою часткою HNO_3 15%.

Розв'язок.

Визначаємо масу HNO_3 , яка має міститись у 500 г розчину з масовою часткою кислоти 0,15 з формули (1):

$$m(\text{HNO}_3) = 500 \cdot 0,15 = 75 \text{ (г)}.$$

Така сама маса HNO_3 має міститись і в розчині m_1 з масовою часткою 0,65. Тому

$$m_1 = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega_1(\text{HNO}_3)} = \frac{75}{0,65} = 115,38 \text{ г}.$$

Густину 65%-вого розчину HNO_3 - 1,39 г/см³ - знаходимо за довідковими даними (див. [Додаток Б1](#)) або на ресурсі Techemy. Chemistry for you⁷.

Визначимо об'єм концентрованої кислоти :

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho} = \frac{115,38}{1,39} = 83,00 \text{ см}^3,$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 - 115,38 = 384,62 \text{ г, що становить } 384,62 \text{ см}^3.$$

Приклад 4.

У лабораторії є розчин з масовою часткою натрій гідроксиду $\omega_1=30\%$, густина якого $\rho_1=1,33 \text{ г/см}^3$. Який об'єм цього розчину потрібно взяти для приготування 250 см³ розчину з масовою часткою NaOH $\omega_2=14\%$ і густиною $\rho_2=1,15 \text{ г/см}^3$?

Розв'язок.

Масу розчину натрій гідроксиду, який потрібно приготувати, знаходимо за формулою:

$$m_{\text{р-ну}} = V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_{\text{р-ну}},$$

$$m_{\text{р-ну}}(\text{NaOH}) = 250 \cdot 1,15 = 287,5 \text{ г}.$$

Визначаємо масу розчиненої речовини в цьому розчині:

$$m(\text{NaOH}) = 287,5 \cdot 0,14 = 40,25 \text{ (г)}.$$

Така сама маса натрій гідроксиду має міститись у вихідному розчині масою m_1 з масовою часткою лугу 0,3 (30%):

$$m_1 = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega_1(\text{NaOH})} = \frac{40,25}{0,3} = 134,17 \text{ г}.$$

Обчислимо об'єм розчину натрій гідроксиду з масовою часткою 0,3:

⁷ Techemy. Chemistry for you. URL: <https://techemy.com/довідник/довідкові-таблиці/щільність-водних-розчинів/>

$$V_{1p-ny} = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{134,17}{1,33} = 100,88 \text{ см}^3.$$

Отже, потрібно виміряти мензуркою $100,88 \text{ см}^3$ розчину натрій гідроксиду ($\omega_1=0,3$), перелити його в мірну колбу місткістю 250 см^3 , довести об'єм розчину дистильованою водою до мітки на колбі й перемішати.

Можна також визначити об'єм води, який становитиме

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_{p-ny} - V_{1p-ny} = 250 - 100,88 = 149,12 \text{ (см}^3\text{)}.$$

Потім треба виміряти мензуркою цей об'єм води і змішати його в колбі з натрій гідроксидом об'ємом $100,88 \text{ см}^3$.

Приклад 5.

До розчину масою 250 г з масовою часткою розчиненої речовини 10% долили 150 г води. Яка масова частка розчиненої речовини в отриманому розчині?

Розв'язок.

Обчислюємо вміст речовини у вихідному розчині:

$$m_{\text{реч}} = 250 \cdot 0,1 = 25 \text{ г.}$$

Визначаємо загальну масу розчину m_1 після додавання води:

$$m_1 = m_{p-ny} + m(\text{H}_2\text{O}) = 250 + 150 = 400 \text{ г.}$$

Оскільки до розчину добавляють тільки воду, то маса розчиненої речовини в отриманому розчині буде такою самою, як і у вихідному, отже:

$$\omega_1 = \frac{m_{\text{реч}}}{m_1} = \frac{25}{400} = 0,0625, \text{ або } 6,25\%.$$

Приклад 6.

Дано два розчини з масовою часткою натрій хлориду 10% і 20% . Яку масу кожного розчину потрібно взяти для одержання розчину масою 300 г з масовою часткою солі 12% ?

Розв'язок.

Задачі такого типу розв'язують за правилом змішування, суть якого полягає ось у чому.

Записуємо масові частки вихідних розчинів одну під одною, а правіше, по діагоналі – масову частку речовини в розчині, який потрібно приготувати:

$$\begin{array}{ccc} 20 & & \\ & 12 & \\ 10 & & \end{array}$$

Віднімаємо числа, як показано на схемі (завжди від більшого менше!), і записуємо результат:

$$\begin{array}{ccc} 20 & \searrow & 2 \\ & 12 & \nearrow & 1 \\ 10 & \nearrow & 8 & \text{або} & 4 \end{array}$$

Числа 2 і 8 (після скорочення 1 і 4) показують співвідношення, в якому потрібно взяти вихідні розчини. Розчину з масовою часткою 20% потрібно одну частину за масою, а з масовою часткою 10% – 4 частини, тобто їх треба змішати у співвідношенні 1 : 4.

Розчин, який треба приготувати має складатись з 5 частин, причому на одну частину припадає $300 : 5 = 60$ (г). Отже, розчину з масовою часткою 20% потрібно 60 г, а другого – 240 г ($60 \cdot 4 = 240$).

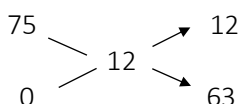
Зазначимо, що при використанні правила змішування в деяких задачах воду можна розглядати як розчин з масовою часткою розчиненої речовини, що дорівнює нулю.

Приклад 7.

Визначити об'єм розчину фосфатної кислоти з масовою часткою H_3PO_4 75%, яку потрібно долити до 1,5 дм³ води, щоб приготувати розчин з масовою часткою кислоти 12%.

Розв'язок.

Записуємо масові частки кислоти, як показано на схемі в попередньому прикладі, враховуючи, що вміст кислоти в чистій воді дорівнює нулю:



Отже, $\frac{m(75\%)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{12}{63},$

звідки, $m(75\%) = \frac{1500 \cdot 12}{63} = 285,7 \text{ г.}$

Для перерахунку маси розчину в об'єм знайдемо у довіднику (див. [Додаток Б1](#)) його густину ($\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,58 \text{ г/см}^3$):

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m}{\rho} = \frac{285,7}{1,58} = 180,82 \text{ см}^3.$$

Приклад 8.

Який об'єм розчину з масовою часткою сульфатної кислоти 9,3% (густина 1,05 г/см³) потрібен для приготування 0,35 М розчину H_2SO_4 об'ємом 400 см³?

Розв'язок.

Визначаємо кількість речовини H_2SO_4 , необхідної для приготування розчину з формули (4) :

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_M \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,35 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,4 \text{ дм}^3 = 0,14 \text{ моль.}$$

Знаходимо масу розчиненої речовини:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = v \cdot M(X) = 0,14 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 13,72 \text{ г.}$$

Визначаємо масу розчину з масовою часткою кислоти 9,3%, в якому міститься 13,72 г кислоти:

$$m_{\text{р-ну}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{13,72}{0,093} = 147,53 \text{ г,}$$

або за пропорцією

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г р-ну} & - & 9,3 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\ x \text{ г р-ну} & - & 13,72 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\ x = 147,53 \text{ г.} \end{array}$$

Визначаємо об'єм розчину:

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho_{\text{р-ну}}} = \frac{147,53}{1,06} = 139,18 \text{ см}^3$$

Приклад 9.

Який об'єм концентрованої хлоридної кислоти ($\rho = 1,198 \text{ г/см}^3$) потрібен для приготування розчину об'ємом 2 дм^3 з молярною концентрацією еквівалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

Розв'язок.

Визначаємо масу хлоридної кислоти, використовуючи формулу (2):

$$m(X) = c_H(X) \cdot V_{\text{р-ну}} \cdot M_E(X),$$

звідки

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 2 \cdot 36,5 = 7,3 \text{ (г)}.$$

За зазначеною в умовах задачі густиною у [Додатку Б1](#) знаходимо масову частку вихідного розчину (це розчин з масовою часткою HCl 40%) і обчислюємо масу цього розчину:

$$m_{\text{р-ну}} = \frac{m(X)}{\omega(X)} = \frac{7,3}{0,4} = 18,25 \text{ г.}$$

Обчислюємо об'єм вихідного розчину кислоти, який треба взяти для приготування заданого розчину:

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho_{\text{р-ну}}} = \frac{18,25}{1,148} = 15,90 \text{ см}^3.$$

Приклад 10.

Визначити молярність і молярну концентрацію еквівалента розчину, в якому масова частка сульфатної кислоти становить 12% ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$).

Розв'язок.

Знаходимо молярність і молярну масу еквівалента кислоти, використовуючи формули (2) та (4):

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}, M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 : 2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12 \cdot 1,08 \cdot 10}{98} = 1,32 \text{ (моль/дм}^3\text{)};$$

$$c_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12 \cdot 1,08 \cdot 10}{49} = 2,64 \text{ (моль/дм}^3\text{)}.$$

Приклад 11.

Розрахунки та приготування 0,1 М розчину солі Мора можна подивитися у відео⁸.

Приклад 12.

Розрахунки та приготування 0,1 М розчину сульфатної кислоти з 97% розчину можна подивитися у відео⁹.

Більше прикладів розрахунків, пов'язаних з приготуванням розчинів на ресурсі [source of skills](https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos)¹⁰.



Питання для самоконтролю

1. Що таке розчини і як їх класифікують?
2. Які сполуки називають сольватами та гідратами? Як вони утворюються?
3. Які речовини називають кристалогідратами? Наведіть конкретні приклади.
4. Якими способами виражають склад розчинів?
5. Що таке масова частка розчиненої речовини? Як її виражають?
6. Як обчислюють молярну масу еквівалентів кислоти, основи, солі? Обчислити молярну масу еквівалентів речовин: H_3AsO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 .
7. Обчислити еквівалентну масу H_3PO_4 в її реакції з KOH :
 - а) з утворенням KH_2PO_4 ;
 - б) з утворенням K_2HPO_4 ;
 - в) з утворенням K_3PO_4 .
 Написати рівняння відповідних реакцій.
8. Дати визначення молярної концентрації та молярної концентрації еквівалента речовини.
9. Як обчислюють фактор еквівалентності і еквівалентну масу речовин, що беруть участь в окисно-відновній реакції?
10. Що таке титр розчину, умовний титр розчину? Як їх можна обчислити?



Практичне завдання

1. Визначити відсоткову масову частку речовини у розчині, отриманого в результаті розчинення 90 г речовини в 180 cm^3 води?
2. Скільки грамів Na_2SO_3 буде потрібно для приготування 5 dm^3 8%-вого розчину, густина якого $1,05 \text{ g/cm}^3$?
3. Скільки грамів HCl міститься в 250 cm^3 10%-вого розчину, густина якого $1,05 \text{ g/cm}^3$?
4. Скільки грамів $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ треба розчинити в 250 cm^3 води для одержання розчину, що містить 5% безводної солі?
5. Яку кількість $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і води треба взяти для приготування 3 кг розчину, що містить 4% безводної солі?
6. Скільки моль $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необхідно додати до 100 моль води для одержання розчину, що містить 20% безводної солі?
7. Скільки води необхідно додати до 200 cm^3 20%-вого розчину H_2SO_4 (густина $1,14 \text{ g/cm}^3$), щоб одержати 5%-вий розчин?

⁸ 0.1 M mohr's salt | 0.1 M ferrous ammonium sulfate | 0.1 M Ammonium iron (II) sulfate. *Source of skills*.

URL: https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=5k_PKSHvKuw

⁹ 0.1 Molar Solution of sulphuric acid 97% | 0.1 M solution of H_2SO_4 | 0.1 M solution from 97% H_2SO_4 . *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=w01vD3RI6SQ>

¹⁰ Source of skills. URL: <https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos>

8. Скільки грамів KCl треба додати до 450 г 8%-вого розчину тієї ж солі для одержання 12%-вого розчину?
9. До 950 см³ води додали 50 см³ 48%-вого розчину H₂SO₄ (густина 1,38 г/см³). Обчислити масову частку H₂SO₄ в отриманому розчині.
10. Який об'єм (дм³) 2,5%-вого розчину NaOH (густина 1,03 г/см³), можна приготувати з 80 см³ 35%-вого розчину (густина 1,38 г/см³).
11. Чому дорівнює молярна концентрація розчину, що містить у 3 дм³ 175,5 г повареної солі?
12. Обчислити молярну концентрацію розчину, що містить у 2 дм³ 34,8 г K₂SO₄.
13. Скільки грамів NaOH необхідно взяти для приготування 125 см³ 0,15 М розчину?
14. Який об'єм 70%-вого розчину H₂SO₄ (густина 1,622 г/см³) треба взяти для приготування 25,00 см³ 2 М розчину?
15. Скільки грамів HNO₃ міститься в 200 см³ 0,1 М розчину?
16. Скільки води треба додати до 200 см³ 1 н. розчину NaOH, щоб одержати 0,05 н. розчин?
17. До якого об'єму необхідно упарити 3,5 дм³ 0,04 н. розчину KOH для одержання 0,1 н. розчину?
18. До якого об'єму треба розбавити водою 2,4 дм³ 1,6 н. розчин HCl для одержання 0,25 н. розчину?
19. Скільки грамів HNO₃ міститься у 300 см³ 0,2 н. розчину?
20. Скільки см³ 0,1 н. розчину H₃PO₄ можна приготувати з 80 см³ 0,75 н. розчину?
21. Обчислити масу наважки Na₂HPO₄·12H₂O, яку необхідно взяти для приготування 1,0 дм³ 10% -вого розчину, якщо густина такого розчину дорівнює 1,09 г/см³.
22. Який об'єм води треба додати до 600 см³ 0,5 М розчину NaOH для одержання 10% -вого розчину?
23. Скільки см³ 95,6%-вої сульфатної кислоти (густина 1,84 г/см³) необхідно додати до 1,00 дм³ 40%-вого розчину (густина 1,037 г/см³) для одержання 50%-вого розчину кислоти (густина 1,40 г/см³).
24. Скільки см³ розчину (густина 1,3 г/см³) з масовою часткою сульфатної кислоти, 39,2% необхідно додати до 1200 см³ 0,16 н. розчину щоб одержати 0,2 н. розчин?
25. Скільки води необхідно додати до 200 см³ 20%-вого розчину H₂SO₄ (густина 1,14 г/см³), щоб одержати 10%-вий розчин?
26. Розрахувати масу броміду калію, необхідну для приготування 200 см³ 0,3 М розчину.
27. У якому об'ємі 0,1 М розчину сульфатної кислоти міститься 2,452 г речовини?
28. Яка масова частка карбонату натрію у 0,5 н розчині (густина 1,026 г/см³)?
29. Знайти масу Na₂SO₄·10H₂O і об'єм води, необхідні для приготування 50 г 14,2%-вого розчину сульфату натрію.
30. З 450 г 10%-вого розчину видалили випарюванням 150 г води. Яка масова частка розчиненої речовини у новому розчині?



Тест

1. Обрати 1 правильне твердження, що характеризує розчин:
 - A) гетерогенна система, що складається з кількох компонентів та продуктів їх взаємодії;
 - B) гомогенна система, що складається з кількох компонентів та продуктів їх взаємодії;
 - C) однорідна суміш речовин;
 - D) речовина у рідкому агрегатному стані.
2. Вказати масову частку розчиненої речовини у 400 г розчину, що утворюється при розчиненні 40 г речовини у воді?
 - A) 0,4;
 - B) 0,2;
 - C) 0,1;
 - D) 0,3;
 - E) 0,25.

3. Визначити співвідношення мас солі і води для утворення розчину з масовою часткою розчиненої речовини 0,1:
- A) 10 г солі у 100 г води;
 - B) 10 г солі у 200 г води;
 - C) 10 г солі у 110 г води;
 - D) 10 г солі у 90 г води;
 - E) 5 г солі у 50 г води.
4. Визначити масу солі, яку розчинили в 75 г води для приготування розчину з масовою часткою 0,25.
- A) 35 г ;
 - B) 25 г;
 - C) 15 г;
 - D) 75 г;
 - E) 5 г.
5. Вираз на етикетці «0,1М H_2SO_4 » означає, що:
- A) 100 г розчину містить 98 г H_2SO_4 ;
 - B) 1 дм^3 розчину містить 0,1 моль H_2SO_4 ;
 - C) 1 дм^3 розчину містить 0,1 моль еквівалентів H_2SO_4 ;
 - D) 1 дм^3 розчину містить 4,9 г H_2SO_4 ;
 - E) 1 дм^3 розчину містить 9,8 г H_2SO_4 .
6. Розчин з концентрацією розчиненої речовини 0,01 моль/ дм^3 називають:
- A) молярним;
 - B) мілімолярним;
 - C) децимолярним;
 - D) сантімолярним;
 - E) одно молярним.
7. Молярність розчину, що містить 4 г натрій гідроксиду в 1 дм^3 розчину, становить:
- A) 1М;
 - B) 2М;
 - C) 0,1М;
 - D) 0,2М;
 - E) 0,15М.
8. Молярна маса еквівалента речовини алюміній сульфату складає...
- A) 342 г/моль;
 - B) 171 г/моль;
 - C) 114 г/моль;
 - D) 57 г/моль;
 - E) 87 г/моль.
9. Обрати речовину, для якої молярна маса та молярна маса еквівалента мають різні числові значення.
- A) Натрій хлорид;
 - B) літій гідроксид;
 - C) нітратна кислота;
 - D) кальцій хлорид;
 - E) амоній гідроксид.

10. Встановити відповідність між масою води і калій гідроксиду у розчинах 1-5 та масовою часткою КОН в них:

- | | |
|--------------------------|---------|
| 1. 45 г води та 5 г КОН | а) 0,02 |
| 2. 98 г води та 2 г КОН | б) 0,25 |
| 3. 85 г води та 15 г КОН | в) 0,15 |
| 4. 15 г води та 5 г КОН | г) 0,1 |

А) 1г, 2а, 3б, 4 в; В) 1г, 2а, 3в, 4б; С) 1а, 2в, 3г, 4б; D) 1в, 2г, 3а, 4б.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 12-19.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf
2. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ : ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 10-21.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf

Тема 1.2. Сильні та слабкі електроліти. Іонні реакції



Поняття та його визначення

Електроліти – це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм.

Ступінь дисоціації α – частка молекул, які розпалися на іони.

Константа дисоціації K_d – константа рівноваги процесу дисоціації слабких електролітів.

Іонна сила розчину μ – величина, що пов'язана з електростатичною взаємодією в розчині сильного електроліту та використовується для характеристики електричного поля розчину електролітів.

Активність іона a – це його ефективна (умовна) концентрація, яка враховує сили взаємодії між іонами у розчині.



Основні теоретичні положення

Більшість аналітичних реакцій відбуваються в розчинах. Тому вивчення та глибоке розуміння цих реакцій неможливе без вміння виконувати різноманітні розрахунки, що базуються на фундаментальних законах хімії. Даний розділ присвячений розрахункам іонних рівноваг у розчинах на основі закону діючих мас. Щоб згадати закон діючих мас можна скористатися [Додатком А2](#).

У практиці аналітичної хімії найчастіше мають справи з водними розчинами кислот, основ чи солей, які є електролітами. Додатково цю інформацію можна знайти у навчальному посібнику [1, с. 24-34].

Електроліти – це речовини, які проводять електричний струм у розплавленому стані або в розчинах. Водні розчини кислот, основ і солей проводять електричний струм, тому що під дією розчинника ці сполуки розпадаються на менші частинки. Таке передбачення вперше висловив шведський фізико-хімік С. Арреніус, який у 1887 р. запропонував теорію електролітичної дисоціації. В основі цієї теорії лежать такі положення:

а) розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на заряджені частинки – іони, які поділяють на катіони та аніони;

б) дисоціація (іонізація) є процесом оборотним, тобто дисоціація і асоціація (моляризація) – це взаємозв'язані процеси;

в) у водних розчинах іони утворюють нестійкі сполуки, які називають гідратами, а в інших розчинниках – сольватами, причому процеси дисоціації та гідратації (сольватації) відбуваються одночасно.

Для кількісної оцінки процесу електролітичної дисоціації електролітів користуються поняттями ступеня дисоціації α і константи дисоціації K_d .

Ступенем дисоціації електроліту α називають відношення числа молекул, що розпалися в розчині на іони, до загального числа молекул електроліту:

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad (1)$$

де:

n – число молекул електроліту, які розпалися на іони;

N – загальне число молекул електроліту.

Ступінь дисоціації виражають у частках одиниці або у відсотках. Він залежить від природи електроліту та розчинника, концентрації розчину і температури. За величиною α можна порівнювати силу електролітів за однакової концентрації і температури. У розчинах з концентрацією еквівалента речовини

0,01–0,1 моль/дм³ за температури 25°C електроліти з $\alpha > 0,3$ (30%) називають сильними, з $\alpha < 0,03$ (3%) – слабкими. Існують електроліти середньої сили, у яких $0,3 > \alpha > 0,03$, але їх найчастіше відносять до слабких. Це, зокрема HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та ін.

Розчини сильних електролітів за фізико-хімічними властивостями відрізняються від розчинів слабких електролітів.

Пояснення властивостей розчинів **сильних електролітів** базується на теорії П. Дебая і Г. Хюккеля (1923 р.), згідно з якою особливості цих електролітів зумовлені взаємодією між іонами в розчині за рахунок електростатичних сил, що діють між ними. У результаті кожен іон утворює навколо себе оболонку з іонів протилежного заряду, так звану іонну атмосферу. Іонна атмосфера під дією електричного поля рухається відносно іона у зворотному напрямку, отже, іон під впливом руху протилежно заряджених частинок відтягується назад.

Електростатична взаємодія іонів з їхніми іонними атмосферами впливає на властивості електроліту. Ефект цієї взаємодії залежить від радіусу іонної атмосфери та **іонної сили розчину**, яку позначають μ і визначають за формулою

$$\mu = 1/2 \sum (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots + c_n \cdot z_n^2), \quad (2)$$

де:

c_1, c_2, c_n – концентрації іонів (моль/дм³);

z_1, z_2, z_n – заряди відповідних іонів.

Для характеристики розчинів сильних електролітів замість концентрації іонів c користуються їхньою активністю a .

Активність іонів a – це їх ефективна, або умовна, концентрація. Якщо в рівняння 3.6 закону дії мас замість концентрації підставити активність іонів, то воно справджуватиметься за будь-яких концентрацій електроліту. Активність іона пропорційна його концентрації, тобто

$$a = f \cdot c, \quad (3)$$

де:

a – активність;

f – коефіцієнт активності.

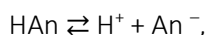
Коефіцієнт активності дає змогу врахувати поправку на сили взаємодії між іонами. Здебільшого він менший за одиницю і тільки для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$, отже, у цьому випадку активність дорівнює концентрації, тобто $a = c$.

У відповідності із законом іонної сили, коефіцієнт активності даного електроліту має однакове значення в усіх розведених розчинах однакової іонної сили. Зв'язок між значенням коефіцієнту активності та іонною силою розчину виражається **рівнянням Дебая і Хюккеля**:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}. \quad (4)$$

Останнє співвідношення свідчить, що з ростом іонної сили розчину коефіцієнт активності даного іона зменшується.

Дисоціація **слабких електролітів** є оборотним процесом, вона характеризується **константою рівноваги**. Наприклад, константа дисоціації одноосновної кислоти HAn



має математичний вираз:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}. \quad (5)$$

Якщо початкова концентрація електроліту дорівнює c , а ступінь його дисоціації α , то концентрація недисоційованих молекул становитиме $c - \alpha c$, або $c(1 - \alpha)$, а концентрація іонів, що утворились під час дисоціації, $-\alpha c$. Тоді, підставивши наведені величини у рівняння константи дисоціації (5), дістанемо:

$$K_d = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (6)$$

Це рівняння є математичним виразом **закону розбавлення Оствальда** для бінарних електролітів. Для слабких електролітів ($\alpha < 1\%$), наведене рівняння спрощується, оскільки α порівняно з одиницею є малою величиною і тому рівняння записують так:

$$K_d = \alpha^2 c \quad (7)$$

звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} \quad (8)$$

З рівняння (8) випливає, що ступінь електролітичної дисоціації зростає при розбавленні розчину, оскільки це сприяє дисоціації електролітів.

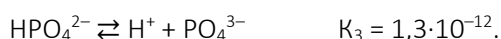
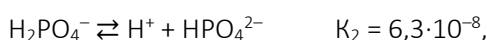
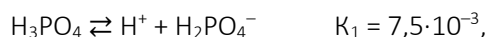
Константу рівноваги процесу електролітичної дисоціації слабого електроліту називають **константою дисоціації** K_d . Ця величина є кількісною мірою сили електролітів, тобто вона характеризує здатність їх до дисоціації. Чим більша величина K_d , тим сильніший електроліт і навпаки. Константи дисоціації кислот позначають K_a , константи дисоціації основ також позначають K_b .

Важливо, що величина константи дисоціації слабого електроліту не залежить від його концентрації в розчині, а залежить тільки від температури. Значення цих величин для слабких кислот і основ наводять у довідкових таблицях (див. [Додаток Б2](#) та [Додаток Б3](#)).

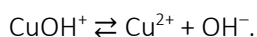
Багатоосновні слабкі кислоти (основи) дисоціюють ступінчасто і кожний ступінь характеризується певним значенням константи дисоціації, які позначають відповідно K_1 , K_2 , K_3 . Сумарна константа дисоціації $K_{\text{заг}}$ дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації

$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (9)$$

Наприклад, фосфатна кислота дисоціює ступінчасто за такими рівняннями:



Аналогічно дисоціюють і багатокислотні основи, наприклад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та ін. Зокрема, купрум (II) гідроксид дисоціює так:



Зазначимо, що хімічні реакції в розчинах електролітів зводяться переважно до взаємодії між іонами. Тому рівняння реакцій доцільно записувати у скороченому іонному вигляді, оскільки вони точніше відображають суть хімічних процесів, що відбуваються в розчинах. Формули малорозчинних електролітів, що випадають в осад, газів та слабких електролітів записують у молекулярній формі, зазначаючи іноді їхній агрегатний стан. Реакції обміну в розчинах електролітів відбуваються в напрямку зв'язування іонів, що призводить до утворення малорозчинних речовин (осадів чи газів) або молекул слабких електролітів!



Приклади

Приклад 1.

Розрахувати ступінь дисоціації оцтової кислоти у 6%-му розчині. Як зміниться ступінь дисоціації CH_3COOH ($M=60$ г/моль) при 10-ти кратному розведенні.

Розв'язок.

Оцтова кислота є слабким електролітом з константою дисоціації $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ([Додаток Б2](#)). Для розрахунку ступеня дисоціації кислоти скористуємося законом розведення Оствальда (рівняння 8):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

Але спочатку перерахуємо відсоткову (%) концентрацію кислоти в молярну, прийнявши густину розчину рівною 1:

$$c_M = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho_{\text{р-ну}}}{M(X)} = \frac{10 \cdot 6 \cdot 1}{60} = 1 \text{ моль/л,}$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{1}} = 0,0042 = 0,42\%.$$

При розведенні розчину оцту його концентрація зменшується від 1 моль/л до 0,1 моль/л. Розрахуємо ступінь дисоціації оцту в розведеному розчині:

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013 = 1,3\%.$$

Ми бачимо, що ступінь дисоціації збільшується при розведенні розчинів.

Приклад 2.

Розрахувати активність іонів K^+ в 0,02 М розчині KNO_3 .

Розв'язок.

Сильний електроліт KNO_3 створює іонну силу розчину та впливає на активність іонів в розчині. Розраховуємо іонну силу розчину: $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$.

Концентрація іонів у розчині дорівнює концентрації сильного електроліту, тобто 0,02.

$$\mu = \frac{1}{2}(0,02 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,02.$$

За рівнянням Дебая і Хюккеля $\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$ розрахуємо коефіцієнти активності іонів K^+ :

$$\lg f_{\text{K}^+} = -0,5z^2 \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,02} = -0,071.$$

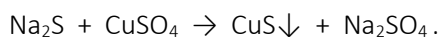
Звідки $f_{\text{K}^+} = 10^{-0,071} = 0,85$, відповідно активність $a = f \cdot c = 0,02 \cdot 0,85 = 0,017$ М.

Приклад 3.

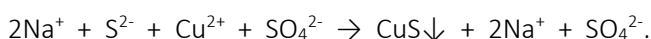
Скласти рівняння реакції, що відбувається у водному розчині між натрій сульфідом і купрум (II) сульфатом в молекулярній, іонній і скороченій іонній формах.

Розв'язок.

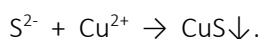
Складаємо рівняння реакції в молекулярній формі:



Складаємо рівняння реакції в іонній формі:



Виключаємо з правої і лівої частин рівняння однакові кількості однойменних іонів і записуємо рівняння в скороченій іонній формі:



Питання для самоконтролю

1. За якими ознаками речовини поділяються на електроліти і неелектроліти?
2. Які з перелічених речовин відносять до електролітів, а які – до неелектролітів: NaCl, HCOOH, C₁₂H₂₂O₁₁, AgNO₃, C₂H₅OH, C₆H₅NH₂, AlCl₃, K₂HPO₄?
3. За яким критерієм електроліти поділяють на сильні й слабкі? Наведіть приклади таких електролітів.
4. Як впливає концентрація речовини у розчині на ступінь дисоціації?
5. Сформулювати основні положення теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса. Що таке кислоти і основи з погляду цієї теорії?
6. Написати рівняння електролітичної дисоціації калій алюміній сульфату. Скільки різних видів іонів утворюється внаслідок його дисоціації?
7. Для яких електролітів використовують поняття про активність іонів та іонну силу розчину? За якими формулами їх визначають?
8. Як впливає на активність іонів у розчині додавання: а) сильного електроліту; б) слабого електроліту?
9. Що таке константа дисоціації слабких електролітів? Як вона пов'язана зі ступенем дисоціації і силою електролітів?
10. Що таке K_a, K_b? Як за допомогою цих величин можна оцінити силу кислот і основ?



Практичне завдання

Завдання 1

- В таблиці наведені чотири речовини – **A**, **B**, **C**, **D**. Записати рівняння дисоціації цих речовин у водних розчинах. Які з наведених речовин належать до слабких електролітів, а які - до сильних?
- На підставі довідкових даних (див. [Додаток Б2](#) та [Додаток Б3](#)) обчислити ступінь дисоціації кислоти **A** у розчині з молярною концентрацією речовини **a** моль/л.
- Розрахувати іонну силу та активність кожного іона речовини **B** у розчині з концентрацією **b** моль/л.

Таблиця 1

Вихідні дані до завдання 1

№	A	a	B	b	C	D
1.	CH ₃ COOH	0,1	NaOH	0,02	NH ₄ OH	NH ₄ Cl
2.	HCOOH	0,1	KOH	0,02	HCOOH	HCOOK
3.	HNO ₂	0,1	NaNO ₃	0,02	CH ₃ COOH	CH ₃ COOK
4.	C ₆ H ₅ COOH	0,1	KSCN	0,02	CH ₃ COOH	CH ₃ COOK
5.	HCN	0,1	HCl	0,02	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COONa
6.	HBrO	0,1	KCl	0,02	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COOK
7.	HIO ₃	0,1	NaBr	0,02	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COOK
8.	HSCN	0,1	KClO ₃	0,01	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COONa
9.	HF	0,1	KMnO ₄	0,01	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa
10.	HClO ₂	0,1	KI	0,01	NH ₄ OH	NH ₄ Cl
11.	HClO	0,15	NH ₄ NO ₃	0,01	NH ₄ OH	NH ₄ Cl
12.	CH ₂ ClCOOH	0,15	HCOOK	0,01	NH ₄ OH	NH ₄ Cl
13.	HOCN	0,15	NaNO ₂	0,01	HCOOH	HCOONa
14.	HCN	0,15	NH ₄ Cl	0,01	HCOOH	HCOONa
15.	CHCl ₂ COOH	0,15	CaCl ₂	0,01	HCOOH	HCOOK
16.	NH ₂ =CHCOOH	0,15	AlCl ₃	0,02	HCN	KCN
17.	CH ₂ =CHCOOH	0,15	Ba(NO ₃) ₂	0,02	HCN	NaCN
18.	CH ₃ CH ₂ COOH	0,15	K ₂ SO ₄	0,02	HCN	NaCN
19.	HIO	0,15	K ₃ PO ₄	0,02	HCN	KCN
20.	CCl ₃ COOH	0,15	Na ₂ S	0,02	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
21.	HCOOH	0,01	NaOH	0,02	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
22.	CH ₃ COOH	0,01	KOH	0,02	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
23.	HNO ₂	0,01	NaNO ₃	0,03	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
24.	C ₆ H ₅ COOH	0,01	HCl	0,03	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
25.	HBrO ₃	0,01	NaBr	0,03	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
26.	HBrO	0,01	KSCN	0,03	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
27.	HIO ₃	0,01	Ca(NO ₃) ₂	0,03	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
28.	HIO	0,01	Ba(NO ₃) ₂	0,03	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
29.	HF	0,01	KI	0,01	KHS	K ₂ S
30.	HClO ₂	0,01	AlCl ₃	0,01	KHS	K ₂ S

Завдання 2

Скласти іонні і молекулярні рівняння реакцій взаємодії у водних розчинах наступних речовин:

Таблиця 2

Вихідні дані до завдання 2

№	Рівняння реакцій	№	Рівняння реакцій
1.	а) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ б) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$	16.	а) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ б) $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ в) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$
2.	а) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$ б) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в) $\text{SrCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	17.	а) $\text{CrPO}_4 + \text{NaOH}$ б) $\text{HgI}_2 + \text{KI}$ (над.) в) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$
3.	а) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$ б) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$ в) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ (над.)	18.	а) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ (над.) в) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$
4.	а) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ б) $\text{AlPO}_4 + \text{NaOH}$ (над.) в) $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	19.	а) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$ б) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ в) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
5.	а) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ б) $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ в) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	20.	а) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{S}$ б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HCl}$ в) $\text{Ag}_2\text{S} + \text{HNO}_3$
6.	а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$ б) $\text{CoCl}_2 + \text{NH}_4\text{SCN}$ (над.) в) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$	21.	а) $\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ б) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$ в) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$
7.	а) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH}$ б) $\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в) $\text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	22.	а) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$ б) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$ в) $\text{AlPO}_4 + \text{NaOH}$ (над.)
8.	а) $\text{BaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ б) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH}$ в) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$	23.	а) $\text{BaCO}_3 + \text{HCl}$ б) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$ в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$
9.	а) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ (над.) б) $\text{SrCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ в) $\text{Zn} + \text{HCl}$	24.	а) $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ б) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$ в) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$
10.	а) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HCl}$ б) $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ в) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$	25.	а) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$ (над.) в) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$
11.	а) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ б) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$ в) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ (над.)	26.	а) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$ (над.) б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S}$ в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$
12.	а) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ б) $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{HCl}$ (над.) в) $\text{HgI}_2 + \text{KI}$ (над.)	27.	а) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ б) $\text{AlPO}_4 + \text{NaOH}$ (над.) в) $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
13.	а) $\text{BaCO}_3 + \text{HCl}$ б) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$	28.	а) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3$ б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ в) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$
14.	а) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ б) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3$	29.	а) $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + \text{HCl}$ б) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_3$ (над.) в) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$
15.	а) $\text{SrCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ б) $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH}$ в) $\text{BaCO}_3 + \text{HCl}$	30.	а) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ б) $\text{CrPO}_4 + \text{NaOH}$ в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$



Тести

1. Що таке ступінь електролітичної дисоціації?
А) кількість частинок речовини, що перебувають у розчині;
В) відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загального числа молекул у розчині;
С) кількість іонів речовини, що перебувають у розчині;
D) відношення загальної концентрації до концентрації іонів у розчині;
Е) частка речовини у розчині.
2. Обрати дві речовини, які у водному розчині не проводять електричний струм:
а) сульфатна кислота;
б) цукор;
в) сірка;
г) натрій гідроксид;
д) калій ацетат.
А) б, в; В) а, б ; С) б, г; D) а, д; Е) г, д.
3. Відповідно до закону розведення Оствальда ступінь дисоціації слабкого електроліту:
А) не залежить від концентрації;
В) збільшується прямо пропорційно розведенню розчину;
С) зменшується пропорційно розведенню розчину;
D) збільшується пропорційно кореню з розведення розчину;
Е) збільшується пропорційно кореню з концентрації розчину.
4. Обрати два варіанти відповіді. Розмір константи дисоціації слабкого електроліту залежить від:
А) концентрації розчину;
В) присутності сильного електроліту;
С) природи електроліту;
D) присутності іншого слабкого електроліту;
Е) природи розчинника.
5. Як зміниться ступінь дисоціації слабкого електроліту при введенні в його розчин сильного електроліту з однойменним іоном?
А) зменшиться;
В) не зміниться;
С) збільшиться;
D) спочатку збільшиться, а потім зменшиться;
Е) спочатку зменшиться, а потім збільшиться.
6. Для розрахунку коефіцієнта активності іона використовують:
А) закон Геса;
В) рівняння Менделєєва-Клапейрона;
С) закон Гей-Люссака.
D) правило Вант Гоффа;
Е) рівняння Дебая та Хюккеля.

7. Обрати з переліку 3 типи сполук, які належать до сильних електролітів?
1. Усі луги.
 2. Багато мінеральних кислот.
 3. Усі вуглеводи.
 4. Більшість органічних кислот.
 5. Усі розчинні у воді солі.
- A) 1, 3, 5; B) 1, 2, 4; C) 1, 2, 5; D) 2, 4, 5; E) 2, 3, 5.
8. Коефіцієнт активності сильного електроліту в розведених розчинах у більшості випадків має значення:
- A) від нуля до одиниці;
 - B) більше одиниці;
 - C) менше одиниці.
 - D) близько одиниці;
 - E) близько нуля.
9. Зазначити пару речовин, які внаслідок реакції утворюють осад:
- A) KNO_3 і HCl ;
 - B) NaHCO_3 і HNO_3 ;
 - C) ZnSO_4 і KOH ;
 - D) Na_2CO_3 і H_2SO_4 ;
 - E) ZnSO_4 і KNO_3 .
10. Обрати одну речовину, за допомогою якої можна повністю осадити іони Плюмбуму(II) з розчину:
- A) натрій ацетат;
 - B) калій нітрат;
 - C) амоній сульфід;
 - D) амоній нітрат;
 - E) натрій бромід.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 24-34.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.3. Протолітичні рівноваги в розчинах кислот та основ



Поняття та його визначення

Автопротоліз води – реакція дисоціації води з утворенням іонів гідроксонію H_3O^+ (або у спрощеному виді Гідроген-іонів H^+).

Іонний добуток води K_w – константа рівноваги процесу автопротолізу води, яка дорівнює добутку концентрацій іонів H^+ та концентрацій іонів OH^- .

Водневий показник pH – характеристика кислотності середовища, яка визначається, як від'ємний десятковий логарифм від концентрацій іонів H^+ .

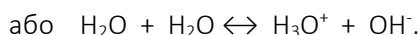
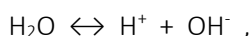
Гідроксильний показник pOH – від'ємний десятковий логарифм від концентрацій іонів OH^- .

Силовий показник кислоти (основи) pK_a (pK_b) – від'ємний десятковий логарифм від константи дисоціації кислоти (основи).



Основні теоретичні положення

У водних розчинах на поведінку кислот і основ впливає іонізація (**автопротоліз**) води:



Константа рівноваги цього процесу $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ – називається **іонний добуток води**.

За температури 22°C іонний добуток води дорівнює 10^{-14} , тобто

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad (1)$$

а концентрації гідроген- і гідроксид-іонів за цих умов будуть однаковими і становитимуть:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

За допомогою значення K_w можна обчислити концентрацію іонів H^+ або OH^- , якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{або} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (2)$$

Рівняння для іонного добутку води (1) показує, що:

- кожний водний розчин завжди містить як іони H^+ , так іони OH^- ;
- якщо концентрація одного з цих іонів збільшується у кілька разів, то концентрація другого зменшується у скільки же разів.

Концентрація іонів H^+ (H_3O^+) характеризує кислотність середовища, яку для зручності виражають значенням **водневого показника pH**, або, точніше, показника концентрації іонів Гідрогену.

Прийнято, що

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+], \quad (3)$$

тобто pH – це десятковий логарифм молярної концентрації Гідроген-іонів H^+ (або іонів гідроксонію H_3O^+), взятий з протилежним знаком.

Аналогічно, рОН називають гідроксильним показником і виражають рівнянням:

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

Прологарифмувавши вираз (1) і помноживши його на -1 , дістанемо:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (4)$$

За відомим значенням рН можна оцінити кислотність будь-якого розчину.

Інтервал рН	Характеристика середовища	$[\text{H}^+]$, моль/дм ³
0 – 3	Сильнокисле	$10^{-1} - 10^{-3}$
4 – 6	Слабокисле	$10^{-4} - 10^{-6}$
7	Нейтральне	10^{-7}
8 – 10	Слабколужне	$10^{-8} - 10^{-10}$
11 – 14	Сильнолужне	$10^{-11} - 10^{-14}$

У розведених водних розчинах сильних одноосновних кислот і речовин, водні розчини яких мають властивості сильних кислот, рівноважна молярна концентрація іонів H^+ дорівнює молярній концентрації кислоти:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HA}),$$

тобто

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c(\text{HA}). \quad (5)$$

У розведених водних розчинах сильних основ рівноважна молярна концентрація іонів OH^- дорівнює молярній концентрації сильної основи:

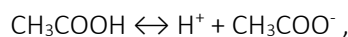
$$[\text{OH}^-] = c(\text{KtOH}),$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg c(\text{KtOH}),$$

тобто

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c(\text{KtOH}). \quad (6)$$

Реакції у водних розчинах слабких кислот і основ – це реакції між іонами. Будучи оборотним, процес дисоціації слабких кислот і основ характеризується константою рівноваги (константою дисоціації або іонізації). Наприклад, константа електrolітичної дисоціації ацетатної кислоти K_a :



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

За рівнянням дисоціації: $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, отже

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}. \quad (7)$$

Якщо вираз (7) прологарифмувати і помножити його на -1 , отримаємо рівняння для розрахунку рН у розчинах слабких кислот:

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\lg c_k. \quad (8)$$

Розрахунок рН у розчинах слабких основ проводять за рівнянням:

$$\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK}_b + 1/2 \lg c_{\text{осн}}, \quad (9)$$

де:

$\text{pK}_a = -\lg K_a$ – силовий показник слабкої кислоти;

$\text{pK}_b = -\lg K_b$ – силовий показник слабкої основи.

Формули для теоретичного обчислення рН розчинів кислот та основ наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Формули для обчислення рН в розчинах кислот та основ

Електроліт		Формули для обчислення	
		$[\text{H}^+]$	рН
Кислота	сильна	$[\text{H}^+] = c_{\text{к}}$	$\text{pH} = -\lg c_{\text{к}}$
	слабка	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{к}}}$	$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_a - 1/2 \lg c_{\text{к}}$
Основа	сильна	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{c_{\text{осн}}}$	$\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{осн}}$
	слабка	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_b \cdot c_{\text{осн}}}}$	$\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK}_b + 1/2 \lg c_{\text{осн}}$

Про рівноважні процеси в розчинах кислот та основ можна прочитати додатково у навчальному посібнику [1, с. 34-43].



Приклади

Приклад 1.

Розрахувати рН розчину хлоридної кислоти з концентрацією речовини 0,03 моль/л.

Розв'язок.

Хлоридна кислота - сильний електроліт, тому у водних розчинах дисоціює повністю:



Отже, $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,03$ моль/л.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,03 = 1,52.$$

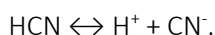
Відповідь: рН = 1,52

Приклад 2.

Розрахувати $[\text{H}^+]$, рН в 0,4%-вому розчині ціанатної кислоти.

Розв'язок.

Ціанатна кислота – слабкий електроліт, тому у водних розчинах дисоціація кислоти відбувається частково відповідно рівнянню:



Константа рівноваги цього процесу називається константою дисоціації і дорівнює $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$ (Додаток Б2).

тже у даному випадку концентрація Гідроген-іонів залежить від константи дисоціації та концентрації кислоти:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}, \text{ або } pH = 1/2pK_a - 1/2\lg c.$$

Для переведення масової відсоткової частки $w, \%$ в молярну концентрацію користуються формулою:

$$C = \frac{10 \cdot w \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot 1}{27,02} = 0,143 \text{ моль/л.}$$

Приймаємо $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ унаслідок малої концентрації розчину HCN.
Розрахуємо $[H^+]$ та pH розчину:

$$[H^+] = \sqrt{0,143 \cdot 5,0 \cdot 10^{-10}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(8,06 \cdot 10^{-6}) = 5,06.$$

Відповідь: $pH = 5,06$, $[H^+] = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$

Приклад 3.

Розрахувати $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині, pH якого дорівнює 9,15.

Розв'язок.

Згідно з визначенням $pH = -\lg[H^+]$, тоді

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,15} = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

З іонного добутку води $K_w = [H^+] = [OH^-] = 10^{-14}$, розрахуємо $[OH^-]$:

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/[H^+] = 10^{-14}/(7,08 \cdot 10^{-10}) = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: $[H^+] = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } [OH^-] = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$



Питання для самоконтролю

1. Написати рівняння автопротолізу води.
2. Що характеризує іонний добуток води і чому він дорівнює за температури 22°C ?
3. Як можна розрахувати концентрацію іонів $[OH^-]$ у водному розчині, якщо відомо значення pH?
4. Дати визначення таким поняттям: водневий показник, гідроксильний показник. Як пов'язані між собою pH та pOH?
5. Як характеризується кислотність середовища за величиною pH?
6. Порівняти значення pH розчинів сильної та слабкої кислот однакової концентрації.
7. Порівняти значення pH розчинів лугу та слабкої основи однакової концентрації.
8. Пояснити, чи містяться у концентрованому розчині лугу водневі іони $[H^+]$?
9. Як змінюється значення pH розчину лугу при збільшенні концентрації?
10. Що таке pK, pK_a , pK_b ? Як за допомогою цих величин можна оцінити силу кислот і основ?



Практичне завдання

1-30. Розрахувати рН і концентрацію водневих іонів:

1. а) 0,01 М водного розчину бензойної кислоти;
б) розчину, який містить у 500 см³ 2 г NaOH.
2. а) 0,5 М водного розчину оцтової кислоти;
б) розчину, який отриманого розведенням водою 200 см³ 12%-вого розчину КОН до 1 літра.
3. а) 0,1 М водного розчину форміатної кислоти;
б) розчину, який отриманого при змішуванні 100 см³ 0,2 М розчину HCl зі 100 см³ 0,1 М розчину КОН.
4. а) 0,001М водного розчину ціанової кислоти;
б) 0,2 н. водного розчину амоніаку.
5. а) 0,05 М розчину дихлороцтової кислоти;
б) розчину, що містить 0,56 г КОН в одному літрі.
6. а) 0,03 М розчину мурашиної кислоти;
б) 0,01 н. розчину калію гідроксиду.
7. а) 0,002 М розчину нітратної кислоти;
б) розчину, який утворюється при змішуванні 70 см³ 0,2 н. розчину NaOH з 30 см³ 0,4 н. розчину HCl.
8. а) 0,05 М розчину метиламіну;
б) розчину, який містить у 750 см³ 4,5 г оцтової кислоти.
9. а) 0,05 М розчину карбонатної кислоти, враховуючи перший ступінь дисоціації;
б) 0,01 н. водного розчину амоніаку.
10. а) 0,03 М водного розчину сірководню;
б) розчину, який містить у 500 см³ 2 г NaOH.
11. а) 0,02 М розчину нітритної кислоти;
б) 0,2%-вого розчину гідроксиду барію.
12. а) 0,03 М розчину ортофосфорної кислоти;
б) розчину, який містить у 200 см³ 1,12 г КОН.
13. а) 0,04 М розчину фторидної кислоти;
б) розчину, який отримано розведенням водою 100 см³ 10%-вого розчину КОН до одного літру.
14. а) 0,017 М розчину сульфатної кислоти;
б) 0,1 н. розчину NaOH.
15. а) 0,2 М розчин бензоатної кислоти;
б) 0,1 н. розчину КОН, ступінь дисоціації якого 90%.
16. а) 0,06 М розчину селенатної кислоти;
б) 10 см³ 0,01 н. розчину КОН, який розбавили водою до 100 см³.
17. а) 0,04 М розчину телуратної кислоти;
б) 0,1 М розчину NaOH, ступінь дисоціації якого 84%.
18. а) 0,1 н. розчину хлоридної кислоти;
б) при змішуванні 10 см³ 0,15 н. розчину NaOH і 10 см³ 0,2 н. розчину HCl.
19. а) розчину, отриманого розведенням водою 10 см³ 5%-вого розчину сульфатної кислоти до 100 см³;
б) при змішуванні 10 см³ 0,07 н. розчину КОН і 15 см³ 0,05 н. розчину HCl.
20. а) розчину 0,23% форміатної кислоти (густина прийняти рівній одиниці);
б) 0,5%-вого розчину КОН.
21. а) розчину, який містить у 750 см³ 4,5 г етанової (оцтової) кислоти.
б) 5 М розчину HCl.

22. а) 0,002 н. розчину нітратної кислоти;
б) 0,5%-вого розчину NH_4OH .
23. а) 0,005 н. розчину хлоридної кислоти;
б) 0,2 н. розчину NH_4OH .
24. а) розчину, отриманого розведенням водою 10 см^3 49%-вого розчину нітратної кислоти до 500 см^3 ;
б) 0,1 н. розчину KOH .
25. а) розчину, 200 см^3 якого містить 1,2 г оцтової кислоти;
б) 0,1 н. розчину сульфатної кислоти.
26. а) розчину, отриманого розведенням водою 200 мл 12%-вого розчину нітратної кислоти до 2 літрів;
б) 0,5 н. розчину NaOH .
27. а) розчину мурашиної кислоти, 100 см^3 якого містить 0,46 г кислоти;
б) 0,5%-вого розчину HCl .
28. а) 0,01 н. розчину бензойної кислоти ($K_a=6,6 \cdot 10^{-5}$);
б) розчину, який містить 0,98 г сульфатної кислоти в одному літрі.
29. а) 6%-вого розчину оцтової кислоти;
б) розчину, який отримано змішуванням 80 см^3 0,6%-вого розчину NH_4OH і 50 см^3 води..
30. а) розчину, у 100 см^3 якого розчинено 0,56 г KOH ;
б) 0,01 М водного розчину амоніаку.



Тести

1. Іонний добуток води це...
 - A) негативний десятиковий логарифм концентрації іонів гідроксилу;
 - B) негативний десятиковий логарифм концентрації Гідроген-іонів;
 - C) постійна величина, що дорівнює добутку концентрації Гідроген-іонів на концентрацію іонів гідроксилу.
2. Чому дорівнює концентрація $[\text{OH}^-]$, якщо $[\text{H}^+]=10^{-5}$?
 - A) 10^{-5} ;
 - B) 10^{-14} ;
 - C) 10^{-9} ;
 - D) 10^{-7} .
3. Чому дорівнює значення pOH розчину, якщо $\text{pH}=5$?
 - A) 5;
 - B) 7;
 - C) 9;
 - D) 11.
4. Значення pH 0,1М розчині HCl дорівнює:
 - A) 10;
 - B) 1;
 - C) 0,;
 - D) 0,1.

5. У якому із зазначених розчинів значення рН буде найменшим?
- 0,1М HCl;
 - 0,1М CH₃COOH;
 - 0,1 М HCOOH;
 - 0,1М C₆H₅COOH.
6. У якому із зазначених розчинів значення рН буде найбільшим?
- 0,1М HCl;
 - 0,01М HCl;
 - 0,001М HCl;
 - 0,0001М HCl.
7. У якому із зазначених розчинів значення рОН буде найменшим?
- 0,1М NaOH;
 - 0,1М NH₃;
 - 0,1М C₆H₅N;
 - 0,01М NaOH.
8. Обрати формулу для розрахунків рН у розчині сильної кислоти?
- $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}};$
 - $pH = -\lg C_{\text{к-ти}};$
 - $pH = pK - \lg (C_{\text{к-ти}}/C_{\text{солі}});$
 - $pH = 14 - \lg C_{\text{к-ти}}.$
9. За якою формулою проводиться розрахунок рН у розчині слабкої основи?
- $pH = -\lg C_{\text{осн.}};$
 - $pH = 14 - \frac{1}{2} pK + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}};$
 - $pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}};$
 - $pH = 14 + \lg C_{\text{осн.}}$
10. Іонний добуток води за температури 22°C дорівнює:
- 10⁻⁷;
 - 10⁻¹⁴;
 - 7;
 - 14.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

- Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 34-43.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.4. Протолітичні рівноваги в розчинах солей



Поняття та його визначення

Гідроліз - реакція взаємодії іонів солей із молекулами води з утворенням молекул слабких електролітів, малорозчинних речовин або газів.

Ступінь гідролізу h – відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації у розчині.

Константа гідролізу $K_{\text{гдр}}$ - константа рівноваги процесу гідролізу.



Основні теоретичні положення

Гідроліз – це оборотний процес взаємодії іонів слабого електроліту, які входять до складу солі, з водою, що призводить до утворення нового слабого електроліту (малорозчинної або газуватою речовини) і зміщення іонної рівноваги води.

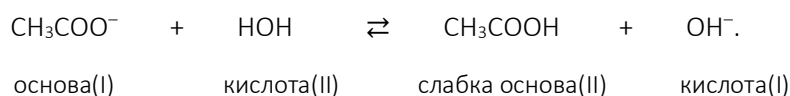
Здебільшого цей процес призводить до зміни кислотності середовища. Характер перебігу реакцій гідролізу взагалі або солей у вужчому розумінні цього слова визначається природою даної речовини чи солі.

Будь-яку сіль можна уявити як продукт взаємодії кислоти та основи. Так, калій цианід KCN утворений слабкою кислотою HCN і сильною основою KOH, амоній хлорид NH_4Cl – слабкою основою NH_4OH і сильною кислотою HCl, а натрій нітрат NaNO_3 – сильною кислотою HNO_3 і сильною основою NaOH. Тому всі солі за їх походженням поділяють на чотири групи, які по-різному взаємодіють з водою.

- Солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою, гідролізують за аніоном і надають розчину лужної реакції:



Наприклад, розчин калій ацетату CH_3COOK має лужну реакцію за рахунок взаємодії аніона слабкої кислоти з водою

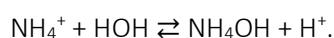


За теорією Бренстеда-Лоурі процес гідролізу пояснюється тим, що у водному розчині аніон CH_3COO^- є слабкою основою, яка реагує з водою, тобто відбувається протоліз – перенесення протонів від води до ацетат-іона.

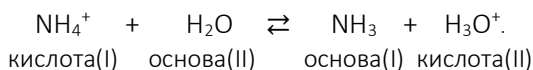
- Солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою, гідролізують за катіоном, що зумовлює кислотну реакцію середовища:



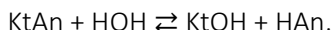
Наприклад, сіль амоній хлорид NH_4Cl зазнає гідролізу за катіоном:



За протолітичною теорією катіон NH_4^+ є слабкою кислотою, яка реагує з водою, оскільки вода належить до амфотерних електролітів:



●●● Солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою, гідролізують з утворенням двох малодисоційованих або малорозчинних електролітів:



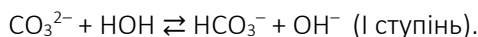
Наприклад, амоній ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ внаслідок гідролізу утворює слабку кислоту і слабку основу, тому що іони цієї солі одночасно зв'язують продукти дисоціації води – іони H^+ і OH^- . Внаслідок цього рівновага іонізації зміщується вправо:



Оскільки константи дисоціації утворених у процесі гідролізу продуктів, кислоти CH_3COOH і основи NH_4OH , майже однакові, то реакція середовища буде нейтральною.

●●●● Солі, утворені сильною основою і сильною кислотою, гідролізу не зазнають, оскільки іони цих солей при взаємодії з водою не можуть утворити слабких електролітів. У цьому разі рівновага дисоціації води не порушується, а концентрація іонів H^+ і OH^- залишається такою самою, як і в чистій воді. Отже, розчин матиме нейтральну реакцію ($\text{pH} = 7$).

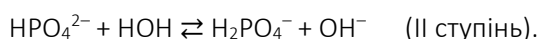
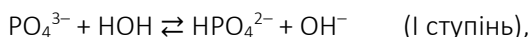
Гідроліз солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами, відбувається ступінчасто, причому продуктами гідролізу за аніоном є кислі солі. Наприклад, рівняння реакції гідролізу карбонату калію K_2CO_3 (поташу) або натрію Na_2CO_3 (соди) в скороченому іонному вигляді записують так:



Якщо зв'язувати іони OH^- , то гідрогенкарбонат-іон HCO_3^- може гідролізувати за другим ступенем:



Солі слабких трьохосновних кислот (H_3PO_4 , H_3AsO_4 та ін.) гідролізують практично у дві стадії, наприклад калій або натрій фосфати:



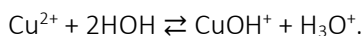
Тільки за умови зв'язування утворених гідроксид-іонів OH^- кислотою процес гідролізу може відбутися глибше, до утворення ортофосфатної кислоти H_3PO_4 :



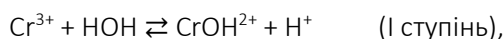
Гідроліз солей, утворених слабкими основами багатовалентних катіонів також відбувається ступінчасто. Він майже повністю припиняється на першій стадії і призводить до утворення основних солей. Наприклад, рівняння реакції гідролізу розчинних солей Купруму (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ або CuSO_4) в іонному вигляді можна записати так:

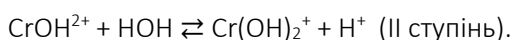


або, згідно з протолітичною теорією,



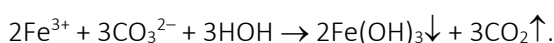
Солі, які утворені слабкими основами тривалентних катіонів $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$ та ін. гідролізують у дві стадії:



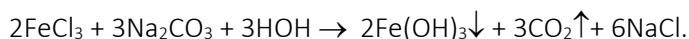


За третім ступенем гідролізу практично не відбувається, оскільки Гідроген-іони, що утворюються, зміщують рівновагу вліво. Тільки в разі розбавлення розчину, підвищення температури або зв'язування іонів H^+ лугом можна змістити рівновагу цієї реакції вправо. Вивчення гідролізу такого типу солей є важливим, оскільки іони перехідних металів входять до складу багатьох систем організму, тобто є іонами біогенних елементів.

Якщо в розчин солі ввести речовину, наприклад кислоту або луг, яка здатна зв'язувати продукти гідролізу, то згідно з принципом рухомої рівноваги Ле Шательє, рівновага зміститься вправо, у напрямку посилення гідролізу. Це використовують у тих випадках, коли необхідно посилити або призупинити процес гідролізу. При цьому іони H^+ або OH^- можна зв'язати не тільки введенням основи чи кислоти, й іншої солі. Наприклад, при змішуванні розчинів натрій карбонату і ферум (III) хлориду взаємне посилення гідролізу призводить до утворення осаду Fe(OH)_3 і виділення газу за рівнянням:



В молекулярному вигляді це рівняння можна записати так:



Отже, у цьому випадку гідроліз відбувається до кінця (незворотний гідроліз).

Рівновагу гідролізу можна змістити також, змінюючи температуру. У зв'язку з тим, що реакція гідролізу є ендотермічною, при підвищенні температури гідроліз солей посилюється.

Кількісно гідроліз, як оборотний процес, можна характеризувати двома величинами: ступенем (h) і константою гідролізу (K_r).

Ступінь гідролізу (h) - це відношення молярної концентрації солі, що зазнала гідролізу, до загальної молярної концентрації солі у цьому розчині:

$$h = \frac{c_{\text{гидр}}}{c_{\text{заг}}}. \quad (1)$$

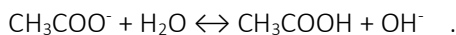
Константою гідролізу (K_r) називається відношення добутку молярних концентрацій речовин продуктів гідролізу до молярної концентрації речовин негідролізованих іонів солі у розчині.

- Перший тип гідролізу солей

Загальна форма запису рівняння реакції гідролізу солі типу Kt^+An^- , коли гідроліз відбувається за аніоном:



На прикладі солей першої групи, які гідролізують за аніоном, розглянемо розрахунок ступеня та константи гідролізу, а також визначення pH розчину солі. Так, солі ацетатної кислоти гідролізують у відповідності до рівняння:



Константа рівноваги даної реакції має вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}. \quad (2)$$

У процесі гідролізу кількість води практично стала і її можна перенести у ліву частину рівняння (2)

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (3)$$

Домножимо чисельник та знаменник рівняння (3) на концентрацію водневих іонів $[H^+]$ і отримаємо

$$K_{гидр} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}} . \quad (4)$$

У загальному вигляді маємо:

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_a} . \quad (5)$$

У відповідності до рівняння (5) константа гідролізу солі залежить тільки від природи і не залежить від концентрації солі.

Ступінь гідролізу як і ступінь дисоціації збільшується з розбавленням розчину:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{c_{соли}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_{соли}}} . \quad (6)$$

Ступінь гідролізу зростає зі зменшенням концентрації розчину солі. Чим слабкішою є кислота (чи основа), що утворюється внаслідок гідролізу, тим більшою мірою гідролізує ця сіль.

Поєднуючи рівняння (3) і (4) дістанемо:

$$\frac{[OH^-]^2}{c_{соол}} = \frac{K_w}{K_a} . \quad (7)$$

Звідки $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{соол}}{K_a}}$, після логарифмування останнього виразу отримаємо:

$$pOH = 7 - 1/2 pK_a - 1/2 \lg c_{соли}, \text{ або } pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \lg c_{соли} . \quad (8)$$

Для солей другої та третьої групи в результаті подібних дій отримаємо наступні вирази для розрахунків.

●● Другий тип гідролізу солей

Загальна форма запису рівняння реакції гідролізу солі типу Kt^+An^- , коли гідроліз відбувається за катіоном:



Константу гідролізу та ступінь гідролізу розраховують за формулами (9-11):

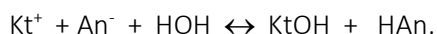
$$K_r = \frac{K_w}{K_b} , \quad (9)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{c_{соли}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c_{соли}}} , \quad (10)$$

$$pH = 1/2 pK_w - 1/2 pK_b - 1/2 \lg c_{соли} . \quad (11)$$

●●● Третій тип гідролізу солей

Загальна форма запису рівняння реакції гідролізу солі типу Kt^+An^- , коли гідроліз відбувається за катіоном і аніоном:



Константу гідролізу та ступінь гідролізу розраховують за формулами (12-14):

$$K_r = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}, \quad (12)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot K_b}}, \quad (13)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b. \quad (14)$$

Слід зауважити, що для солей третього типу константа, ступінь гідролізу та значення pH розчину не залежать від його концентрації.

Необхідні для розрахунків константи дисоціації слабких кислот можна знайти у [Додатку Б2](#), слабких основ - у [Додатку Б3](#), малорозчинних сполук - у [Додатку Б4](#).



Приклади

Приклад.

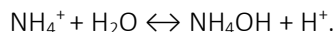
Розрахувати константу гідролізу і pH розчину амонію хлориду з молярною концентрацією 0,1 моль/л.

Розв'язок.

NH_4Cl – сіль, яка утворена катіоном слабкої основи ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK_b = 4,75$, [Додаток Б3](#)) і аніоном сильної кислоти.



Гідроліз відбувається за катіоном:



Для солей другого типу скористаємося рівнянням (9):

$$K_r = \frac{K_w}{K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Розрахуємо ступінь гідролізу солі (10):

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{c_{NH_4Cl}}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,4 \cdot 10^{-5}.$$

Значення pH розрахуємо за формулою (11):

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}.$$

Підставимо числові значення величин у рівняння:

$$pH = 7 - 2,38 + 0,5 = 5,12.$$

Відповідь: $K_r = 5,68 \cdot 10^{-10}$; $pH = 5,12$.

Більше прикладів розрахунків в розчинах солей, що підлягають гідролізу, та додаткову інформацію можна прочитати у навчальному посібнику [1, с. 52-62].



Питання для самоконтролю

1. Що таке гідроліз? Яка роль гідролізу в хімічних та біохімічних процесах?
2. Які з наведених солей зазнають гідролізу: Na_2SO_3 , $Ca(NO_3)_2$, KCN , $FeCl_3$, Na_3PO_4 , Cr_2S_3 , $Zn(NO_3)_2$? Скласти іонні рівняння реакцій для солей, що гідролізують, і вказати pH середовища.
3. Розчини деяких солей мають значення pH близьке до нейтрального. В якому випадку це відбувається? Навести приклади.
4. Дати визначення таким поняттям: ступінь гідролізу, константа гідролізу. Як змінюється ступінь гідролізу із збільшенням концентрації солі у розчині?
5. Навести приклади солей, ступінь гідролізу яких не залежить від концентрації солі у розчині.
6. Яким чином можна зменшити або збільшити гідроліз солі? Пояснити на прикладі розчинів $FeCl_3$ та Na_2CO_3 .
7. Як відбувається гідроліз солей багатоосновних кислот (багатокислотних основ)? Як при цьому змінюється ступінь гідролізу?
8. У яких випадках гідроліз відбувається повністю? Навести приклади солей, які підлягають незворотному гідролізу.
9. При змішуванні рівних об'ємів розчинів оцтової кислоти та їдкого калі однакової концентрації утворюється розчин, pH якого більше 7. Пояснити чому?
10. Як визначають експериментально і обчислюють теоретично pH розчинів солей, що зазнають гідролізу?



Практичне завдання

1. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: амоній хлорид, натрій ортофосфат, ферум (III) ацетат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину амонію хлориду з молярною концентрацією 0,01 моль/л.
2. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: карбонат амонію, хлорид олова (II), ацетат натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату натрію з молярною концентрацією 0,1 моль/л.
3. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: амоній амонію, натрій натрію, ферум (III) ацетат, хлорид калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ферум (III) ацетату з молярною концентрацією 0,12 моль/л.
4. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: карбонат амонію, хлорид олова, ортофосфат натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ортофосфату натрію з молярною концентрацією 0,05 моль/л.
5. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: хлорид натрію, нітрат цинку, алюмінат натрію, ціанід амонію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених

- сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ціаніду амонію з молярною концентрацією 0,3 моль/л.
6. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: карбонат натрію, сульфат цинку, ацетат алюмінію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату алюмінію з молярною концентрацією 0,2 моль/л.
 7. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: барій нітрат, калій ацетат, амоній сульфат, купрум сульфат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину сульфату амонію з молярною концентрацією 0,01 моль/л.
 8. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфід амонію, хлорид свинцю, ацетат калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату калію з молярною концентрацією 0,02 моль/л.
 9. Складіть молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: натрій карбонат, ферум (III) хлорид, амоній ацетат, калій нітрит. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину нітриту калію з молярною концентрацією 0,001 моль/л.
 10. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: барій нітрат, кальцій ацетат, амоній сульфат, купрум сульфат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату кальцію з молярною концентрацією 0,03 моль/л.
 11. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфід калію, нітрит натрію, карбонат калію, ацетат калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину сульфиду калію з молярною концентрацією 0,009 моль/л.
 12. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфід амонію, нітрат алюмінію, карбонат кальцію, нітрат свинцю. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину нітрату свинцю з молярною концентрацією 0,01 моль/л.
 13. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: хлорид алюмінію, фосфат калію, сульфід натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз наведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину сульфиту натрію з молярною концентрацією 0,001 моль/л.
 14. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: хлорид олова, сульфід натрію, сульфат калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату натрію з молярною концентрацією 0,015 моль/л.
 15. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: нітрат натрію, хлорид сурми, сульфід калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату кальцію з молярною концентрацією 0,5 моль/л.
 16. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: ферум (III) хлорид, натрій карбонат, калій нітрат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ферум (III) хлориду з молярною концентрацією 0,005 моль/л.
 17. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: нітрат натрію, ацетат алюмінію, хлорид амонію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату амонію з молярною концентрацією 0,003 моль/л.
 18. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: хлорид бісмуту, фосфат натрію, сульфід натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину фосфату натрію з молярною концентрацією 0,01 моль/л.

19. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: карбонат калію, нітрат свинцю, хлорид натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як знизити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ацетату натрію з молярною концентрацією 0,004 моль/л.
20. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: амоній сульфід, натрій нітрит, ферум (III) хлорид. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину нітриту натрію з молярною концентрацією 0,04 моль/л.
21. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: карбонат амонію, нітрат ртуті, хлорид калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину карбонату натрію з молярною концентрацією 0,007 моль/л.
22. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: ферум (III) ацетат, амоній нітрат, алюміній сульфат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ферум (III) ацетату з молярною концентрацією 0,008 моль/л.
23. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: хром хлорид, амоній гідрокарбонат, аргентум нітрат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину аргентум нітрату з молярною концентрацією 0,08 моль/л.
24. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфат хрому, хлорид барію, бромід натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину бромиду натрію з молярною концентрацією 0,001 моль/л.
25. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: нітрит калію, нітрит кальцію, хлорат амонію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину хлорату амонію з молярною концентрацією 0,061 моль/л.
26. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфат амонію, перхлорат кальцію, йодид калію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину йодиду калію з молярною концентрацією 0,16 моль/л.
27. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфід калію, сульфід калію, фосфат натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину фосфату натрію з молярною концентрацією 0,13 моль/л.
28. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: сульфід барію, карбонат калію, арсенат натрію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину сульфиду барію з молярною концентрацією 0,012 моль/л.
29. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: гідросульфід калію, перхлорат натрію, ціанід амонію. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину ціаниду амонію з молярною концентрацією 0,02 моль/л.
30. Скласти молекулярні та іонні рівняння гідролізу солей: натрій гідросульфід, цинк сульфат, купрум (II) нітрат. Яка реакція розчинів цих сполук? Як зменшити чи підсилити гідроліз приведених сполук? Розрахувати константу гідролізу і pH розчину сульфату цинку з молярною концентрацією 0,002 моль/л.



Тести

1. Гідроліз – це реакція...
 - A) дисоціації солей у водних розчинах;
 - B) взаємодії іонів солей з молекулами води з утворенням молекул слабких електролітів, малорозчинних речовин, газів;
 - C) дисоціації слабких кислот та основ;
 - D) взаємодії іонів солей з молекулами води з утворенням молекул сильних електролітів;
 - E) розчинення у воді молекул малорозчинних речовин.

2. Які із зазначених солей у водному розчині не піддається гідролізу? Обрати 2 правильні відповіді.
 - A) Na_2CO_3 ;
 - B) NaCl ;
 - C) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$;
 - D) CH_3COONa ;
 - E) KNO_3 .
3. Яку реакцію має розчин, отриманий при змішуванні рівних об'ємів 0,1М розчинів HCl та NH_4OH ?
 - A) кислую;
 - B) нейтральну;
 - C) лужну;
 - D) солону;
 - E) амоніачну.
4. Які з зазначених солей підлягають незворотному гідролізу? Обрати 2 правильні відповіді.
 - A) Cu_2CO_3 ;
 - B) AgCl ;
 - C) Cr_2S_3 ;
 - D) $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$;
 - E) CaSiO_3 .
5. За якою формулою можна розрахувати значення pH у розчині солі, яка утворена слабкою кислотою та слабкою основою?
 - A) $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$;
 - B) $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$;
 - C) $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$;
 - D) $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b$;
 - E) $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}}$.
6. Розчини яких солей мають значення $\text{pH} \approx 7$? Обрати 2 правильні відповіді.
 - A) Cu_2CO_3 ;
 - B) AgCl ;
 - C) Cr_2S_3 ;
 - D) CH_3COOK ;
 - E) CaSiO_3 .
7. Обрати сіль, гідроліз якої відбувається за аніоном, тобто за такою схемою: $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$.
 - A) NH_4NO_3 ;
 - B) Na_2SO_4 ;
 - C) AlCl_3 ;
 - D) KI ;
 - E) KCN .
8. Обрати сіль, гідроліз якої відбувається за катіоном, тобто за такою схемою: $\text{Kt}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KtOH} + \text{H}^+$.
 - A) NH_4NO_3 ;
 - B) Na_2SO_3 ;
 - C) CaCl_2 ;
 - D) KNO_3 ;
 - E) KCNS .

9. Яка з наведених солей в найбільшій мірі зазнає гідролізу? Обрати одну правильну відповідь.

- A) CuSO_4 ;
- B) FeCl_2 ;
- C) CaCl_2 ;
- D) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- E) K_2SO_3

10. Для зменшення ступеня гідролізу солі сильної основи та слабкої кислоти, необхідно до розчину солі додати:

- A) сильну кислоту;
- B) слабку кислоту;
- C) розчин лугу;
- D) розчин іншої солі;
- E) воду.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 52-62.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.5. Протолітичні рівноваги в буферних розчинах



Поняття та його визначення

Буферні розчини (буферні системи або суміші) – це розчини, які здатні зберігати постійну концентрацію Гідроген-іонів, тобто значення pH середовища при добавлянні до них невеликої кількості сильної кислоти чи лугу або при розбавлянні їх.

Буферна дія – здатність буферного розчину стійко зберігати сталість pH.

Буферна ємність – кількість моль речовини сильної кислоти або сильної основи, яку потрібно додати до одного літру буферного розчину, щоб змінити його pH на одиницю.



Основні теоретичні положення

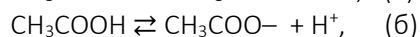
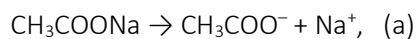
Буферними системами називають розчини, здатні зберігати практично сталу концентрацію іонів Гідрогену, тобто pH середовища, при добавлянні до них невеликих кількостей кислоти чи лугу та при розбавлянні.

В аналітичній практиці застосовують буферні системи, що містять:

- слабку кислоту і сіль цієї кислоти, утворену сильною основою, наприклад,
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатний буферний розчин),
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (гідрогенкарбонатний буферний розчин);
- слабку основу і сіль цієї основи, утворену сильною кислотою, наприклад,
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (амонійний буферний розчин);
- суміш солей багатоосновних кислот, наприклад,
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (фосфатний буферний розчин),
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (карбонатний буферний розчин).

Вибір буферних розчинів зумовлюється, насамперед, необхідним інтервалом pH, який залежить від природи буферного розчину та співвідношення його компонентів. Величина pH, за якої проявляється буферна дія суміші, залежить від співвідношення у буферному розчині концентрацій спряжених кислоти і основи, від константи іонізації слабкої кислоти чи основи, які входять до складу суміші.

● Розглянемо ацетатну буферну суміш (діапазон pH = 3,7–5,6). Запишемо рівняння електролітичної дисоціації компонентів буферного розчину і математичний вираз константи дисоціації кислоти як слабого електроліту:



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

З останнього рівняння визначимо концентрацію іонів Гідрогену:

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

Враховуючи те, що концентрація кислоти в стані рівноваги практично дорівнює вихідній концентрації, а ацетат-іона – концентрації солі CH_3COONa , яка у розчині дисоціює повністю, отримаємо:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{солі}}}$$

Прологарифмувавши останній вираз і помноживши його на -1 , дістанемо:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{солі}}} \quad (1)$$

Рівняння (1) називають рівнянням Гендерсона-Гассельбаха. Його використовують для обчислення концентрації Гідроген-іонів і pH кислотних буферних систем.

Механізм буферної дії ацетатного буферного розчину пояснюють так.

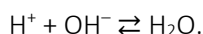
За рахунок часткової дисоціації слабкої кислоти (б) і повної дисоціації солі (а) у розчині містяться одночасно іони CH_3COO^- , H^+ і Na^+ .

Якщо до нього додати розчин сильної кислоти, то іони Гідрогену реагуватимуть з аніонами солі, утворюючи слабку ацетатну кислоту:



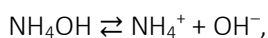
Отже, як впливає з рівняння (в), сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої.

При додаванні до ацетатного буферного розчину сильної основи гідроксид-іони будуть взаємодіяти з іонами Гідрогену з утворенням малодисоційованих молекул води за рівнянням



Зменшення концентрації Гідроген-іонів у розчині призведе до зміщення рівноваги реакції (б), отже pH буферного розчину майже не змінюється.

●● Розглянемо рівноважні процеси в основних буферних системах, до яких належить амонійний буферний розчин (діапазон pH = 8,4 – 10,3). Амоній гідроксид NH_4OH належить до слабких основ і в розчині дисоціює частково, а сіль NH_4Cl – дисоціює повністю:



Запишемо вираз константи дисоціації для першої реакції і визначимо за ним концентрацію гідроксид-іонів:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \text{ звідки } [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^]}.$$

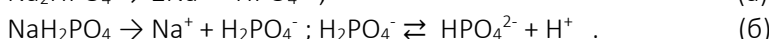
Враховуючи те, що рівноважна концентрація недисоційованих молекул основи приблизно дорівнює її початковій концентрації, а катіонів амонію – концентрації солі, дістанемо:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{солі}}}.$$

У логарифмічному вигляді це рівняння запишемо так:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{солі}}}, \quad \text{або} \quad \text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{солі}}} \quad (2)$$

●●● Розглянемо фосфатну буферну суміш (діапазон pH = 5,9 – 8,0). Він складається з двох кислих солей фосфатної кислоти – натрій дигідрогенфосфату NaH_2PO_4 (у буферній системі виконує роль «кислоти») і натрій гідрогенфосфату Na_2HPO_4 (виконує функцію «солі»).



Механізм буферної дії та формули для розрахунку pH такі ж самі, як і у випадку ацетатного буферного розчину (див. вище формула 1).

Під час практичного застосування будь-якого буферного розчину слід пам'ятати, що здатність буферних систем до підтримання сталості рН середовища в разі добавляння кислоти або лугу є обмеженою. Для кількісної оцінки стійкості буферних систем проти дії кислот чи лугів використовують поняття про буферну ємність.

Буферною ємністю називають кількість моль-еквівалентів сильної кислоти або лугу, яку необхідно додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб змінити значення його рН на одиницю.

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів буферної суміші та їх співвідношення. Вона буде оптимальною в межах рН, що визначається за формулою: $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$.

Отже, найбільшу буферну ємність мають розчини, в яких концентрації обох компонентів однакові. У такому разі рН розчину дорівнює pK_a кислоти або pK_b основи відповідно для кислотних і основних буферних розчинів.

Додаткова інформація про буферні розчини та приклади розрахунків наведені у навчальному посібнику [1, с. 43-52].



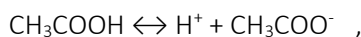
Приклади

Приклад 1.

Розрахувати рН ацетатної буферної суміші, яка містить у 1 дм³ розчину 0,2 моль кожного з компонентів. Як зміниться рН при додаванні до 1 дм³ суміші: а) 0,01 моль HCl; б) 0,01 моль NaOH.

Розв'язок.

До складу ацетатної буферної суміші входить ацетатна кислота і натрію ацетат. Ацетатна кислота – слабкий електроліт і дисоціює за рівнянням:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \quad \text{pK}_a = 4,76 \text{ (див. [Додаток Б2](#))}.$$

Натрію ацетат – сильний електроліт, дисоціює повністю:



У присутності однойменних іонів рівновага дуже зміщена ліворуч, тобто концентрацію кислоти можна прийняти рівною її початковій концентрації:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{кислоти}} .$$

Унаслідок того, що ацетатна кислота – слабкий електроліт, то майже всі CH_3COO^- -іони утворюються внаслідок дисоціації солі:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{солі}} .$$

Визначаємо $[\text{H}^+]$:

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

Визначаємо рН ацетатної буферної суміші за формулою (1), якщо $c_{\text{кисл}} = c_{\text{солі}} = 0,2 \text{ моль/дм}^3$:

$$\text{pH}_1 = 4,76 - \lg \frac{0,2}{0,2} = 4,76 .$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моль HCl, то внаслідок реакції між HCl і CH₃COONa концентрація ацетатної кислоти зросте до 0,21 моль/дм³, а концентрація CH₃COO⁻ -іонів знизиться до 0,19 моль/дм³.

Відповідно змінюється і значення pH розчину:

$$pH_2 = 4,76 - \lg \frac{0,21}{0,19} = 4,72.$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моль NaOH, то внаслідок взаємодії NaOH і CH₃COOH концентрація [CH₃COO⁻] - іонів зросте до 0,21 моль/дм³, а концентрація ацетатної кислоти знизиться до 0,19 моль/дм³.

Тоді:

$$pH_3 = 4,76 - \lg \frac{0,19}{0,21} = 4,80.$$

Відповідь: pH₁ = 4,76; pH₂ = 4,72; pH₃ = 4,80.

Приклад 2.

Розрахувати буферну ємність ацетатної буферної суміші, яка містить у 1 л розчину по 1 молю кожного з компонентів (константа дисоціації ацетатної кислоти pK_a = 4,76, див. [Додаток Б2](#)).

Розв'язок.

Кількісно буферну ємність визначають як кількість речовини сильної кислоти або основи, яку необхідно додати до 1 л розчину, щоб змінити його pH на одиницю.

За даними задачі співвідношення c_{кисл}/c_{солі} = 1, тому pH = pK_a = 4,76.

1) Щоб зменшити pH на одиницю, тобто збільшити концентрацію гідроген-іонів в 10 разів, необхідно додати до розчину таку кількість моль кислоти, щоб співвідношення c_{кисл}/c_{солі} = 10. При збільшенні кількості моль кислоти на x, кількість моль солі зменшується також на x. Таким чином, можна скласти рівняння:

$$\frac{1+x}{1-x} = 10; \text{ звідки } x = 9:11 = 0,818 \text{ моль/л.}$$

Для перевірки правильності нашого рішення розраховуємо концентрацію гідроген-іонів та pH розчину після додавання 0,818 моль хлоридної кислоти:

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{1,818}{0,182} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } pH = 3,76; \Delta pH = 1.$$

2) Розраховуємо кількість лугу для збільшення pH розчину на одиницю. У цьому випадку до розчину треба додати стільки моль лугу, щоб співвідношення c_{кисл}/c_{солі} = 0,1. Додавання у моль лугу зменшить кількість кислоти, та збільшить кількість солі у суміші на у моль:

$$\frac{1-y}{1+y} = 0,1; \text{ звідки } y = 0,818 \text{ моль/л.}$$

При перевірці рішення знаходимо:

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,182}{1,818} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л, } pH = 5,76; \Delta pH = 1.$$

Відповідь: Буферна ємність 1 л даної ацетатної буферної суміші складає 0,818 моль хлоридної кислоти та 0,818 моль лугу.



Питання для самоконтролю

1. Дати визначення таким поняттям: буферний розчин, буферна дія.
2. Навести приклади кислотних на основних буферних систем.
3. Написати рівняння реакції, які пояснюють механізм дії фосфатного ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$) і карбонатного ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) буферних розчинів.
4. Вивести формули для визначення $[\text{H}^+]$ і pH ацетатного буферного розчину.
5. Вивести формули для визначення $[\text{H}^+]$ і pH амонійного буферного розчину.
6. Пояснити механізм дії амонійного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
7. Пояснити механізм дії ацетатного буферного розчину при взаємодії його компонентів із HCl і NaOH.
8. Чи зміниться pH буферного розчину від розведення його водою в 10 раз?
9. Які чинники впливають на буферну ємність? За яких умов буферна ємність досягає максимального значення?
10. Навести приклади використання буферних розчинів в якісному аналізі.



Практичне завдання

1-30. Визначити $[\text{H}^+]$ і pH буферного розчину. Написати рівняння реакцій взаємодії буферного розчину з невеликими кількостями сильних кислот і основ. Пояснити дію буферного розчину по регулюванню $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ у водному розчині при додаванні кислот і лугів. Константи дисоціації слабких кислот та основ див. у [Додатку Б2](#) та [Додатку Б3](#).

1. Суміш рівних об'ємів 0,5 М розчину KH_2PO_4 і 0,5 М розчину K_2HPO_4 .
2. Суміш рівних об'ємів 0,1 М розчину HCOOH і 1 н. розчину HCOONa .
3. Суміш рівних об'ємів 0,5 М розчину CH_3COOH і 0,5 М розчину CH_3COONa .
4. Суміш рівних об'ємів 1 М розчину HCOOH і 1 М розчину HCOOK .
5. Суміш рівних об'ємів 0,5 М розчину NH_4OH і 0,5 М розчину NH_4Cl .
6. Суміш рівних об'ємів 1 М розчину KH_2PO_4 і 1 М розчину K_2HPO_4 .
7. Суміш 25 cm^3 0,2 М розчину CH_3COOH і 15 cm^3 0,1 М розчину CH_3COONa .
8. Розчину, який утворюється при додаванні 23 г HCOOH і 21 г HCOOK до 2 dm^3 води.
9. Суміш 100 cm^3 0,0375 М розчину CH_3COOH і 0,102 г CH_3COONa .
10. Суміш 50 cm^3 0,1 М розчину KH_2PO_4 і 25 cm^3 0,2 М розчину K_2HPO_4 .
11. Суміш 30 cm^3 0,1 М розчину Na_2CO_3 і 15 cm^3 0,1 М розчину NaHCO_3 .
12. Суміш 70 cm^3 0,2 М розчину KH_2Cit і 30 cm^3 0,1 М розчину K_2HCit , де Cit^{3-} - аніон лимонної кислоти.
13. Суміш 30 cm^3 0,1 М розчину оцтової кислоти і 50 cm^3 0,3 М розчину ацетату натрію.
14. Суміш 25 cm^3 0,03 М розчину фторидної кислоти і 40 cm^3 0,2 М розчину калію фториду.
15. Суміш 40 cm^3 0,2 М розчину ціанової кислоти і 10 cm^3 0,02 М розчину ціанату натрію.
16. Суміш 20 cm^3 0,05 М розчину азотистої кислоти і 40 cm^3 0,02 М розчину натрію нітриту.
17. Суміш 10 cm^3 0,2 М розчину пропіонової кислоти і 70 cm^3 2 М розчину пропіонату калію.
18. Суміш 50 cm^3 0,5 М розчину монохлороцтової кислоти і 200 cm^3 0,5 М розчину монохлороцетату калію.
19. Суміш рівних об'ємів 1 М розчинів HCOOH і HCOOK .
20. Суміш рівних об'ємів 1 М водних розчинів амоніаку і хлористого амонію.
21. Суміш рівних об'ємів 0,2 М розчину HCOOH і 0,2 М розчину HCOOK .
22. Суміш 50 cm^3 1 М розчину CH_3COOH і 100 cm^3 0,1 М розчину NaOH .
23. Суміш рівних об'ємів 1 н. розчину CH_3COOH і 0,1 н. розчину CH_3COONa .
24. Суміш рівних об'ємів 0,1 М розчинів NH_4OH і NH_4Cl .
25. Суміш рівних об'ємів 0,1 н. розчину NH_4OH і 1 н. розчину NH_4NO_3 .
26. Суміш 1 н. розчину HCOOH і 0,1 н. розчину NaOH однакового об'єму.
27. Суміш 100 cm^3 0,1 М розчину HCOOH і 50 cm^3 0,1 М розчину NaOH .

28. Суміш рівних об'ємів 1 М розчину KH_2PO_4 і 1 М розчину K_2HPO_4 .
 29. Суміш 25 см³ 0,2 М розчину CH_3COOH і 15 см³ 0,1 М розчину CH_3COONa .
 30. Розчину, який утворюється при додаванні 10 г HCOOH і 10 г HCOOK до 1 дм³ води.



Тести

- Характерною властивістю буферних систем є...
 - зміна величини рН при додаванні води;
 - постійність величини рН при додаванні невеликої кількості кислот і основ;
 - незалежність рН від температури;
 - значна зміна рН при розведенні;
 - постійність величини рН при додаванні великої кількості кислот і основ.
- Що таке буферна ємність розчину за кислотою?
 - кількість моль кислоти у 1 л буферного розчину;
 - кількість моль-еквівалентів кислоти, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити рН розчину на одиницю;
 - кількість грам кислоти, необхідне для зміни рН буферного розчину;
 - число моль речовини, необхідне для зміни рН 1 л буферного розчину;
 - об'єм кислоти, необхідний для зміни рН 1 літра буферного розчину.
- Що таке буферна ємність розчину за лугом?
 - кількість моль основи у 1 л буферного розчину;
 - об'єм луку, необхідний для зміни рН 1 літра буферного розчину;
 - кількість грам луку, необхідне для зміни рН буферного розчину;
 - кількість моль-еквівалентів луку, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити рН розчину на одиницю;
 - число моль речовини, необхідне для зміни рН 1 л буферного розчину.
- За яких концентрацій (моль/л) компонентів амоніачний буферний розчин буде мати максимальну буферну ємність:
 - $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,4$ і $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3$;
 - $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,3$ і $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,2$;
 - $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2$ і $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,02$;
 - $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,3$ і $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,3$;
 - $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,01$ і $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,4$.
- Обрати рівняння для розрахунку рН основного буферу:
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}\right)$;
 - $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}\right)$;
 - $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg\left(\frac{[\text{основа}]}{[\text{сіль}]}\right)$;
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}\right)$;
 - $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]}\right)$.
- Обрати рівняння для розрахунку рН кислотного буферу:
 - $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]}\right)$;
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}\right)$;
 - $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg\left(\frac{[\text{основа}]}{[\text{сіль}]}\right)$;
 - $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}\right)$;
 - $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}\right)$.

7. Буферна ємність кислотної буферної системи залежить від:
- A) концентрації кислоти у буферному розчині;
 - B) співвідношення компонентів буферного розчину;
 - C) величини константи дисоціації кислоти;
 - D) природи речовин, що входять до складу буферного розчину;
 - E) від величини водневого показника буферного розчину.
8. Водневий показник буферного розчину, який виготовлено змішуванням 200 см³ 0,2 М розчину CH₃COOH та 200 см³ 0,2 М розчину CH₃COONa, має значення:
- A) 5,31;
 - B) 3,97;
 - C) 4,76;
 - D) 4,54;
 - E) 4,21.
9. Водневий показник буферного розчину, який виготовлено змішуванням рівних об'ємів 0,1 М розчину NH₄OH та 0,1 М розчину NH₄Cl, має значення:
- A) 9,54;
 - B) 9,83;
 - C) 8,61;
 - D) 10,27;
 - E) 9,25.
10. При змішуванні яких розчинів утворюється буферна система?
- A) CH₃COOH + HCl;
 - B) NH₄OH + NaOH;
 - C) NH₄OH + NH₄Cl;
 - D) HCl + NaCl;
 - E) Na₂SO₄ + NaCl.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 43-52.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.6. Рівноваги в розчинах комплексних сполук



Поняття та його визначення

Комплексні сполуки – це сполуки, до складу яких входять комплексні частинки (комплекси), що вміщують центральний атом (комплексоутворювач) оточений лігандами.

Комплексоутворювач (к.у.) – центральний атом комплексної сполуки.

Координаційне число (к.ч.) – число хімічних зв'язків, утворених центральним атомом з лігандами.

Ліганди (аденди) – атоми, функціональні групи або молекули, що зв'язані ковалентним зв'язком із центральним атомом у координаційних сполуках.

Дентатність – кількісна характеристика лігандів, що визначається як число координаційних місць, які певний ліганд займає у внутрішній координаційній сфері комплексу.



Основні теоретичні положення

В аналітичній хімії широко використовують реакції комплексоутворення, в результаті яких утворюються хімічні сполуки особливого виду, так звані **комплексні**, або **координаційні, сполуки (КС)**. Їх застосовують у хімічному аналізі для виявлення та розділення іонів, розчинення осадів, кількісного визначення деяких речовин. Порівняно зі звичайними ці реакції характеризуються більшою специфічністю, що дає можливість проводити аналіз складних сумішей без їх розділення.

Комплексні сполуки відіграють важливу роль у біохімічних процесах, адже переважна більшість хімічних елементів міститься в органах і тканинах у вигляді комплексних сполук з різними біомолекулами.

Комплексні сполуки були одержані ще всередині XIX ст. Наприкінці століття було встановлено, що в багатьох сполуках крім основних валентних зв'язків існують додаткові взаємодії, які на той час не можна було пояснити на підставі класичного вчення про валентність. У 1893 р. швейцарський хімік А. Вернер систематизував відомі на той час дані і створив координаційну теорію, суть якої полягає ось у чому:

- Крім головних валентностей атоми мають додаткові (побічні) валентності.
- Насичення основних валентностей призводить до утворення сполук першого порядку типу HCl , H_2O , CuCl_2 , SO_3 тощо.
- Насичення побічних валентностей лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад NH_4Br , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, які називають комплексними.
- Комплексні сполуки мають центричну будову, оскільки всі групи, що входять до їх складу, певним чином розташовані навколо атома-комплексоутворювача, або центрального атома (іона).

Комплексними сполуками називають стійкі хімічні сполуки, у вузлах кристалічної ґратки яких знаходяться складні частинки, що містять центральний атом (іон) і молекули або іони, що його оточують.

Наприклад, у сполуках $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (I) і $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (II) центральним атомом, тобто **комплексоутворювачем (к.у.)** є іони Ag^+ і Zn^{2+} . Вони оточені нейтральними молекулами амоніаку NH_3 в сполуці (I) або гідроксид-іонами OH^- – у сполуці (II), які називають **лігандами**, або **адендами**. Комплексоутворювач (здебільшого це іон металу Me^{n+} і рідше метал Me) разом з лігандами утворює **внутрішню координаційну сферу**, яка може бути як електронейтральною, так і у формі катіона чи аніона. Іони Cl^- або K^+ , які приєднуються до внутрішньої координаційної сфери іонним зв'язком, утворюють **зовнішню координаційну сферу** (рис. 1):

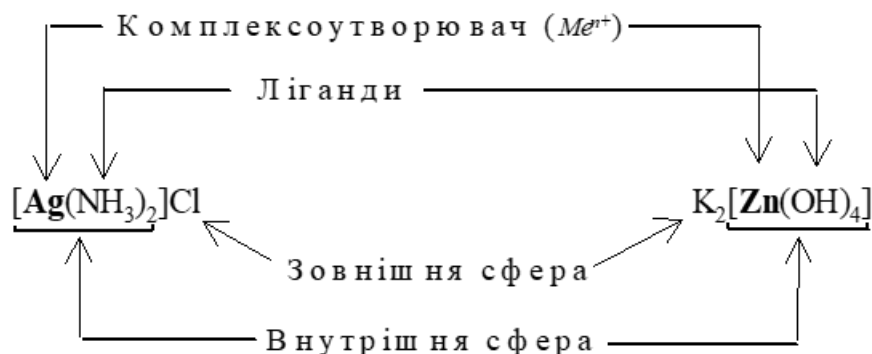


Рис. 1. Будова та склад комплексних сполук різного типу

Центральним атомом можуть бути різні хімічні елементи, однак найбільшу здатність до комплексоутворення виявляють d-елементи. Лужні та лужноземельні метали є менш активними комплексоутворювачами. Такі неметали, як B, Si, P, As виконують роль центрального атома в КС типу $K[BH_4]$, $H_2[SiF_6]$, $K[PF_6]$ та ін.

Комплексоутворювач характеризується **координаційним числом (к.ч.)**, яке показує, скільки простих лігандів координується навколо центрального атома. Іншими словами к.ч. – це число зв'язків, за допомогою яких ліганди сполучені з комплексоутворювачем. Воно залежить від природи комплексоутворювача та лігандів. Зі збільшенням ступеня окиснення центрального атома зростає і к.ч., яке, як правило, вдвічі більше від валентності комплексоутворювача і здебільшого має значення 2, 4, 6.

Важливою характеристикою **лігандів L** є їхня координаційна ємність, або дентатність. **Дентатність** – це кількість місць, які займає певний ліганд у внутрішній координаційній сфері комплексу. За цією ознакою ліганди поділяють на моно-, бі-, три- і полідентатні. Монодентатний ліганд займає одне місце в координаційній сфері, наприклад нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO , NO та одновалентні кислотні

залишки Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , OH^- , CNS^- . Бідентатними лігандами є аніони двох- та багатоосновних кислот – CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, етилендіамін $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ (En) та більшість амінокислот. До тридентатних відносять аспарагінову кислоту, до полідентатних – деякі амінокарбонові та поліамінокарбонові кислоти.

Комплексні сполуки систематизують за зарядом внутрішньої координаційної сфери та за природою лігандів, що входять до їх складу.

● За зарядом внутрішньої координаційної сфери бувають:

- КС з комплексним катіоном: $[Zn(NH_3)_4]SO_4$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ (роль лігандів виконують нейтральні молекули);
- КС з комплексним аніоном, де лігандами є кислотні залишки: $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$;
- електронейтральні КС, у яких абсолютна величина заряду комплексоутворювача і лігандів однакові: $Ni(CO)_4$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(H_2O)_3Cl_3]$.

●● За природою лігандів розрізняють:

- сполуки, що містять ліганди молекулярної будови – воду, амоніак, карбон (II) оксид, наприклад: аквакомплекси – $[Zn(H_2O)_4]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Br_3$; аміакати – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(NH_3)_6]NO_3$; карбоніли – $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$;
- сполуки, що містять гідроксид-іони OH^- , – гідроксокомплекси, наприклад такі: $K_3[Cr(OH)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$;
- сполуки, що містять різноманітні кислотні залишки, – ацидокомплекси, серед яких зазначимо:
 - цианідні – $K_2[Cu(CN)_4]$, $Na[Ag(CN)_2]$;
 - галогенідні – $Na_4[NiF_6]$, $K_2[HgCl_4]$;
 - тіоціанатні (роданідні) – $K_2[V(SCN)_6]$, $K_2[Hg(SCN)_4]$;
 - тіосульфатні – $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ та ін.;
- сполуки, що містять ліганди різних класів, – змішані КС: $K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, $Na_2[Pt(CN)_4Br_2]$ тощо.

Координаційні сполуки називають за систематичною номенклатурою, наприклад:

КС з комплексним катіоном	КС з комплексним аніоном	Електронейтральні КС
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ Тетраамінкупрум(II) сульфат $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ Гексаакваферум (III) хлорид	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Калій гексацианоферат(III) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ Натрій гексагідроксоалюмінат	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ Пентакарбоніл феруму $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ Діаміндибром платина

Ці назви утворюють так. Спочатку в називному відмінку називають катіон (простий або комплексний), потім простий (або комплексний) аніон. Назви катіонних комплексів не мають спеціальних закінчень, а аніонні мають суфікс -ат, що додається до кореня назви центрального атома.

Ліганди, що входять до складу комплексу, перелічують за абеткою, вказуючи їх число, а потім називають центральний атом і в дужках римськими цифрами зазначають ступінь його окиснення.

Якщо з комплексоутворювачем координуються бідентатні ліганди, то утворюються циклічні комплекси (рис. 2). У таких комплексах ліганд разом з комплексоутворювачем утворює замкнутий цикл за рахунок координаційних зв'язків, наприклад у сполуці (а), змішаних зв'язків, як у сполуці (б) або суто іонного зв'язку, як в оксалаті купруму (в).

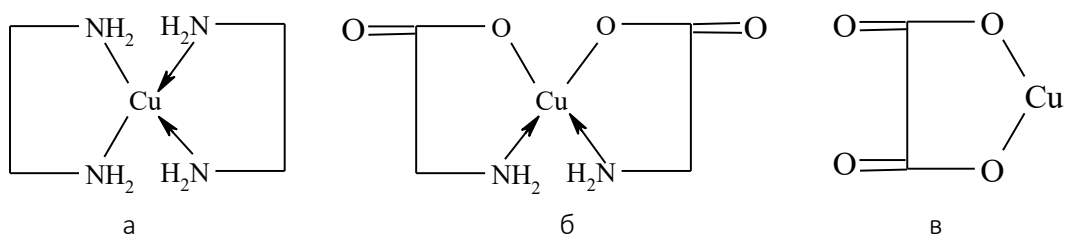
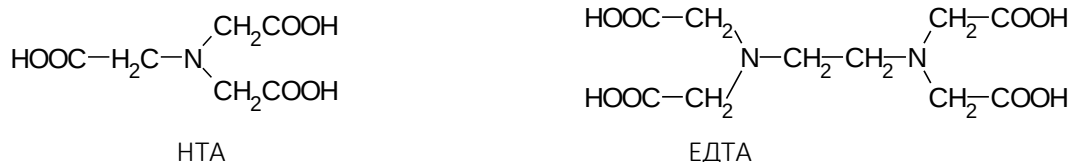


Рис. 2. Утворення замкнутих циклів за рахунок різного типу хімічних зв'язків

Як впливає з наведених на рис. 2 циклічних структур, у комплексі іона $\text{Cu}(\text{II})$ з гліцином $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ (б) ліганд сполучений з комплексоутворювачем донорно-акцепторним та іонним зв'язками. Комплексні сполуки такого типу називають внутрішньокмплесними сполуками, або **хелатами**. Структура цих сполук нагадує клешні, якими молекули органічних сполук ніби захоплюють іони металів. Наприклад, хелатні комплекси утворюються в разі взаємодії іонів металів з амінокарбоновими кислотами та їх похідними, а також з порфіриновим та кориновим циклами. Такі сполуки, як вже зазначалось, мають велике біологічне значення.

Багато внутрішньокмплесних сполук практично не розчинні у воді і мають інтенсивне забарвлення, що дає можливість використовувати їх в аналітичній хімії. З органічних лігандів широкого застосування в хімічному аналізі набули комплексони.

Комплексони – це полідентатні ліганди, до яких належать поліамінокарбонові кислоти, зокрема нітрилотриацетатна кислота (НТА) та етилендіамінотетраацетатна кислота (ЕДТА):



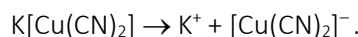
Найбільше значення в хімії, екології, фармації мають солі ЕДТА, зокрема натрієва сіль цієї кислоти Na_2EDTA – натрій едетат, або трилон Б, яку застосовують в об'ємному аналізі.

Комплексони характеризуються високою вибірковою здатністю зв'язувати іони різних металів, тому їх широко використовують в аналізі металів. Механізм дії усіх комплексонів базується на утворенні хелатів (комплексонатів).

Комплексні сполуки вступають у різноманітні хімічні реакції: заміщення, обміну, ізомеризації, а також беруть участь в окисно-відновних процесах. Однак для аналітичної хімії велике значення має їх

поведінка у водних розчинах, тобто вірогідність реакцій комплексоутворення з тими чи іншими лігандами та стійкість утворених комплексів.

Усі координаційні сполуки, крім електронейтральних (зокрема, карбонілів перехідних металів $\text{Me}(\text{CO})_n$ та комплексів без зовнішньої координаційної сфери типу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$), у водних розчинах виявляють властивості сильних електролітів. Вони легко дисоціюють на комплексний іон та іони зовнішньої координаційної сфери, наприклад:



Таку дисоціацію комплексних сполук у водних розчинах називають первинною.

Комплексні іони дисоціюють далі, утворюючи іони або молекули. Цей процес, що відбувається ступінчасто, називають вторинною дисоціацією. Зокрема, під час дисоціації комплексного іона $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ у розчині встановлюються такі рівноважні стани:



Кожна стадія дисоціації комплексу характеризується певною константою рівноваги, яку називають ступінчастою константою дисоціації комплексного іона. Так, аніон $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ характеризується двома такими константами – K_1 і K_2 :

$$K_1 = \frac{[\text{CuCN}] \cdot [\text{CN}^-]}{[[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-]}, \quad K_2 = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{CuCN}]}.$$

Добуток ступінчастих констант $K_1 K_2$ є виразом загальної константи дисоціації комплексу, або **константи нестійкості** K_n :

$$K_n = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-]}.$$

Значення констант дисоціації комплексних іонів наводяться в довідкових таблицях. Їх використовують для характеристики стійкості комплексних іонів у водних розчинах. Комплекс тим стійкіший, чим менше значення його константи нестійкості.

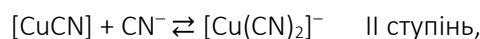
Часто в літературі для оцінки стійкості комплексних іонів використовують величину, обернену константі дисоціації комплексу. Її називають **константою стійкості**, або константою утворення комплексу, і позначають β :

$$\beta = 1/K_d = 1/K_n. \quad (1)$$

Константа стійкості характеризує рівноважний процес утворення комплексу, що також відбувається ступінчасто:



$$K_1 = \frac{[\text{CuCN}]}{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]};$$



$$K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{CuCN}] \cdot [\text{CN}^-]}.$$

Тоді загальна константа стійкості β має значення зворотне добутку ступінчастих констант

$$\beta = 1/(K_1 K_2). \quad (2)$$

Для зручності часто використовують не абсолютні значення цих констант, а їхні десяткові логарифми, які позначають $p\beta$, тобто

$$p\beta = -\lg\beta. \quad (3)$$

Чим стійкіший комплексний іон, тим більшою є величина константи стійкості i , відповідно, величина $p\beta$.

Так, серед комплексних іонів Цинку найстійкішим є хелатний комплекс $[Zn(EDTA)]^{2-}$, оскільки константа дисоціації його найменша ($1 \cdot 10^{-16}$), а константа стійкості ($1,82 \cdot 10^{16}$) – найбільша величина, $p\beta = 16,3$ (див. [Додаток Б5](#)).

Вплив різних чинників на стійкість комплексних іонів. Стійкість комплексів визначається міцністю зв'язку між металом і лігандом $Me-L$, яка змінюється в широких межах і поступово зростає при переході від легких металів до важких.

На стійкість комплексів впливає також природа лігандів. Їх здатність вступати в реакції комплексоутворення визначається наявністю неподіленої пари електронів у молекулі. Для оцінки донорної здатності лігандів використовують константи основності K_b . Чим більше значення величини pK_b , тим легше даний ліганд приєднується до іона металу. Крім того, зі збільшенням заряду і дипольного моменту ліганду та зменшенням його радіуса стійкість утвореного комплексного іона зростає.

Зазначимо, дуже стійкі комплекси утворюються в результаті реакцій хелатоутворення іонів металів з комплексонами, що можуть приєднуватись до центрального атома не одним, а кількома атомами з утворенням замкнутих хелатних циклів.



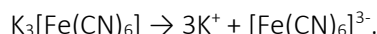
Приклади

Приклад.

Розрахувати концентрацію іонів комплексоутворювача і концентрацію лігандів в 0,01 М розчині $K_3[Fe(CN)_6]$. Як зміняться концентрації іонів при додаванні до 1 л розчину $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 г KCN?

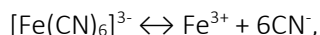
Розв'язок.

Червона кров'яна сіль або калій гексацианоферат(III) у розчині повністю дисоціює за рівнянням:



Концентрація комплексного іона дорівнює вихідній концентрації солі, тобто $C_m([Fe(CN)_6]^{3-}) = 0,01$ моль/л

Комплексний іон дисоціює частково, сумарне рівняння його дисоціації



характеризується константою нестійкості комплексного іону $[Fe(CN)_6]^{3-}$

$$K_n = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}.$$

Константа нестійкості є обернено по відношенню до константи стійкості комплексного іона (див. [Додаток Б5](#)):

$$K_n = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{1 \cdot 10^{31}} = 1 \cdot 10^{-31}.$$

1) Відповідно до рівняння дисоціації комплексного іона, якщо дисоціює X моль іону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, в розчині утворюється X моль іонів іону Fe^{3+} , та $6X$ моль ціанід-іонів, а концентрація комплексного іона зменшується порівняно з початковою ($c-X$):

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = \frac{X \cdot (6X)^6}{c - X}.$$

Враховуючи, що $c \gg X$, можна прийняти, що $c - X \approx c$ і рівняння константи спрощується:

$$K_{\text{н}} = \frac{X \cdot (6X)^6}{c} = \frac{46656 \cdot X^7}{c}.$$

Отже:

$$X = \sqrt[7]{\frac{K_{\text{н}} \cdot c}{46656}} = \sqrt[7]{\frac{1 \cdot 10^{-31} \cdot 0,01}{46656}} = 4,16 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

$0,01 \gg 4,16 \cdot 10^{-6}$, тобто наше припущення $c - X \approx c$ правомірне.

Таким чином, концентрації іонів складають:

$$[\text{Fe}^{3+}] = X = 4,16 \cdot 10^{-6} \text{ М};$$

$$[\text{CN}^-] = 6X = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

2) При додаванні до розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 15 г KCN у розчині змінюються концентрації іонів. В розчині присутній ціанід калію, який є сильним електролітом і тому повністю дисоціює за рівнянням:



Молярна концентрація ціанід іонів, яка утворюється тільки за рахунок дисоціації калію ціаніду складає:

$$c_{\text{м}}(\text{CN}^-) = m(\text{KCN}) / M(\text{KCN}) \cdot V = 15 / 65 \cdot 1 = 0,23 \text{ моль/л}.$$

Сумарна концентрація ціанід іонів при дисоціації S моль становитиме $(6S + 0,23)$, отже вираз для константи набуває вигляду:

$$K_{\text{н}} = \frac{S \cdot (6S + 0,23)^6}{c - S}.$$

Враховуючи незначну дисоціацію комплексного іона, вираз константи спрощується:

$$K_{\text{н}} = \frac{S \cdot (6S + 0,23)^6}{c - S} = \frac{S \cdot 0,23^6}{c} = \frac{S \cdot 1,48 \cdot 10^{-4}}{0,01},$$

$$\text{звідки } S = \frac{1 \cdot 10^{-31} \cdot 0,01}{1,48 \cdot 10^{-4}} = 6,76 \cdot 10^{-30} \text{ моль/л}.$$

Таким чином, концентрації іонів складають:

$$[\text{Fe}^{3+}] = S = 6,76 \cdot 10^{-30} \text{ М};$$

$$[\text{CN}^-] = 0,23 \text{ М}.$$

Висновок: в присутності однойменного іона у розчині стійкість комплексного іона збільшується.

Більше прикладів розрахунку рівноважних процесів у розчинах комплексних сполук наведені у навчальному посібнику [1, с. 90-101].



Питання для самоконтролю

1. Які сполуки називають комплексними? Сформулювати основні положення координаційної теорії.
2. Дати визначення поняттям: комплекс, комплексоутворювач, комплексний іон, ліганди, внутрішня сфера комплексної сполуки, зовнішня сфера.
3. Атоми яких елементів та в якому стані можуть виконувати функцію комплексоутворювача?
4. Як визначається заряд внутрішньої сфери? На які типи поділяються комплексні сполуки залежно від заряду внутрішньої сфери?
5. Які сполуки називаються комплексними неелектролітами?
6. Що називається координаційним числом? Як його можна визначити? Які чинники впливають на величину координаційного числа?
7. Що таке координаційна ємність лігандів? На які групи поділяються ліганди залежно від координаційної ємності?
8. Дати визначення поняттям: аквакомплекс, гідроксокомплекс, аміакати, карбоніли, ацидокомплекс, аніонгалогенати, змішані комплекси, π -комплекс, моноядерні комплекси, поліядерні комплекси. Навести приклади.
9. Основні правила номенклатури комплексних сполук. Назвати комплексні сполуки: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Зазначити ступінь окиснення та координаційне число комплексоутворювача, тип комплексу за видом лігандів і за зарядом внутрішньої сфери. Написати рівняння первинної та вторинної дисоціації, а також вираз константи нестійкості.
10. У чому сутність первинної та вторинної дисоціації комплексних сполук. Що називається константою нестійкості? Написати рівняння первинної та вторинної дисоціації та вираз константи нестійкості для таких комплексних сполук: $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.



Практичне завдання

1. Написати рівняння дисоціації комплексної сполуки та комплексного іона.
2. Визначити іон-комплексоутворювач та ліганди, дати назву комплексної сполуки за систематичною номенклатурою.
3. Розрахувати концентрацію іонів комплексоутворювача і концентрацію лігандів в розчині комплексної сполуки **A**, якій містить 10 г комплексної солі в 1 л води (див. значення констант у [Додатку 5](#)).

варіант	A	варіант	A	варіант	A
1.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	11.	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	21.	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
2.	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	12.	$\text{K}_2[\text{Ag}(\text{OH})_3]$	22.	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
3.	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	13.	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	23.	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
4.	$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SCN})_4]$	14.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	24.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
5.	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	15.	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	25.	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
6.	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	16.	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	26.	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
7.	$\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$	17.	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	27.	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$
8.	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$	18.	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$	28.	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
9.	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	19.	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	29.	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
10.	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	20.	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	30.	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$

!

Тести

- Геометрична структура комплексної сполуки визначається:
 - зарядом комплексоутворювача;
 - координаційним числом комплексоутворювача;
 - кількістю лігандів;
 - типом гібридизації орбіталей комплексоутворювача;
 - зарядом внутрішньої сфери комплексу.
- Обрати комплексну сполуку, в якій комплексоутворювачем є Pt(IV):
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
 - $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$;
 - $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.
- Центральний іон у сполуці $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ має ступінь окиснення...
 - +3;
 - +2;
 - 0;
 - +6;
 - +4.
- Обрати формулу координаційної сполуки з сумарним складом $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, якщо координаційне число Pt (IV) дорівнює 6?
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_4$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
 - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$.
- З наведених комплексних сполук обрати одну, яка є катіонним комплексом:
 - $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$;
 - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
 - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
 - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.
- Внутрішню координаційну сферу в КС складають:
 - ліганди і аденди;
 - аденди і нейтральні молекули;
 - аденди і кислотні залишки;
 - ліганди і центральний атом;
 - комплексний іон і зовнішня координаційна сфера.
- З наведених комплексних іонів обрати комплексний аніон:
 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^x$;
 - $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^x$;
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CN})_3]^x$;
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]^x$;
 - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^x$.

8. Обрати комплексну сполуку платини, яка є комплексним неелектролітом:

- A) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^x$;
- B) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]^x$;
- C) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^x$;
- D) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_3]\text{Cl}^x$;
- E) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Br}]^x$.

9. Комплекси – це полідентатні ліганди, що є похідними:

- A) амінокарбонових кислот;
- B) амінів;
- C) неорганічних кислот
- D) вищих карбонових кислот
- E) ненасичених органічних кислот.

10. Найбільшу здатність до комплексоутворення проявляють:

- A) s-елементи;
- B) перехідні елементи;
- C) актиноїди;
- D) лужноземельні метали;
- E) лужні метали.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 90-101.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.7. Рівноваги в гетерогенних системах



Поняття та його визначення

Гетерогенна система – неоднорідні фізико-хімічні системи, що складаються з двох або більшої кількості фаз, наприклад, осад-розчин.

Ненасичений розчин – термодинамічно стійка система, в якій відбувається розчинення осаду.

Насичений розчин – термодинамічно стійка система, в якій швидкість утворення осаду дорівнює швидкості його розчинення, концентрація розчиненої речовини не змінюється в часі.

Пересичений розчин – термодинамічно нестійка система, в якій відбувається осадження до тих пір, поки розчин не стане насиченим.

Константа розчинності K_s – константа рівноваги процесу розчинення-осадження.

Розчинність s – кількість моль (г) речовини, що розчиняється в 1 дм³ розчину.

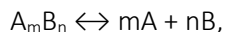
«Сольовий ефект» – збільшення розчинності малорозчинної сполуки у присутності розчину сильного електроліту, що не містить однойменного з осадом іона.



Основні теоретичні положення

Особливістю гетерогенних хімічних процесів є те, що вони є рівноважними і тверда фаза не входить у вираз константи рівноваги реакцій.

Термодинамічна константа рівноваги узагальненої реакції осадження-розчинення



має вигляд:

$$K_s^o = a_A^m \cdot a_B^n. \quad (1)$$

Константа розчинності (застаріла назва - добуток розчинності) визначається природою речовини та полярністю розчинника і залежить від температури. Значення цієї важливої аналітичної константи для деяких малорозчинних електролітів за температури 25 °C наведено у [Додатку Б6](#).

Константа рівноваги, яку виражають за допомогою рівноважних концентрацій, називається реальним **добутком розчинності ДР** або **константою розчинності K_s** . Наприклад, для електроліту BaSO₄ добуток розчинності ДР має такий вигляд:

$$ДР(K_s) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

Ця величина на відміну від **термодинамічної константи K_s^o** залежить не тільки від температури й природи розчинника, але й від іонної сили розчину (див. тему 1.2). Термодинамічна і реальна константи розчинності пов'язані співвідношенням:

$$K_s = [A]^m \cdot [B]^n = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{f_A^m \cdot f_B^n} = \frac{K_s^o}{f_A^m \cdot f_B^n}. \quad (2)$$

У разі незначної розчинності електроліту, іонну силу можна прийняти рівною одиниці і відповідно $K_s^o = K_s = [A]^m \cdot [B]^n$. У ряді випадків іонну силу розчину необхідно враховувати. Явище збільшення розчинності малорозчинної сполуки у розчині, якій містить сильний електроліт, що не містить іонів осаду, називається **сольовий ефект**. Більш детально про сольовий ефект можна прочитати у [Додатку А3](#).

Умови утворення і випадання осаду під час проведення аналітичних реакцій:

осад малорозчинного сильного електроліту утворюється тоді, коли після змішування розчинів реагентів добуток молярних концентрацій речовин катіонів і аніонів буде більшим, ніж $DP(K_s)$ осаду: $ID > DP(K_s)$ осаду. Іншими словами: осад завжди утворюється з пересиченого розчину.

Наприклад, осад барій сульфату буде випадати тоді, коли $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > K_s(BaSO_4)$ – розчин пересичений, переважає процес осадження.

Якщо $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_s(BaSO_4)$ – розчин насичений, динамічна рівновага.

І якщо $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] < K_s(BaSO_4)$ – розчин ненасичений, переважає процес розчинення осаду.

Більше про умови утворення, розчинення та послідовність утворення осадів можна ознайомитись у [Додатку А4](#).

За величиною $K_s(DP)$ можна визначити **розчинність s** малорозчинних електролітів у воді та в розчинах, що містять інші електроліти. Із загального виразу K_s для речовини A_mB_n дістають формулу для визначення розчинності s , вираженої в молях розчиненої речовини на дециметр кубічний:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}} \quad (3)$$

Формули для обчислення розчинності малорозчинних електролітів у насичених розчинах з різним складом іонів наведено у таблиці 1:

Таблиця 1

Формули для обчислення розчинності

Електроліт	Вираз концентрації іонів у розчині	Вираз K_s	Розчинність S , моль/дм ³
Бінарний AgCl CaCO ₃	$[Ag^+], [Cl^-]$ $[Ca^{2+}], [CO_3^{2-}]$	$DP = S \cdot S = S^2$	$S = \sqrt{DP}$
Тринарний PbI ₂ Ag ₂ SO ₄	$[Pb^{2+}], [2I^-]$ $[2Ag^+], [SO_4^{2-}]$	$DP = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$ $DP = (2S) \cdot 2S = 4S^3$	$S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}}$
Тетранарний Fe(OH) ₃ Ag ₃ PO ₄	$[Fe^{3+}], [3OH^-]$ $[3Ag^+], [PO_4^{3-}]$	$DP = S \cdot (3S)^3 = 27S^4$ $DP = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$	$S = \sqrt[4]{\frac{DP}{27}}$

Зміна температури є важливим чинником, який впливає на величину константи розчинності. При підвищенні температури K_s деяких речовин істотно зростає, що використовується для розділення осадів. Наприклад при багаторазовому промиванні гарячою водою осаду, який містить хлориди Плюмбуму, Аргентуму і Меркурію(I), плюмбум хлорид повністю переходить у розчин, оскільки за температури 80°C його DP збільшується у 400 разів.



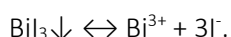
Приклади

Приклад 1.

За значенням добутку розчинності (DP) розрахувати розчинність BiI_3 (г/л) у воді і в розчині KI з молярною концентрацією 0,01 моль/л.

Розв'язок.

У насиченому розчині бісмут (III) йодиду встановлюється рівновага:



1) Припустимо, що в 1 л насиченого розчину міститься S моль BiI_3 . Рівноважні концентрації іонів у розчині відповідно складають:

$$[\text{Bi}^{3+}] = S, \quad [\text{I}^-] = 3S.$$

Константа розчинності $K_s^\circ(\text{BiI}_3) = 8,1 \cdot 10^{-19}$ (див. [Додаток Б6](#)), $K_s^\circ(\text{BiI}_3) = [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3$

Підставимо значення рівноважних концентрацій і одержимо:

$$K_s^\circ(\text{BiI}_3) = S \cdot (3S)^3 = 27S^4.$$

Отже, S дорівнює:

$$S = \sqrt[4]{\frac{DP(\text{BiI}_3)}{27}} = \sqrt[4]{\frac{8,1 \cdot 10^{-19}}{27}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Розчинність $P(\text{BiI}_3)$, г/л, дорівнює:

$$P(\text{BiI}_3) = S \cdot M(\text{BiI}_3) = 1,32 \cdot 10^{-5} \cdot 589,68 = 7,78 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

2) Для визначення розчинності BiI_3 в розчині KI , який має концентрацію $c(\text{KI}) = 0,01$ моль/л, необхідно врахувати зміщення рівноваги реакції розчинення BiI_3 ліворуч. Позначимо кількість BiI_3 в 1 л його насиченого розчину – x . Рівноважна концентрація йодид-іонів $[\text{I}^-]$ обумовлена дисоціацією сильного електроліту KI і розчинністю осаду BiI_3 :

$$[\text{I}^-] = c(\text{KI}) + 3x.$$

Тоді вираз для константи розчинності перетворюється:

$$K_s^\circ(\text{BiI}_3) = x \cdot (c(\text{KI}) + 3x)^3. \quad (\text{a})$$

Припустимо, що $c(\text{KI})$ значно перевищує $3x$ (BiI_3), тоді $(c(\text{KI}) + 3x) \approx c(\text{KI})$.

Рівняння (а) спрощується:

$$K_s^\circ(\text{BiI}_3) = x \cdot c^3(\text{KI}). \quad (\text{б})$$

Отже

$$x = \frac{DP(\text{BiI}_3)}{c^3(\text{KI})}. \quad (\text{в})$$

Підставимо в рівняння (в) числові значення і одержимо:

$$x = \frac{8,1 \cdot 10^{-19}}{(0,01)^3} = 8,1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Розчинність в г/л дорівнює: $8,1 \cdot 10^{-13} \cdot 589,68 = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ г/л.}$

Відповідь: Розчинність солі BiI_3 у воді $7,78 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$, а в $0,01 \text{ М}$ розчині KI – $4,77 \cdot 10^{-10} \text{ г/л}$.

Приклад 2.

За величиною константи розчинності BiI_3 (див. [Додаток Б6](#)) розрахувати, яка маса осаду BiI_3 буде втрачена за рахунок розчинності при промиванні його 250 мл дистильованої води.

Розв'язок.

За даними попередньої задачі, розчинність BiI_3 у воді $P(\text{BiI}_3) = 7,78 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$. Для промивання осаду використовують 250 мл води, тоді маса BiI_3 , втрачена за рахунок розчинності, дорівнює:

$$Y = 7,78 \cdot 10^{-3} \cdot 250 : 1000 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Відповідь: За рахунок розчинності при промиванні буде втрачено $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ осаду.

Більше прикладів розрахунків у гетерогенних системах з використанням закону діючих мас наведені у навчальному посібнику [1, с. 62-81].



Питання для самоконтролю

1. Навести у загальному вигляді формулу добутку розчинності (константи розчинності) малорозчинних електролітів.
2. Написати 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 довідковій таблиці.
3. Навести у загальному вигляді формулу для визначення розчинності малорозчинної сполуки.
4. Вплив однойменних іонів на розчинність осадів. Як зміниться розчинність осаду AgCl при додаванні в насичений розчин аргентум хлориду розчину натрію хлориду або аргентум нітрату?
5. Як досягти повноти осадження суміші іонів барію, кальцію, стронцію дією карбонату амонію.
6. Сформулювати поняття про дробне осадження. Користуючись табличними даними про ДР аргентум хлориду і аргентум хромату, поясніть, який осад буде випадати першим і чому?
7. Сольовий ефект. Як зміниться розчинність осаду AgCl при додаванні в насичений розчин аргентум хлориду розчину натрію нітрату?
8. За допомогою яких реакцій можна розчинити осад малорозчинних солей. Навести приклади.
9. Який зв'язок між константою розчинності (добутком розчинності) та термодинамічною константою розчинності (тобто з урахуванням активності іонів)?
10. Сформулювати правило добутку розчинності. Як зробити ненасичений розчин насиченим та пересиченим? З якого з розчинів (ненасичений, насичений, пересичений) видувається утворення осаду?



Практичне завдання

1. Розрахувати скільки грамів аргентум хлориду розчиниться: а) у 500 cm^3 води; б) у 100 cm^3 $0,1 \text{ M}$ розчину хлориду калію.
2. Чи випаде осад плюмбум хлориду ($K_s^\circ = 2,4 \cdot 10^{-4}$) при змішуванні $0,5 \text{ n.}$ розчину плюмбум нітрату з рівним об'ємом: а) $0,05 \text{ n.}$ розчину хлоридної кислоти; б) $0,5 \text{ n.}$ розчину хлоридної кислоти.
3. Розрахувати розчинність барію хромату в г/дм^3 у воді та у $0,1 \text{ M}$ розчині K_2CrO_4 .
4. Розрахувати скільки грамів PbSO_4 залишиться в розчині, якщо розчинити $0,284 \text{ г}$ Na_2SO_4 у 200 cm^3 насиченого розчину PbSO_4 .
5. Розрахувати константу розчинності аргентум йодиду, якщо його розчинність при 25°C дорівнює $2,865 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$.
6. Розрахувати розчинність CaC_2O_4 у грамах на літр: а) у воді, б) у розчині, що містить у 100 cm^3 $0,12 \text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
7. У скільки разів розчинність BaSO_4 у $0,01 \text{ M}$ розчині K_2SO_4 менша за його розчинність у чистій воді?
8. Розрахувати скільки грамів AgCl може розчинитися: а) у 200 cm^3 води; б) у 200 cm^3 $0,01 \text{ M}$ розчину NaCl .
9. У скільки разів розчинність оксалату кальцію ($K_s^\circ = 2,57 \cdot 10^{-9}$) у $0,01 \text{ M}$ розчині оксалату амонію менша у порівнянні з його розчинністю в чистій воді?
10. Чи утвориться осад CdS при пропусканні сірководню крізь насичений розчин карбонату кадмію, якщо K_s° карбонату кадмію дорівнює $2,5 \cdot 10^{-74}$?
11. Чи випаде осад MnS з $0,001 \text{ M}$ розчину $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, якщо створити концентрацію сульфід-іонів у цьому розчині, рівну $10^{-15} \text{ моль/дм}^3$? Відповідь підтвердити відповідним розрахунком.
12. Чи випаде осад CaCO_3 при змішуванні рівних об'ємів $0,001 \text{ M}$ розчинів CaCl_2 і Na_2CO_3 ? Відповідь підтвердити відповідним розрахунком.

13. Розрахувати скільки грамів хромату свинцю може розчинитися: а) у 500 см³ води; б) у 500 см³ 0,01 М розчину хромату натрію.
14. За даними про константи розчинності плюмбум сульфату і плюмбум йодиду обчислити їх розчинність у моль/дм³ і г/дм³. Чому сіль з меншим значенням K_s° має більшу розчинність?
15. У скільки разів розчинність оксалату кальцію ($K_s^\circ=2,57 \cdot 10^{-9}$) у 0,01М розчині оксалату амонію менша за його розчинність у воді?
16. Обчислити розчинність плюмбум хромату в г/дм³: а) у воді; б) у 0,1М розчині хромату калію.
17. Розчинність кальцію карбонату дорівнює $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а плюмбум броміду $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Визначити константи розчинності цих солей.
18. Розрахувати розчинність CaC_2O_4 у г/дм³: а) у воді; б) у розчині, що містить у 100 см³ 0,124 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
19. У скільки разів розчинність BaSO_4 у 0,01 М розчині K_2SO_4 менша за його розчинність в чистій воді?
20. Визначити концентрацію Ag^+ і $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у насиченому розчині аргентум оксалату за даними про константу розчинності $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
21. Визначити константу розчинності AgBr , якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $5,3 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.
22. Визначити константу розчинності $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, якщо розчинність дорівнює $3,27 \cdot 10^{-3}$.
23. Чи випаде осад при змішуванні 10 см³ 0,02 н. розчину CaCl_2 з 5 см³ 0,1 н. розчину K_2CrO_4 ?
24. Розчин містить іони барію і стронцію, концентрації яких дорівнюють (у моль/дм³): $[\text{Ba}^{2+}]=0,0003$ і $[\text{Sr}^{2+}]=1$. Який осад буде випадати з розчину першим при поступовому додаванні розчину K_2CrO_4 ?
25. При якій найменшій концентрації NaCl можна перетворити осад AgBr в осад AgCl ?
26. Написати математичний вираз K_s° аргентум хлориду, кальцій сульфату, купрум (II) сульфід.
27. Чи випаде осад, якщо до 100 см³ 0,001 н. розчину PbCl_2 додати 1 см³ 0,001 М розчину H_2SO_4 ?
28. Чи випаде осад, якщо до 100 см³ 0,001 н. розчину CaCl_2 додати одну краплю H_2SO_4 (густина 1,080)?
29. Визначити розчинність оксалату магнію за ДР.
30. Скільки моль Ag^+ міститься в 1 дм³ насиченого розчину речовин: AgCl , AgBr , AgI ?



Тести

1. Термодинамічна константа рівноваги осадок-розчин (добуток розчинності) це...
 - А) сума активностей іонів;
 - В) сума концентрацій іонів;
 - С) добуток коефіцієнтів активностей іонів;
 - Д) добуток концентрацій іонів;
 - Е) добуток активностей іонів.
2. «Сольовий ефект» це...
 - А) збільшення розчинності малорозчинного електроліту у присутності іншого сильного електроліту, що не містить одноіменний іон;
 - В) зменшення розчинності малорозчинного електроліту у присутності іншого сильного електроліту, що не містить одноіменний іон;
 - С) зменшення розчинності малорозчинного електроліту у присутності іншого сильного електроліту, що містить одноіменний іон;
 - Д) збільшення розчинності малорозчинного електроліту при зміні кислотності середовища;
 - Е) утворення осадів солей з насичених розчинів електролітів при додаванні електроліту з однойменним іоном.

3. Зазначити послідовність утворення осадів галогенідів з розчину, що містить однакові кількості хлорид іонів Cl^- , бромід іонів Br^- , йодид іонів I^- , при поступовому додаванні розчину AgNO_3 ($K_s^\circ(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s^\circ(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13}$; $K_s^\circ(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$)?

- A) I^- , Cl^- , Br^- ;
- B) I^- , Br^- , Cl^- ;
- C) Br^- , I^- , Cl^- ;
- D) Cl^- , I^- , Br^- ;
- E) Cl^- , Br^- , I^- .

4. Обрати дві сполуки, розчинність яких залежить від кислотності розчину?

- A) Hg_2Cl_2 ;
- B) CaC_2O_4 ;
- C) BaSO_4 ;
- D) CaCO_3 ;
- E) AgI .

5. У якому із нижченаведених розчинів розчинність PbI_2 буде максимальною?

- A) насичений розчин PbI_2 ;
- B) 0,1M розчин KNO_3 ;
- C) перенасичений розчин PbI_2 ;
- D) ненасичений розчин PbI_2 ;
- E) 0,1 M розчин KI .

6. Для малорозчинних електролітів якого типу розчинність з буде визначатися формулою $s = \sqrt[3]{\frac{D_P}{4}}$?

- A) A_2B_3 ;
- B) AB_3 ;
- C) A_2B_2 ;
- D) A_2B ;
- E) A_3B_2 .

7. Розчинність CaCO_3 буде найбільшою при значенні pH?

- A) 2,0;
- B) 3,0;
- C) 5,0.
- D) 7,0;
- E) 9,0.

8. Як залежить розчинність MgC_2O_4 від концентрації оксалат іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?

- A) збільшується внаслідок «сольового ефекту»;
- B) різко зменшується за наявності одноіменного іона;
- C) зменшується внаслідок «сольового ефекту»;
- D) поступово збільшується, а потім зменшується;
- E) зменшується, а потім поступово збільшується.

9. Для більш повного осадження речовини з розчину використовують надлишок осаджувача. Чому не можна брати занадто великий надлишок осаджувача?

- а) це призводить до збільшення іонної сили розчину і, відповідно, зменшує розчинність осаду;
- б) це призводить до зменшення іонної сили розчину і, відповідно, збільшує розчинність осаду;
- в) це призводить до зменшення іонної сили розчину і, відповідно, зменшує розчинність осаду;
- D) надлишок осаджувача не впливає іонну силу розчину та на розчинність осаду;
- E) це призводить до збільшення іонної сили розчину і, відповідно, збільшує розчинність осаду.

10. Утворення осаду відбувається з...

- A) ненасиченого розчину;
- B) пересиченого розчину;
- C) насиченого розчину;
- D) гомогенного розчину;
- E) колоїдного розчину.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 62-81.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 1.8. Рівноваги в окисно-відновних реакціях



Поняття та його визначення

Окисно-відновні реакції (ОВР) – реакції зі зміною ступеня окиснення.

Ступінь окиснення С.О. - умовний електростатичний заряд, який приписують атому в молекулі, припускаючи, що електронні пари, які утворюють зв'язок, повністю зміщені в бік більш електронегативних атомів (тобто вважаючи, що всі зв'язки даного атома мають 100% іонний характер).

Окисник – частка, що приймає електрони (С.О. зменшується).

Відновник – частка, що віддає електрони (С.О. збільшується).

Окисно-відновна пара Ох/Red – окиснена та відновлена форми однієї речовини.

Окисно-відновний (redox) потенціал $\Phi_{\text{Ox/Red}}$ - здатність системи приєднувати або віддавати електрони.



Основні теоретичні положення

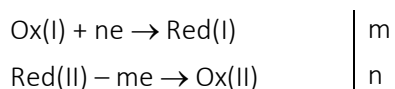
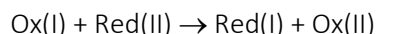
Окисно-відновні реакції (ОВР) мають велике значення в практиці аналітичної хімії. Зокрема, вони використовуються в якісному аналізі для виявлення та відокремлення окремих катіонів і аніонів, розчинення різних речовин чи для маскування іонів, в кількісному аналізі для визначення вмісту окисників, відновників та речовин, що не мають окисно-відносних властивостей.

Окисно-відновними називаються реакції, які перебігають зі зміною ступеня окиснення (С.О.) атомів елементів реагуючих речовин. Зміна ступеню окиснення відбувається внаслідок віддачі або приєднання електронів.

Атоми, молекули або іони, які приєднують електрони, називають **окисниками**. Процес приєднання електронів називається **відновленням**.

Атоми, молекули або іони, які, що віддають електрони, називаються **відновниками**. Процес віддачі електронів називається **окисненням**.

Окисник Ох(I), приєднуючи n електронів, перетворюється на відновник Red(I), а відновник Red(II), віддаючи m електронів, перетворюється на окисник Ох(II):



Окиснена та відновлена форма одного самого елемента утворюють **окисно-відновну** або **редокс пару**: Ох/Red.

Здатність приймати та віддавати електрони у різних речовин виявляється по різному. Для кількісної оцінки цієї здатності використовують значення окисно-відновного або **редокс потенціалу**.

Окисно-відновний потенціал залежить від природи кожної окисно-відновної пари, а також визначається умовами, тобто температурою та концентрацією окисненої та відновленої форм. Ця залежність описується рівнянням Нернста:

$$\Phi_{\text{Ox/Red}} = \Phi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1)$$

В аналітичній практиці часто дослідження виконуються за стандартних умов ($T=298\text{ K}$), тому, поєднуючи сталі величини, отримують рівняння 2:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (2)$$

де:

$\varphi_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ - стандартний потенціал – залежить від природи речовини

$a_{\text{Ox}}, a_{\text{Red}}$ - активності (концентрації) окисненої та відновленої форм

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів наведені у [Додатку 57](#), вони характеризують реакційну здатність окисників та відновників у водних розчинах за стандартних умов ($T = 298\text{ K}$, $c(\text{Me}^{n+}) = 1\text{ моль/дм}^3$ або $c_{(\text{ок})} = c_{(\text{відн})} = 1$). Приклади розрахунки окисно-відновних потенціалів пар за різних умов наведені у навчальному посібнику [1, с. 81-90].

Чим більше додатне значення окисно-відновного потенціалу, тим сильніший окисник і чим менше від'ємне значення цього потенціалу, тим сильніший відновник. Редокс пара з більшим стандартним окисно-відновним потенціалом є окисником по відношенню до редокс пари з меншим стандартним окисно-відновним потенціалом. Наприклад, пара $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ по відношенню до пари $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ буде окисником, оскільки $\varphi^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{ В}$, а $\varphi^{\circ}(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,087\text{ В}$.

Значення стандартних окисно-відновних потенціалів дозволяють зробити висновок про можливість проходження реакції за стандартних і реальних умов: якщо різниця стандартних або реальних окисно-відновних потенціалів (електрорушійна сила – ЕРС) вихідних речовин реакції позитивна, то можливе проходження реакції в напрямі утворення продуктів реакції.

$$\text{ЕРС}^{\circ} = \varphi_{\text{ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{ред}}^{\circ}. \quad (3)$$

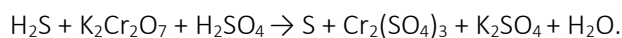
Константа рівноваги окисно-відновної реакції визначається за формулою:

$$\lg K^{\circ} = \frac{(\varphi_{\text{ок}}^{\circ} - \varphi_{\text{ред}}^{\circ}) \cdot n}{0,059}. \quad (4)$$

Методи визначення коефіцієнтів у рівнянні окисно-відновної реакції:

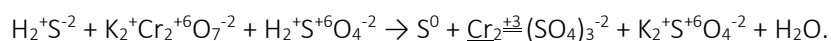
- метод електронного балансу;
- іонно-електронний метод.

Розглянемо використання цих методів на прикладі реакції



• Метод електронного балансу.

Він заснований на зрівнюванні в лівій і правій частинах рівняння сум ступенів окислювання атомів тих елементів, які їх змінюють, за допомогою додавання або віднімання необхідного числа електронів. Для цього визначаємо величину і знак ступеню окиснення для всіх атомів і виділяємо ті, які міняють ступінь окиснення (правила визначення С.О. елементів наведені у [Додатку А5](#)):



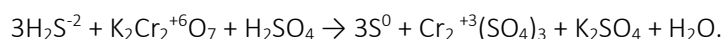
В процесі даної реакції ступінь окиснення атомів Сульфуру підвищився з -2 до 0, тобто вони окислювалися до елементарної сірки S^0 , отже, сірководень є відновником. Величина ступеню окиснення атомів Хрому змінилася з +6 в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до +3 в $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, тобто вони відновилися і, отже, калій дихромат є окисником.

Виявлене переміщення електронів записуємо у вигляді рівнянь електронного балансу.

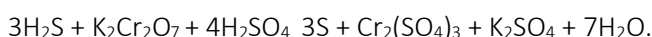
3	6	2 S ⁻² - 2ē → S ⁰ (окислення)
1		6 2Cr ⁺⁶ + 6ē → 2Cr ⁺³ (відновлення)
		3S ⁻² + 2Cr ⁺⁶ → 3S ⁰ + 2Cr ⁺³ (+6 = +6)

Враховуючи, що кількість прийнятих електронів завжди дорівнює кількості відданих електронів, визначаємо за правилами найменшого загального кратного загальне число електронів, що переміщуються, в даній реакції. Воно дорівнює 6. Знайдені множники є коефіцієнтами перед формулами окисника і відновника в лівій частині рівняння і коефіцієнтами перед формулами відповідних сполук в правій частині.

Тоді схема реакції приймає такий вигляд:



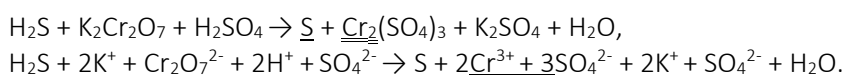
Далі визначаємо коефіцієнти перед іншими сполуками, з урахуванням кількості атомів К, Н, S в лівій і правій частинах рівняння. В остаточному вигляді отримаємо рівняння в молекулярній формі:



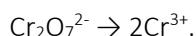
Перевіряємо правильність розставлення коефіцієнтів за кількістю атомів Оксигену в лівій і правій частинах отриманого рівняння (23=23).

●● **Іонно-електронний метод.** Заснований на зрівнюванні в лівій і правій частинах рівняння сумарного числа зарядів реально існуючих в розчині іонів, за допомогою додавання або віднімання необхідного числа електронів. **Слабодисоціюючі, леткі і малорозчинні речовини записуються в молекулярному вигляді.**

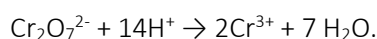
Метод враховує вплив середовища процесу, використовуючи для її зрівнювання частки: H⁺, OH⁻, H₂O.



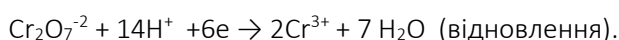
Складаємо рівняння відновлення хрому, враховуючи, що початковий іон (Cr₂O₇²⁻) крім хрому містить Оксиген. При цьому виходимо з того, що реакція протікає у кислому середовищі (H₂SO₄). Іон Cr₂O₇²⁻ перетворюється на 2 іони Cr³⁺.



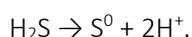
Сім атомів Оксигену, що вивільнюються при цьому процесі, повинні зв'язуватися в сім молекул води. Для цього знадобитися 14 Гідроген-іонів:



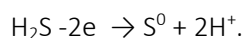
Сумарний заряд іонів, що знаходяться в лівій частині цієї схеми, дорівнює дванадцяти елементарним зарядам, а в правій частині - шести. Оскільки сумарний заряд в ході процесу не змінюється, то в процесі відновлення приймають (12-6=6) шість електронів.



Рівняння окиснення Сульфуру в сірководні простіше: молекула H₂S перетворюється на молекулу сірки S, при цьому вивільняються два Гідроген-іони:

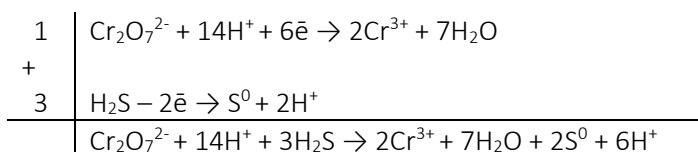


В лівій частині схеми існує незаряджена частинка, а сумарний заряд в правій частині дорівнює +2. На підставі цього можна сказати, що в процесі окиснення беруть участь два електрони:

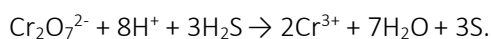


Відношення числа електронів, що приймаються в процесі відновлення, до числа електронів, що віддаються при окисненні, дорівнює 3:1. Для отримання сумарного рівняння реакції треба, складаючи рівняння процесів відновлення і окиснення, врахувати це співвідношення - помножити рівняння окиснення на 3.

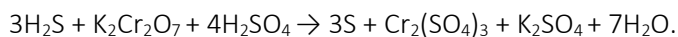
При цьому в записі звичайно зліва від вертикальної межі проставляються необхідні множники:



Враховуючи наявність подібних членів (іони H^+), приводимо подібні, одержуючи підсумкове іонне рівняння:



Молекулярна форма рівняння реакції:



Перевірка числа атомів Оксигену: 23=23.

При складанні електронно-іонних рівнянь процесів окиснення і відновлення у розчинах використовуємо такі молекули та іони:

кисле середовище*: H^+ , H_2O

лужне середовище**: OH^- , H_2O

нейтральне середовище: H_2O , OH^- , H^+

* - в кислому середовищі джерелом атомів Оксигену є молекула води.

** - в лужному середовищі атоми Оксигену додаються за рахунок подвоєної кількості гідроксильних груп.



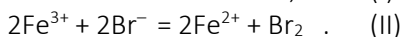
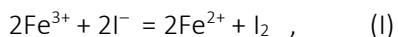
Приклади

Приклад 1.

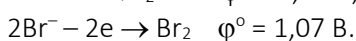
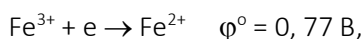
Пояснити, чому за стандартних умов іони Fe^{3+} можуть окиснити іони Йоду I^- , проте не окиснюють іонів Брому Br^- .

Розв'язок.

Записуємо схему можливих реакцій між цими іонами:



Знаходимо значення стандартних окисно-відновних потенціалів напівреакцій окиснення і відновлення у [Додатку Б7](#):



Обчислюємо значення ЕРС першої і другої реакцій за рівнянням (3):

$$E^{\circ}_{(I)} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ (В)},$$

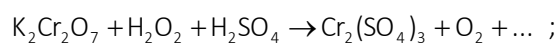
$$E^{\circ}_{(II)} = 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ (В)}.$$

На основі одержаних даних робимо висновок. У першій реакції значення $E^{\circ} > 0$, отже вона буде відбуватися. Електрорушійна сила другої реакції має від'ємне значення $E^{\circ} < 0$. Це вказує на те, що іони Fe^{3+} у складі будь-якої солі не здатні окиснювати бромід-іони до вільного броду.

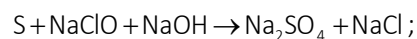
Приклад 2.

Скласти електронно-іонні схеми і закінчити рівняння реакцій у кислому, лужному та нейтральному середовищі:

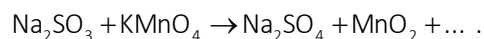
А) кисле середовище



Б) лужне середовище

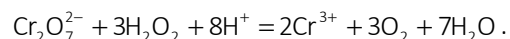
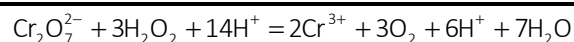
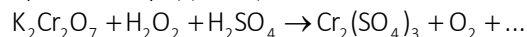


В) нейтральне середовище

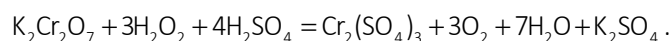


Розв'язок.

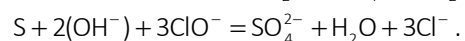
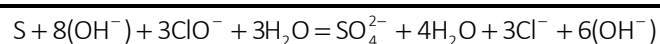
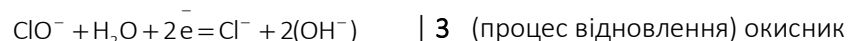
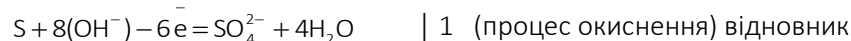
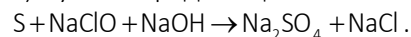
А) Кисле середовище



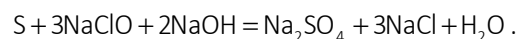
Підсумкове рівняння:



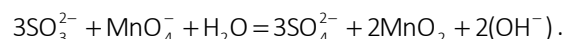
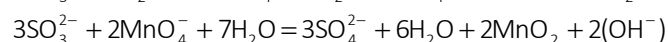
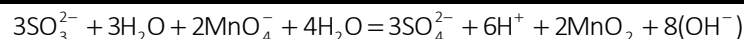
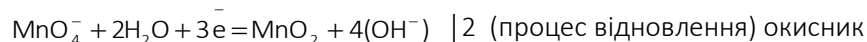
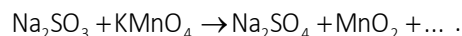
Б) Лужне середовище



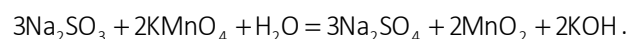
Підсумкове рівняння:



В) Нейтральне середовище

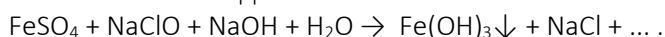


Підсумкове рівняння:

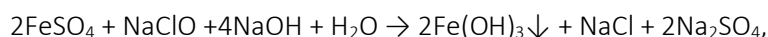
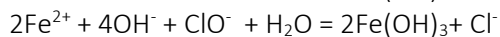
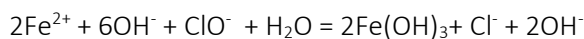
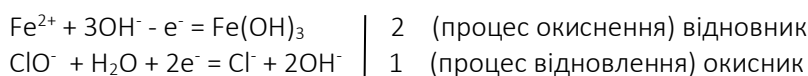
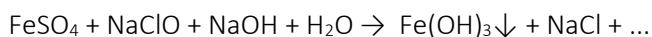


Приклад 3.

Розставити коефіцієнти в рівняння окисно-відновної реакції та розрахувати молярні маси еквівалента окисника та відновника.



Розв'язок.



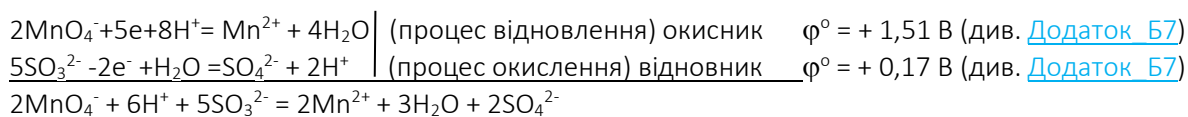
$$M_{\text{E}(\text{FeSO}_4)} = \frac{M}{1} = \frac{152\text{г/моль}}{1} = 152\text{г/моль},$$

$$M_{\text{E}(\text{NaClO})} = \frac{M}{2} = \frac{74,5\text{г/моль}}{2} = 37,25\text{г/моль}.$$

Приклад 4.

Розставити коефіцієнти в рівняння окисно-відновної реакції та визначити напрям перебігу окисно-відновної реакції $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язок.



$EPC^\circ = \varphi^\circ_{\text{(ок)}} - \varphi^\circ_{\text{(відн)}} = 1,51 - 0,17 = 1,34\text{ В}$, позитивне значення EPC° свідчить про можливість перебігу реакції.



Питання для самоконтролю

1. Які реакції відносять до окисно-відновних? Наведіть приклади.
2. Дати визначення таким поняттям: окисник, відновник, ступінь окиснення елемента, ступінь окиснення іона.
3. Назвати важливіші речовини-окисники, що використовуються в аналітичній хімії.
4. Назвати важливіші речовини-відновники, що використовуються в аналітичній хімії.
5. Що називають окисно-відновним потенціалом? Як його визначають?
6. Записати рівняння Нернста і пояснити значення величин, що входять до нього.
7. В чому різниця між реальним та стандартним потенціалами?
8. Як впливає кислотність середовища на величину окисно-відновного потенціалу?
9. Написати формулу залежності потенціалу від pH для напівреакцій, що відбуваються за участю іонів гідрогену.
10. Вивести формулу для розрахунку константи рівноваги окисно-відновної реакції.



Практичне завдання

- I. Скласти рівняння окисно-відновних реакцій.
- II. Розрахувати молярні маси еквівалента окисника і відновника.
- III. За табличними значеннями величин стандартних потенціалів відповідних окисно-відновних пар розрахувати EPC та визначити напрям перебігу реакцій.

1. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} + \text{NH}_3$
11. $\text{MnO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{KBr} + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
15. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16. $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl (розв.)} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{KI} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
18. $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

20. $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
22. $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
23. $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
24. $\text{KBr} + \text{KNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NO} \uparrow + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{FeSO}_4 + \text{NaClO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
26. $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
28. $\text{KClO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$



Тести

1. Обрати з наведених реакцій дві, які належать до окисно-відновних?

1. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t} 3\text{NH}_3 + \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
2. $2\text{NH}_4\text{MnO}_4 \xrightarrow{t} 2\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{MnBr}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaBr}$;
4. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$;
5. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2\text{HCl}$.

- A) 1, 4; B) 3, 5; C) 2, 4; D) 2, 5; E) 1, 2.

2. Визначити ступінь окиснення Нітрогену в сполуках: N_2H_4 , HNO_2 , NH_4Cl , N_2O_5 .

Укажіть варіант відповіді, наведений у вигляді суми чисельних значень без урахування знаку заряду.

- A) 15; B) 14; C) 13; D) 12; E) 11.

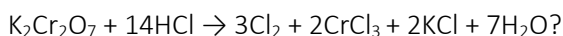
3. Обрати сполуку, у котрій Манган виявляє тільки окисні властивості?

- A) H_2MnO_4 ;
- B) MnO_3 ;
- C) MnO_2 ;
- D) KMnO_4 ;
- E) K_2MnO_4 .

4. Обрати групу речовин, які в ОВР виконують двояку функцію – і окисника, і відновника.

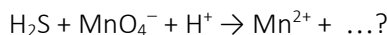
- A) Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KNO_2 ;
- B) K_2SO_3 , HNO_2 , H_2O_2 ;
- C) NH_3 , NH_2OH , N_2O_5 ;
- D) H_2O_2 , H_2S , MnO_2 ;
- E) KIO , KIO_3 , KI .

5. Чому дорівнює молярна маса еквівалента окисника (г/моль) в окисно-відновній реакції, яка відбувається за рівнянням



- A) 63; B) 51; C) 56; D) 43; E) 49.

6. Чому дорівнює молярна маса еквівалента відновника (г/моль) в окисно-відновному процесі, що відбувається при пропусканні сірководню крізь підкислений розчин калій перманганату за схемою



- A) 34; B) 32; C) 17; D) 13; E) 19.

7. Чи можуть іони Fe^{3+} окиснити галогенід-іони F^- , Cl^- , Br^- і I^- до галогенів?

- A) Можуть окиснити всі галогенід-іони;
B) можуть окиснити тільки іони F^- і Cl^- ;
C) можуть окиснити тільки іони Br^- і I^- ;
D) можуть окиснити тільки іони I^- ;
E) іони Fe^{3+} не можуть окиснити галогенід-іони до галогенів.

8. Обрати дві з наведених нижче реакцій, які будуть відбуватися у водному розчині:



- A) 1, 4; B) 2, 3; C) 2, 4; D) 1, 3; E) 3, 4.

9. Обрати з наведених формул рівняння Нернста для окисно-відновної пари:

- A) $\varphi = \frac{RT}{nF} \ln a;$
B) $\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}};$
C) $\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ред}}}{a_{\text{ок}}};$
D) $E^\circ = \varphi^\circ_{(\text{ок})} - \varphi^\circ_{(\text{відн})};$
E) $\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}}.$

10. Стандартний потенціал окисно-відновної пари залежить від:

- A) концентрація окисленої форми;
B) концентрації відновленої форми;
C) співвідношення концентрації окисненої та відновленої форми;
D) природи окисно-відновної пари;
E) кислотності середовища.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

- Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 81-90.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Частина 2. КІЛЬКІСНИЙ ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Кількісний аналіз – це сукупність експериментальних методів для визначення кількісного вмісту (концентрації) окремих складових частин та домішок у зразку досліджуваного матеріалу.

Кількісний склад визначають за допомогою:

- хімічних методів;
- фізичних методів;
- інструментальних (фізико-хімічних) методів аналізу.

Основою хімічних методів є хімічні реакції, які кількісно відбуваються в розчинах або твердих тілах.

Хімічні методи поділяються на:

- **гравіметричні** (вагові) методи аналізу ґрунтуються на точному вимірюванні маси компонента у досліджуваній речовині;
- **титриметричні** (об'ємні) методи аналізу ґрунтуються на точному вимірюванні об'єму розчину речовини відомої концентрації (титранту), що взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, яку аналізують.

Класифікація методів кількісного аналізу та його основні поняття хімічного аналізу більш детально розглянуті в навчальних посібниках [1, с. 114-140; 2, с. 196-213].

Хімічні методи є найбільш розробленими (класичними) методами, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають складного обладнання.

Хімічні методи є першим кроком в опануванні сучасних методів аналітичної хімії і їм призначена друга частина навчального посібника.

Тема 2.1. Гравіметричний аналіз



Поняття та його визначення

Кількісний аналіз – експериментальні методи визначення вмісту окремих компонентів у досліджуваній речовині або суміші.

Гравіметричний (ваговий) аналіз – метод кількісного аналізу, який базується на точному визначенні маси речовини, яку виділяють в хімічно чистому вигляді або у вигляді речовини точно відомого складу.

Осаджувальна форма – сполука точно відомого складу, у вигляді якої досліджуваний компонент осаджується з розчину.

Гравіметрична форма – сполука точно відомого складу, яка зважується після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання осаджувальної форми.

Гравіметричний фактор F - відношення молярних мас досліджуваної речовини і вагової форми.



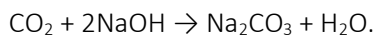
Основні теоретичні положення

Сутність **гравіметричного аналізу** складається в точному визначенні маси речовини, яку виділяють в хімічно чистому вигляді або у вигляді речовини точно відомого складу. В гравіметричному аналізі розрізняють методи виділення, відгонки та методи осадження.

● **Метод виділення:** досліджувану речовину або компонент суміші кількісно виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних вагах.

●● **Методи відгонки:** досліджуваний компонент кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки. Визначувану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

Прямі методи відгонки. Визначуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням маси останнього розраховують масу визначуваного компонента. Наприклад, визначення CO_2 в карбонатних породах, яке базується на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають в спеціальних приладах, які дозволяють вловити CO_2 . Вміст CO_2 розраховують за збільшенню маси трубки, яка застосовується для поглинання CO_2 (вона містить натронне вапно $\text{CaO} + \text{NaOH}$).

Непрямі методи відгонки. Визначають масу залишку речовини після повного видалення досліджуваного компонента. Різниця в масі до і після відгонки дає можливість розрахувати кількість визначуваного компонента. Схема цього визначення:



●●● Гравіметричні методи осадження засновані на виділенні із системи певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки точно відомого складу (**осаджувальна форма**), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (вагова, **гравіметрична форма**).

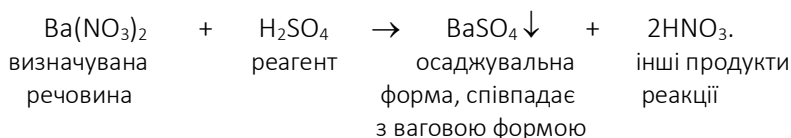
Етапи гравіметричних визначень за методом осадження:

- розрахунок маси наважки проби, яку аналізують, та об'єму осаджувача;
- зважування та розчинення наважки речовини, яку аналізують;
- осадження (одержання осаджувальної форми компонента, який визначають);
- видалення осаду з маточного розчину;
- промивання осаду;
- висушування або прожарювання осаду до сталої маси (одержання гравіметричної форми);
- зважування гравіметричної форми;
- обчислення результатів аналізу, їх статистична обробка.

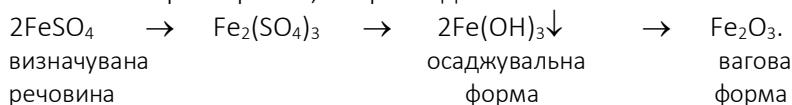
До осаджувальної та гравіметричної (вагової) форм пред'являють такі вимоги:

№	Осаджувальна форма	Гравіметрична форма
1	Осад повинен бути практично нерозчинним ($\text{ДР} \leq 10^{-8}$)	Склад вагової форми повинен точно відповідати хімічній формулі
2	Осад повинен займати певний об'єм	Вагова форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
3	Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано має бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у ваговій формі був, як можна меншим, через те що при цьому менша помилка результату експерименту

Наприклад, при гравіметричному визначенні іонів Ba^{2+} в розчинах солей як осаджувач використовують сульфатну кислоту:



У випадку, коли склад осаджувальної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



Внаслідок чисельних експериментальних досліджень було прийнято за оптимальну масу гравіметричної форми (в залежності від структури осаду):

Структура осаду	Маса вагової форми, г
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

Вміст компонента (X) у зразку розраховують за формулою:

$$X, \% = \frac{m(\text{гр.ф}) \cdot F \cdot 100}{m(\text{нав.})}, \quad (1)$$

де:

F - **гравіметричний фактор** – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{n \cdot M(X)}{m \cdot M(\text{гр.ф})}. \quad (2)$$

За масою гравіметричної форми можна обчислити масу аналізованої речовини:

$$m(\text{ан.комп}) = F \cdot m(\text{гр.ф}) \quad (3)$$

Про гравіметричний аналіз, розрахунки, обладнання та техніку виконання операцій вагового аналізу більш детально представлено у навчальному посібнику [3, с. 108-123].



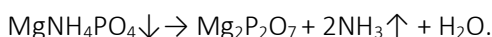
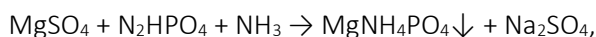
Приклади

Приклад 1.

Розрахувати гравіметричний фактор при визначенні магнію у вигляді фосфату магнію-амонію.

Розв'язок.

Кількісне визначення магнію гравіметричним методом базується на реакціях:



Гравіметричною формою у даному випадку магнію є пірофосфат, тобто у формулі (2) $n=2$, $m=1$.

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{Mg})}{1 \cdot M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2184.$$

Приклад 2.

Розрахувати гравіметричний фактор при визначенні калію за схемою: $K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$.

Розв'язок.

Знаходимо стехіометричне співвідношення між сполуками даної схеми:



$$F = \frac{2 \cdot M(K)}{1 \cdot M(Pt)} = \frac{2 \cdot 39}{195} = 0,4008.$$

Приклад 3.

Визначити кількість молекул води у кристалогідраті магнію хлориду, якщо з його наважки масою 0,5000 г було отримано 0,2738 г $Mg_2P_2O_7$.

Розв'язок.

Перераховуємо масу $Mg_2P_2O_7$ на масу кристалогідрату $MgCl_2 \cdot xH_2O$:

$$m(MgCl_2 \cdot xH_2O) = m(Mg_2P_2O_7) \cdot \frac{2 \cdot M(MgCl_2 \cdot xH_2O)}{M(Mg_2P_2O_7)}.$$

Звідки

$$M(MgCl_2 \cdot xH_2O) = \frac{m(MgCl_2 \cdot xH_2O) \cdot M(Mg_2P_2O_7)}{2 \cdot m(Mg_2P_2O_7)},$$

$$M(MgCl_2 \cdot xH_2O) = \frac{0,5000 \cdot 222}{2 \cdot 0,2738} = 203 \text{ г/моль}.$$

Молярна маса кристалогідрату складається з суми молярних мас магнію хлориду та маси кристалізаційної води, звідки:

$$x = \frac{M(MgCl_2 \cdot xH_2O) - M(MgCl_2)}{M(H_2O)} = \frac{203 - 95}{18} = 6.$$

Формула кристалогідрату $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.



Питання для самоконтролю

1. В чому полягає сутність гравіметричного аналізу?
2. Що таке насичений розчин? Сформулюйте умови утворення осаду з точки зору добутку розчинності.
3. В чому полягає різниця в прийомах осадження кристалічних та аморфних осадів у гравіметричному аналізі?
4. Що означає прокалювання зразку до постійної маси?
5. З якою точністю можна зважувати на технохімічних та аналітичних терезах?
6. Що називають осаджувальною формою? Сформулювати основні вимоги до осаджувальної форми?
7. Що розуміють під практично повним осадженням? Які втрати допустимі при кількісному осадженні?
8. У вигляді якої сполуки вигідно проводити осаджування іонів барію?
9. Що називають ваговою формою? Яким вимогам повинна задовольняти вагова форма?
10. Що називають співосадженням? Чим воно обумовлено? Назвати типи співосадження. Чим співосадження відрізняється від хімічного осадження іонів?



Практичне завдання

Варіанти 1-10.

Розрахувати гравіметричний фактор для визначення речовини **A** у вигляді сполуки **B** (гравіметрична форма):

Варіант	Речовина A	Сполука B (гравіметрична форма)
1	MoO ₃	(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃
2	Na ₂ S ₂ O ₃	BaSO ₄
3	Na	NaZn(UO ₂) ₃ (C ₂ H ₃ O ₂) ₉ ·6H ₂ O
4	P ₂ O ₅	(NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃
5	Pb ₃ O ₄	PbSO ₄
6	CuO	CuSCN
7	H ₃ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
8	P ₂ O ₅	(C ₉ H ₇ N) ₂ H ₃ PO ₄ ·12MoO ₃
9	Ag ₂ O	AgCl
10	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃

Варіанти 11-20

Розрахувати гравіметричний фактор для визначення речовини **A**, якщо аналіз виконується за схемою:

Варіант	Речовина A	Схема аналізу
11	NH ₃	NH ₃ → (NH ₄) ₂ PtCl ₆ → Pt
12	As	As → As ₂ S ₃ → SO ₄ ²⁻ → BaSO ₄
13	CaC ₂	CaC ₂ → H ₂ C ₂ → Ag ₂ C ₂ → AgCl
14	C ₂ H ₅ C≡CH	C ₂ H ₅ C≡CH → C ₂ H ₅ C≡CAg → AgCl
15	S	S → H ₂ S → CdS → CuS → CuO
16	HF	HF → CaF ₂ → CaSO ₄
17	SO ₄ ²⁻ у Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ → Fe(OH) ₃ → Fe ₂ O ₃
18	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ → PO ₄ ³⁻ → (NH ₄) ₃ PO ₄ ·12MoO ₃ → PbMoO ₄
19	C ₁₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ Cl ₂	C ₁₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ Cl ₂ → NaCl → AgCl
20	C ₂ H ₅ OSOH	C ₂ H ₅ OSOH → (C ₂ H ₅ OSO) ₃ Fe → Fe ₂ O ₃

Варіанти 21-30

Визначити кількість молекул води (x) в молекулах кристалогідратів солей, якщо з наважки кристалогідрату масою **m₁** (г) отримали **m₂** (г) гравіметричної форми:

Варіант	Сіль	m ₁ , г	Гравіметрична форма	m ₂ , г
21	BaCl ₂ ·xH ₂ O	0,3245	BaSO ₄	0,3100
22	MgSO ₄ ·xH ₂ O	0,5520	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2492
23	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	0,7000	Al ₂ O ₃	0,1070
24	CoSO ₄ ·xH ₂ O	0,4800	BaSO ₄	0,3985
25	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	0,8500	Cr ₂ O ₃	0,1803
26	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·xH ₂ O	0,5020	Fe ₂ O ₃	0,0831
27	MnSO ₄ ·xH ₂ O	0,3240	BaSO ₄	0,3137
28	CaCl ₂ ·xH ₂ O	1,0000	CaO	0,2560
29	Na ₂ SO ₄ ·xH ₂ O	0,4000	BaSO ₄	0,3262
30	Ni(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	0,3000	Ni(C ₄ H ₈ O ₂ N ₂) ₂	0,2980

!

Тести

1. Завданням кількісного аналізу є визначення:
 - А) якісного складу речовини;
 - В) кількісного складу речовини;
 - С) хімічних властивостей;
 - Д) хімічної формули речовини;
 - Е) якісного складу домішок.
2. До методів гравіметричного аналізу належать:
 - А) осадження та розчинення;
 - В) перманганатометрія, метод нейтралізації;
 - С) метод осадження, редоксиметрія;
 - Д) метод комплексоутворення;
 - Е) методи відгонки, осадження.
3. Обрати схему метода осадження:
 - А) зважування, розчинення, фільтрування, осадження, озоління, висушування, прожарювання, зважування;
 - В) зважування, осадження, розчинення, фільтрування, прожарювання, висушування;
 - С) зважування, розчинення, осадження, фільтрування, висушування, озоління, прожарювання, зважування;
 - Д) зважування, розчинення, фільтрування, висушування, прожарювання, озоління, зважування;
 - Е) зважування, розчинення, фільтрування, озоління, висушування, осадження, прожарювання, зважування.
4. Обрати основні вимоги щодо осаджувальної форми:
 - А) мала розчинність осаду і зручна форма для фільтрування, легке перетворення на гравіметричну форму;
 - В) сталий хімічний склад і нерозчинність у воді;
 - С) легкість одержування, сталий хімічний склад,;
 - Д) повне осадження, легкість одержування, сталий хімічний склад, легке очищення;
 - Е) осадження, легкість одержування, сталий хімічний склад, стійкість до дії зовнішніх факторів очищення.
5. Сполука, у вигляді якої досліджуваний компонент осаджується з розчину, називається:
 - А) осаджувальна форма;
 - В) осад;
 - С) гравіметрична форма;
 - Д) кристалічний осад;
 - Е) аморфний осад.
6. Обрати основні вимоги щодо гравіметричної форми:
 - А) мала розчинність осаду і зручна форма для його відокремлення від маточного розчину;
 - В) легкість одержування і стійкість до дії різних зовнішніх факторів;
 - С) велике значення молярної маси речовини еквівалента;
 - Д) сталий хімічний склад і незначна розчинність у воді;
 - Е) сталий хімічний склад та стійкість до дії зовнішніх факторів.

7. Обрати схему методу відгонки:

- A) зважування, розчинення, осадження, фільтрування, висушування, обчислення результатів;
- B) зважування, розчинення наважки, висушування, зважування, обчислення наважки;
- C) зважування наважки, спалювання, висушування, зважування, відбір проби;
- D) зважування наважки, висушування, зважування, обчислення результатів;
- E) зважування, осадження, спалювання, зважування, обчислення результатів.

8. Леткі сполуки визначають методом (ваговий аналіз):

- A) виділення;
- B) відгонки;
- C) осадження;
- D) комплексоутворення;
- E) титрування.

9. Недоліком методу осадження є:

- A) велика затрата часу;
- B) швидкість реакції;
- C) використання реакцій одного типу;
- D) висока точність визначення;
- E) низька точність визначення.

10. Осад певного хімічного складу, що зважують на аналітичних терезах:

- A) наважка;
- B) осаджувальна форма;
- C) гравіметрична форма;
- D) кристалічний осад;
- E) аморфний осад.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 114-140.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків: Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 196-213.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf
3. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 108-123.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 2.2. Титриметричний аналіз. Загальні відомості



Поняття та його визначення

Титриметричний (об'ємний) аналіз – метод кількісного хімічного аналізу, в якому основною аналітичною операцією є точне вимірювання об'єму речовини відомої концентрації, що витрачається на реакцію з досліджуваною речовиною.

Титрант (титрований, стандартний, робочий розчин) – розчин з точно відомою концентрацією.

Титрування – процес поступового додавання титрованого розчину до розчину досліджуваної речовини до досягнення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності – це стан, коли кількість еквівалентів титранту дорівнює кількості еквівалентів досліджуваної речовини.

Точка кінця титрування – це стан, коли закінчується титрування з даним індикатором.

Індикатор – речовина, яка різко змінює забарвлення поблизу точки еквівалентності.

Крива титрування – залежність від'ємного десятичного логарифму концентрації досліджуваної речовини від об'єму титранту, за допомогою якої обирають належний для даного титрування індикатор.

Стрибок титрування – практично вертикальна ділянка на кривій титрування поблизу точки еквівалентності.



Основні теоретичні положення

Титриметричним називають метод аналізу, у якому кількісний вміст речовини визначають за об'ємом реактиву точної концентрації, який витрачений для реакції з певним об'ємом розчину досліджуваної речовини. Розчин реактиву точної і відомої концентрації називають **робочим (титрованим або стандартним)** розчином, або просто **титрантом**.

Існує два основні способи приготування робочих розчинів.

- Розчин заданої концентрації готують розчиненням у воді точної наважки речовини, що відповідає певним вимогам, у мірній колбі певної місткості та доведенням водою до мітки (приготування стандартного розчину можна наочно побачити у відео¹). З відношенням маси речовини (m , г), яку називають наважкою, до загального об'єму розчину (V , см³), одержують титр розчину (T , г/см³).

Одержані таким способом розчини називають **розчинами з виготовленим титром**. Так можна готувати розчини лише із **вихідних** (еталонних) речовин, які повинні відповідати таким вимогам:

- бути хімічно чистими і за складом строго відповідати хімічній формулі;
- бути стійкими при зберіганні як у сухому, так і в розчиненому стані;
- мати відносно велику молекулярну масу;
- швидко і до кінця реагувати з іншими речовинами.

До вихідних речовин належать такі хімічні сполуки: NaCl – натрій хлорид; Na₂B₄O₇·10H₂O – натрій тетраборат декагідрат (бура); H₂C₂O₄·2H₂O – оксалатної кислоти дигідрат; K₂Cr₂O₇ – калій дихромат; KBrO₃ – калій бромат тощо.

У більшості випадків доводиться готувати розчини із речовин, що не відповідають переліченим вище вимогам. Наприклад, сульфатна кислота H₂SO₄ є гігроскопічною речовиною; натрій гідроксид NaOH – вбирає CO₂ з повітря; хлоридна (соляна) кислота HCl – «димить» на повітрі. Взяти точну наважку цих речовин практично неможливо, і тому можна приготувати розчин лише приблизної концентрації. Точну концентрацію таких розчинів встановлюють за допомогою розчину вихідної речовини і називають

¹ Preparing a standard solution | Chemistry. Royal Society of Chemistry.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=iPYyRNjXkgY>

розчинами із встановленим титром (приготування та стандартизація робочих розчинів можна подивитися у відео²).

Інколи робочі розчини готують із **стандарт-титрів**, або **фіксаналів**. Фіксанал містить точну наважку речовини (найчастіше 0,1 моль еквіваленту) у скляній запаяній ампулі. Вміст ампули кількісно переносять у мірну колбу певної місткості (зазначеної на етикетці), розчиняють у воді і доводять об'єм до мітки (приготування стандартних розчинів з фіксаналів наочно представлено у відео³).

У процесі титрування до розчину досліджуваної речовини невеликими порціями додають розчин титранту. При додаванні нової порції титранту концентрація досліджуваної речовини зменшується, а продуктів реакції – збільшується.

Момент, коли титрант додано в кількості, еквівалентній досліджуваній речовині, називається **точкою еквівалентності**.

На практиці частіше фіксують точку закінчення реакції або **кінцеву точку титрування**, яка певною мірою наближається до точки еквівалентності. У хімічних методах аналізу її визначають візуально за аналітичним ефектом (зміна кольору, помутніння розчину тощо). Для визначення точки еквівалентності в реакційну суміш додають допоміжні речовини – індикатори. **Індикатори** – складні (частіше органічного походження) речовини, колір яких змінюється при зміні концентрації досліджуваного іона у розчині (підготовка до проведення титриметричного аналізу та методика його виконання дивись наочно показані у відео⁴).

Для підбору індикатора розраховують та будують **криві титрування**. Для розрахунків користуються не концентраціями речовин, які є дуже малими, а значеннями десяткових логарифмів концентрацій речовин, взятих з протилежним знаком. Наприклад, $pH = -\lg [H^+]$, $pOH = -\lg [OH^-]$. Таким чином крива титрування є графічним зображенням залежності pH, або іншої характеристики розчину від об'єму доданого титранту.

Щоб побудувати криву титрування, необхідно провести чотири типу розрахунків, що відповідають різним ділянкам кривої титрування:

- 1) до початку титрування;
- 2) від початку до точки еквівалентності;
- 3) у точці еквівалентності;
- 4) за точкою еквівалентності.

По вісі абсцис відкладають об'єм титранту (у мілілітрах), або ступінь відтитрованості розчину, тобто частку відтитрованої речовини.

Ступінь відтитрованості f визначається кількістю титранту по відношенню до вихідної кількості досліджуваної речовини.

$$f = \frac{c_T \cdot V_T}{c_o \cdot V_o}, \quad (1)$$

де:

c_T, V_T - нормальна концентрація та об'єм титранту;

c_o, V_o - нормальна концентрація та об'єм досліджуваної речовини.

Ступінь відтитрованості f можна виражати у відсотках. Таким чином, до початку титрування $f=0$; до точці еквівалентності $f<1$ ($f<100\%$); у точці еквівалентності $f=1$ ($f=100\%$); за точкою еквівалентності $f>1$ ($f>100\%$).

² Lab. Standardizing a Solution. Erwin S. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=R1FM4cyIMNM>

³ Приготування розчину з фіксаналу. Наталія Чернова. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=P0BrecAZEIA>

⁴ Setting up and Performing a Titration. Carolina Biological.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=sFpFCPTDv2w&t=1s>

По вісі ординат зазвичай відкладають або змінний параметр (наприклад, концентрацію), або значення від'ємного логарифму змінного параметру. У першому випадку отримаємо лінійну криву титрування, яка має дві лінійні ділянки, що перетинаються у точці еквівалентності. У другому випадку маємо логарифмічну криву титрування, якою зазвичай користуються для вибору індикатору та оцінювання похибки титрування. Крива титрування в координатах $-\lg c_m(X)=f(V)$ має S-образний вигляд. На кривій є ділянки плавної й різкої зміни значення $-\lg c_m(X)$. Різка зміна спостерігається поблизу точки еквівалентності. Ця ділянка кривої титрування називається **стрибок титрування** (рис. 1).

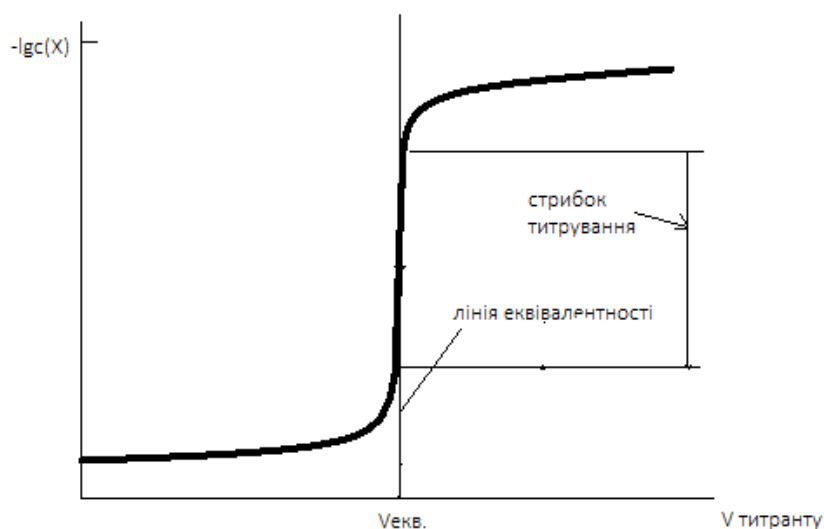


Рис. 1. Загальний вид кривої титрування

Залежно від типу хімічних реакцій, що лежать в основі кількісного визначення та типу титранту титриметричні методи аналізу поділяють на такі типи:

Назва основного методу	Окремі методи	Титровані розчини
Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)	Алкаліметрія Ацидиметрія	Луги MeOH Кислоти HAn
Окисно-відновне титрування (метод оксидиметрії)	Перманганатометрія Йодометрія Броматометрія Нітритометрія	KMnO ₄ I ₂ KBrO ₃ NaNO ₂
Осаджувальне титрування (метод осадження)	Аргентометрія Роданометрія	AgNO ₃ KCNS або NH ₄ CNS
Комплексометрія	Комплексонометрія	Комплексоми

За принципом виконання титрування усі методи об'ємних визначень поділяють на три групи:

● **Пряме титрування.** Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину речовини, що визначають, додають краплями титрант у присутності індикатору до досягнення кінцевої точки титрування (техніку проведення прямого титрування можна подивитися у відеоматеріалах НМЦ вищої та фахової передвищої освіти ⁵).

●● **Зворотне титрування** (титрування за залишком). До розчину досліджуваної речовини додають точно виміряний надлишок допоміжного титранту, який взаємодіє з речовиною. Після завершення реакції надлишок титранту, що не прореагував, визначають прямим титруванням іншим титрантом.

⁵ Визначення вмісту сильної кислоти методом прямого титрування. НМЦ вищої та фахової передвищої освіти.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ji-oObfcgQY>

Метод використовують у випадках, коли реакція перебігає повільно, досліджувана речовина летка або неможна підібрати індикатор для прямого титрування.

●●● **Непряме** (замісне титрування). До розчину досліджуваної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) у кількості, еквівалентній досліджуваній речовині. Концентрацію замінника визначають прямим титруванням. Цей метод використовують тоді, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реагує нестехіометрично.

Усі обчислення в титриметричному аналізі проводять на основі **закону еквівалентів**, який виражають рівнянням:

$$\frac{m(X)}{m(T)} = \frac{M_e(X)}{M_e(T)} \quad \text{або} \quad v_{\text{екв}}(X) = v_{\text{екв}}(T) \quad (1)$$

і формулюють так: **маси реагуючих речовин прямо пропорційні молярним масам їх еквівалентів**. За результатами титрування можна обчислити:

- 1) масу речовини у досліджуваному розчині;
- 2) молярну концентрацію еквівалента досліджуваного розчину і його титр;
- 3) масову частку чистої речовини у технічному препараті.

Обчислення за результатами ●прямого та ●●●замісного титрування

Якщо відомі молярна концентрація еквівалента речовини $c_H(X)$ і об'єм розчину $V(X)$, то можна визначити кількість еквівалентів досліджуваної речовини $v_{\text{екв}}(X)$ за формулою:

$$v_{\text{екв}}(X) = \frac{c_H(X) \cdot V(X)}{1000} \quad (2)$$

Кількість еквівалентів титранту можна розрахувати за результатами титрування:

$$v_{\text{екв}}(T) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{1000} \quad (3)$$

Згідно з законом еквівалентів (рівняння 1) в точці еквівалентності кількості досліджуваної речовини та титранту рівні, тобто

$$v_{\text{екв}}(X) = v_{\text{екв}}(T)$$

Тоді, поєднуючи рівняння 2 і 3, дістаємо основну розрахункову формулу для розрахунків результатів прямого титрування:

$$c_H(X) \cdot V(X) = c_H(T) \cdot V(T) \quad (4)$$

Рівняння 4 дозволяє обчислити концентрацію досліджуваного розчину за відомим об'ємом:

$$c_H(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{V(X)} \quad (5)$$

Обчислення маси речовини у досліджуваному розчині проводять за формулою:

$$m(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{1000} \cdot M_e(X) \quad (6)$$

Якщо титрується частка розчину (аліквота), то для розрахунку маси речовини у розчині користуються рівнянням:

$$m(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{1000} \cdot M_E(X) \cdot \frac{V_K}{V_P}, \quad (7)$$

де:

V_K, V_P - об'єми колби і піпетки відповідно.

Масу досліджуваної речовини у розчині можна також розрахувати за умовним титром титранту $T(T/X)$:

$$m(X) = T(T/X) \cdot V(T) = \frac{c(T) \cdot M_E(X)}{1000}. \quad (8)$$

Для обчислення масової частки чистої речовини у технічному препараті (у %) необхідно масу чистої речовини (рівняння 6, 7 або 8) віднести до маси технічного зразку $m_{\text{нав}}$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Якщо необхідно провести розрахунки, пов'язані із розбавленням розчинів, то використовують рівняння 4. Зрозуміло, що при розбавленні кількість речовини не змінюється, тому

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2, \quad (10)$$

де:

c_1, V_1 - концентрація і об'єм розчину до розбавлення;

c_2, V_2 - концентрація і об'єм розчину після розбавлення.

Згідно з методикою замісного титрування, кількість речовини у досліджуваному розчині дорівнює кількості замісника, який визначається титруванням, тобто

$$v_{\text{екв}}(X) = v_{\text{екв}}(3) = v_{\text{екв}}(T). \quad (11)$$

Останнє рівняння дозволяє прийти до висновку, що для розрахунків результатів замісного титрування можна використовувати формули для розрахунків прямого титрування.

Обчислення за результатами зворотного титрування

У методі зворотного титрування кількість еквівалентів досліджуваної речовини $v_{\text{екв}}(X)$ дорівнює різниці між кількістю еквівалентів основного (1) і допоміжного (2) робочих розчинів:

$$v_{\text{екв}}(X) = v_{\text{екв}}(1) - v_{\text{екв}}(2). \quad (12)$$

Тоді кількість досліджуваної речовини можна визначити за формулою:

$$v_{\text{екв}}(X) = \frac{c_H(1) \cdot V(1) - c_H(2) \cdot V(2)}{1000}. \quad (13)$$

Концентрація речовини у досліджуваному розчині дорівнює:

$$c_H(X) = \frac{c_H(1) \cdot V(1) - c_H(2) \cdot V(2)}{V(X)}. \quad (14)$$

Масу досліджуваної речовини у розчині розраховують за формулою:

$$m(X) = \frac{c_H(1) \cdot V(1) - c_H(2) \cdot V(2)}{1000} \cdot M_E(X) \quad (15)$$

Якщо титрується частка розчину (аліквота), то для розрахунку маси речовини у розчині користуються рівнянням:

$$m(X) = \frac{c_H(1) \cdot V(1) - c_H(2) \cdot V(2)}{1000} \cdot M_E(X) \cdot \frac{V_K}{V_n} \quad (16)$$

Визначення кількості речовини у розчині можна проводити різними способами.

● **Спосіб піпетування.** Цей спосіб полягає у тому, що титрується не весь розчин досліджуваної речовини, а тільки його частина – аліквота, обсяг якої визначається обсягом піпетки. Проводиться мінімум 3-5 паралельних визначень, за середнім значенням об'єму титранту розраховується кількість аналізованої речовини у розчині або його концентрація (формули 5 і 7 для прямого та замісного титрування, формула 14 і 16 для зворотного титрування).

●● **Спосіб окремих наважок.** Береться точна наважка речовини і переводиться в розчин. Для титрування береться весь розчин з точною наважкою речовини! Проводиться 3-5 паралельних вимірювання. Для кожного вимірювання розраховується маса речовини у розчині (за формулою 6 для прямого і замісного титрування та за формулою 15 для зворотного титрування). Дали розраховується масова частка речовини у кожній наважці і рахується середнє значення вмісту речовини (формула 9).

Зазначимо, що вибір методики титрування обумовлений швидкістю і повнотою взаємодії досліджуваної речовини з титрантом.

Із загальними положеннями титриметричного аналізу, а також з обладнанням, посудом, методикою титрування можна також ознайомитись у навчальній літературі [1, с. 142-148; 2, с. 213-229 та 3, с. 124-133].



Питання для самоконтролю

1. Дати порівняльну характеристику титриметричного та гравіметричного методів, зазначити їх переваги та недоліки.
2. Які типи хімічних реакцій використовуються в титриметричному аналізі?
3. В чому сутність титриметричного аналізу.
4. За яким принципом класифікують методи титриметричного аналізу?
5. Які способи титриметричних визначень ви знаєте?
6. Який посуд використовується в титриметричному аналізі і які вимоги ставляться до нього? Як проводять калібрування мірного посуду?
7. Які розчини відносять до стандартних? Які вимоги ставляться до вихідних речовин в титриметрії?
8. Що називають титром стандартного розчину. Як можна розрахувати титр за визначуваною речовиною?
9. Що таке точка еквівалентності та точка кінця титрування?
10. Як правильно обрати індикатор при титруванні кислотами та основами?

! Тести

1. Метод кількісного аналізу, що базується на вимірюванні об'єму реагенту, витраченому на реакцію з досліджуваною речовиною, це:
 - A) титриметричний аналіз;
 - B) гравіметричний аналіз;
 - C) кількісний аналіз;
 - D) якісний аналіз;
 - E) фотометричний аналіз.
2. Як називають розчин з точно встановленою концентрацією (обрати три правильні відповіді):
 - A) титр;
 - B) титрант;
 - C) робочий розчин;
 - D) первинний стандарт;
 - E) стандартний розчин.
3. Процес додавання робочого розчину реагенту до досліджуваного розчину:
 - A) хімічна реакція;
 - B) кінець титрування;
 - C) титрування;
 - D) стрибок титрування;
 - E) нейтралізація.
5. Розчини, концентрацію яких встановлюють за первинними стандартними розчинами, це:
 - A) фіксанали;
 - B) вторинні стандартні розчини, або стандартизовані, робочі розчини;
 - C) установочні розчини;
 - D) первинні стандартні розчини;
 - E) розчини вихідних речовин.
6. Назвати етапи титриметричного (об'ємного) аналізу:
 - A) приготування стандартних і робочих розчинів реагентів, титриметричне визначення вмісту досліджуваної речовини;
 - B) приготування стандартних розчинів, встановлення точної концентрації стандартного розчину, приготування розчину досліджуваної речовини, обчислення результатів титрування;
 - C) приготування стандартних і робочих розчинів реагентів, встановлення точної концентрації робочого розчину титруванням по стандартному розчину, титриметричне визначення вмісту досліджуваної речовини, обчислення результатів титрування;
 - D) приготування розчину досліджуваної речовини, титриметричне визначення вмісту досліджуваної речовини, обчислення результатів титрування;
 - E) титрування розчину досліджуваної речовини стандартним або робочим розчином, обчислення результатів визначення.
7. Залежно від типу хімічної реакції методи об'ємного аналізу класифікують на:
 - A) методи нейтралізації, осадження, відгонки, комплексонометрії;
 - B) методи нейтралізації, оксидиметрії, осадження, комплексонометрії;
 - C) методи осадження, відгонки, виділення;
 - D) методи заміщення, екстракції, етерифікації;
 - E) гравіметричний і титриметричний методи.

8. Спосіб титрування, при якому робочим розчином відтитровують продукт реакції досліджуваної речовини з іншим реактивом, це:
- A) пряме титрування;
 - B) титрування по залишку;
 - C) обернене титрування;
 - D) замісне титрування;
 - E) зворотне титрування.
9. Момент титрування, коли кількість реагенту еквівалентна кількості досліджуваної речовини, це:
- A) точка кінця титрування;
 - B) точка початку титрування;
 - C) точка еквівалентності;
 - D) рівноважна точка;
 - E) титриметрична точка.
10. Точна наважка сухої речовини або точно відміряна кількість розчину речовини відомої концентрації, яка вміщена в запайану скляну ампулу, це:
- A) аналітична проба;
 - B) стандарт - титр;
 - C) гравіметрична проба;
 - D) первинні стандартні речовини
 - E) фіксанал.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 142-148.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків: Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 213-229.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf
1. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 124-133.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

Тема 2.3. Кисотно-основне титрування (метод нейтралізації)



Поняття та його визначення

Кисотно-основне титрування – метод титриметричного кількісного аналізу, основою якого є реакція нейтралізації.

Ацидиметрія – метод кількісного титриметричного визначення лугів та основ за допомогою стандартних розчинів сильних кислот.

Алкаліметрія – метод кількісного титриметричного визначення кислот за допомогою стандартних розчинів лугів.

Інтервал переходу індикатора – діапазон значень рН, при яких відбувається зміна забарвлення індикатора.

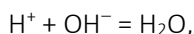
Показник титрування рТ індикатора – відповідає середині інтервалу переходу, при якому спостерігається найпомітніша для ока зміна забарвлення і при якому практично закінчують титрування.

Індикаторна похибка титрування – кількісна характеристика придатності індикатора, що виникає за рахунок не співпадіння значень рТ індикатора та рН у точці еквівалентності.



Основні теоретичні положення

В основі **методу нейтралізації**, або методу кислотно-основного титрування лежить реакція взаємодії іонів



або точніше, за протонною теорією Бренстеда-Лорі



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 кислот¹ та основ², солей, розчини яких внаслідок гідролізу мають кислотну або лужну реакцію; 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 суміші³, твердості води, солей амонію⁴, оцтової кислоти⁵. Методики та приклади практичного застосування методу нейтралізації наведені у навчальних посібниках [1, с. 167-172; 2, с. 234-242].

В **ацидиметрії**, завданням якої є кількісне визначення лугів і солей, розчини яких мають лужну реакцію середовища, робочими розчинами є сильні кислоти (HCl , H_2SO_4). В **алкаліметрії**, яку

¹ Find out concentration of HCl in water by titration method. *Source of skills.*

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=Ra81bhw2gMM>

² Find out concentration of NaOH in water by titration method. *Там само.*

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=GN2-ydq1AU8>

³ КОТ. Титрування натрій карбонату і натрій гідрокарбонату в суміші. Теорія + практика. *DusyaChem.*

URL: https://www.youtube.com/watch?v=IKN7MY7NP_E

⁴ Застосування методу КОТ. Метод К'ельдаля (теорія). Титрування амоній хлориду (практика). *Там само.*

URL: <https://www.youtube.com/watch?v=7qn3FsT17IE>

⁵ КОТ. Титрування слабких кислот на прикладі оцтової кислоти. Теорія + практика. *Там само.*

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=26KgNgXXSRI>

використовують для кількісного визначення кислот і солей, розчини яких мають кислотне середовище, титрованими є розчини лугів (KOH, NaOH).

Робочі розчини сильних кислот і лугів не можна приготувати за наважкою і тому вони належать до розчинів із встановленим титром. Вихідними речовинами для встановлення точної концентрації і титру розчинів кислот є бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ або безводна сода Na_2CO_3 , а лугів – дигідрат оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (більш детальну інформацію про вихідні речовини можна прочитати у [Додатку А6](#)). Приготування стандартного розчину оксалатної кислоти можна подивитися у відео⁶. Встановлення титру натрію гідроксиду за оксалатною кислотою – у відео⁷.

Більшість кислотно-основних реакцій є безбарвними, тому для фіксування точки еквівалентності застосовують кислотно-основні індикатори – органічні барвники складної будови зі слабкими кислотними або основними властивостями, які змінюють своє забарвлення залежно від pH середовища. Вони бувають одноколірними (наприклад, фенолфталеїн) або двоколірними (наприклад, метиловий оранжевий, метиловий червоний тощо). Характеристики основних кислотно-основних індикаторів наведені у [Додатку Б8](#). З приготуванням розчинів індикаторів можна ознайомитися на ресурсі [source of skills](#)⁸.

У кожному окремому випадку кислотно-основного титрування кінець реакції відповідає певному значенню pH розчину, яке залежить від природи і концентрації реагуючих речовин. Значення pH у точці еквівалентності залежить від ступеня гідролізу утвореного продукту і може співпадати з точкою нейтральності при pH = 7 (реакція між сильною кислотою і сильною основою), знаходитися в кислотному середовищі – pH < 7 (реакція між сильною кислотою і слабкою основою) або у лужному – pH > 7 (реакція між слабкою кислотою і сильною основою).

Для правильного вибору індикатора, треба знати зміну pH розчину в процесі титрування, що графічно виражають кривою титрування. При побудові кривої титрування на вісі ординат відкладають значення pH розчину (0–14), а по вісі абсцис – об'єм доданого титрованого розчину (см³) або ступінь нейтралізації розчину (у %).

Приклади різних випадків кислотно-основного титрування, розрахунок кривих титрування, обґрунтування вибору індикаторів наведені нижче у відповідних додатках:

- Титрування одноосновних кислот - [Додаток А7](#).
- Титрування однокислотних основ - [Додаток А8](#).
- Титрування багатоосновних кислот (основ) - [Додаток А9](#).
- Титрування розчинів солей - [Додаток А10](#).

Приклади розрахунку кривих кислотно-основного титрування також можна знайти у навчальних посібниках [1, с. 153-160; 3, с. 137-138].

Значення pH, що відповідає середині інтервалу переходу, при якому спостерігається найпомітніша для ока зміна забарвлення і при якому практично закінчують титрування, називають показником (точкою) титрування індикатора і позначають рТ. Як правило рТ дорівнює рК індикатора.

Придатність того чи іншого індикатора для титрування можна кількісно охарактеризувати **індикаторною похибкою титрування**, що виникає у разі неспівпадіння рТ і pH у точці еквівалентності.

При титруванні **сильної кислоти**:

$$\Delta, \% = - \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-pT}}{c_o V_o} \cdot 100, \text{ якщо } pT < pH_{T.E.}, \quad (1)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_o V_o} \cdot 100, \text{ якщо } pT > pH_{T.E.} \quad (2)$$

⁶ Oxalic acid preparation. *Source of skills*. URL: https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=I2t_f4V4vLE

⁷ Titration of Oxalic acid vs NaOH. *Там само*. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ahP6rwNkCds>

⁸ Source of skills. URL: <https://www.youtube.com/@sourceofskills/videos>

При титруванні **сильної основи**:

$$\Delta, \% = - \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_o V_o} \cdot 100, \text{ якщо } pT > pH_{T.E.}, \quad (3)$$

$$\Delta, \% = + \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-pT}}{c_o V_o} \cdot 100, \text{ якщо } pT < pH_{T.E.}. \quad (4)$$

При титруванні **слабкої кислоти**:

Якщо $pT > pH_{T.E.}$, похибка визначається надлишком титранту і можна користуватися формулою

$$\Delta, \% = + \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_o V_o} \cdot 100. \quad (6)$$

Якщо $pT < pH_{T.E.}$, то в момент зміни забарвлення індикатора залишається невідтитрованою деяка кількість кислоти, похибка у такому разі визначається формулою:

$$\Delta, \% = - \frac{10^{-pT}}{10^{-pT} + K_{HA}} \cdot 100, \quad (7)$$

Титрування у неводних розчинах є важливою складовою методу кислотно-основного титрування, але не розглядається в межах даного навчального посібника. Самостійно ознайомитись з методом неводного титрування можна у навчальному посібнику [2, с. 242-252].



Приклади

Приклад 1.

На титрування $20,0 \text{ см}^3$ розчину NaOH витрачається $22,4 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н. HCl}$. Розрахувати молярну концентрацію еквівалента речовини їдкого натру у розчині.

Розв'язок.

Це метод нейтралізації, пряме титрування. Титрантом є розчин хлоридної кислоти.

Для розрахунку використовуємо формулу прямого титрування:

$$c_H(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{V(X)} = \frac{0,1 \cdot 22,4}{20} = 0,112 \text{ н.}$$

Приклад 2.

Визначити масову відсоткову частку Na_2CO_3 в забрудненому препараті, якщо на титрування наважки $0,2016 \text{ г}$ витрачено $20,16 \text{ мл}$ $0,100 \text{ н. розчину HCl}$.

Розв'язок.

Це теж метод нейтралізації, пряме титрування. Титрантом є розчин хлоридної кислоти, досліджуваною речовиною є кальцинована сода.

Згідно з законом еквівалентів: $\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{HCl})$.

Розрахунок маси речовини доцільно провести за формулою:

$$m(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{1000} \cdot M_E(X).$$

Попередньо розраховуємо молярну масу еквівалента речовини (правила визначення молярних мас еквівалентів різних речовин наведені у [Додатку А1](#)):

$$M_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3)/2;$$

$$M_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106/2 = 53 \text{ г/моль}.$$

Розраховуємо масу Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c_H(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot M_E(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,100 \cdot 20,16}{1000} \cdot 53 = 0,1068 \text{ г}.$$

Визначаємо масову відсоткову частку Na_2CO_3 в забрудненому препараті:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\% = \frac{0,1068}{0,2016} \cdot 100\% = 53\%.$$

Приклад 3.

У мірній колбі на 1000 см^3 розчинена невідома кількість H_2SO_4 . На титрування $25,0 \text{ см}^3$ розчину витрачається $30,45 \text{ см}^3$ $0,1025 \text{ н. NaOH}$. Скільки грамів H_2SO_4 було введено до колби?

Розв'язок.

Це теж метод нейтралізації, пряме титрування. Титрантом є розчин натрію гідроксиду, досліджуваною речовиною є сульфатна кислота. Особливістю задачі є те, що титрується частка розчину досліджуваної речовини.

Для розрахунку маси речовини використовуємо формулу прямого титрування, метод піпетування:

$$m(X) = \frac{c_H(T) \cdot V(T)}{1000} \cdot M_E(X) \cdot \frac{V_K}{V_n}.$$

Попередньо розраховуємо молярну масу еквівалента речовини (правила визначення молярних мас еквівалентів різних речовин наведені у [Додатку А1](#)):

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

$$M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Розраховуємо масу кислоти:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1025 \cdot 30,45}{1000} \cdot 49 \cdot \frac{1000}{25} = 6,12 \text{ г}.$$

Відповідь: маса сульфатної кислоти у мірній колбі $6,12 \text{ грама}$.

Приклад 4.

Наважку кальциту 0,8679 г розчинено у 25 см³ 0,7873 н. HCl, на титрування надлишку кислоти витрачається 2,70 см³ 0,8818 н. NaOH. Обчислити масову частку CaCO₃ у зразку.

Розв'язок.

Це метод нейтралізації, але зворотне титрування. Першим робочим розчином є хлоридна кислота, другим – розчин натрію гідроксиду.

Для розрахунку маси речовини використовуємо формулу для зворотного титрування (1 робочий розчин - HCl, 2 – розчин NaOH):

$$m(X) = \frac{c_H(1) \cdot V(1) - c_H(2) \cdot V(2)}{1000} \cdot M_E(X);$$

$$M_E(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3)/2; \quad M_E(\text{CaCO}_3) = 100/2 = 50 \text{ г/моль.}$$

Розраховуємо масу CaCO₃:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{0,7873 \cdot 25 - 0,8818 \cdot 2,7}{1000} \cdot 50 = 0,865 \text{ г.}$$

Визначаємо масову відсоткову частку CaCO₃ у кальциті за формулою:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\% = \frac{0,865}{0,8679} \cdot 100\% = 99,7\%.$$

Приклад 5.

Розрахувати і порівняти похибку титрування 10,0 мл 0,1000 М розчину хлоридної кислоти 0,1000 М розчином натрій гідроксиду з індикаторами метиловим оранжевим (pT=4) та фенолфталеїном (pT=9).

Розв'язок.

За умов однакової концентрації на титрування витрачається 10,0 мл титранту, рН в т.е. 7.

З індикатором метиловим-оранжевим. титрування закінчиться до т.е. (розчин є недотитрованим):

$$\Delta, \% = - \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-pT}}{c_o V_o} \cdot 100 = - \frac{(10,0 + 10,0) \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 10,0} \cdot 100 = - 0,2\%.$$

З індикатором фенолфталеїном розчин перетитрован

$$\Delta, \% = + \frac{(V_o + V_T) \cdot 10^{-(14-pT)}}{c_o V_o} \cdot 100 = + \frac{(10,0 + 10,0) \cdot 10^{-(14-9)}}{0,1 \cdot 10,0} \cdot 100 = + 0,02\%.$$



Питання для самоконтролю

1. У чому суть титриметричного аналізу? Що таке титровані розчини і якими методами їх готують?
2. Перелічити вимоги, які ставляться до вихідних речовин у методі нейтралізації?
3. На чому ґрунтується метод нейтралізації? Що таке реакція нейтралізації? Як зв'язані між собою реакції нейтралізації та гідролізу?
4. Які речовини можна кількісно визначати методом нейтралізації?
5. Що таке індикатори, інтервал переходу індикатора і показник титрування?

6. Які індикатори найчастіше використовуються в аналітичній практиці? Наведіть приклади.
7. Що таке крива титрування? Яке співвідношення між точкою нейтральності і точкою еквівалентності?
8. Які є види індикаторних похибок?
9. Чи можна титрувати розчини слабких кислот розчинами слабких основ? Відповідь обґрунтуйте.
10. Закон еквівалентів і його використання в об'ємному аналізі.



Практичне завдання

1. На титрування 20,0 см³ розчину NaOH витрачається 22,4 см³ 0,1н. HCl (K=0,9325). Скільки грамів NaOH міститься у 1000 см³ розчину?
2. У мірній колбі на 1000 см³ розчинена невідома кількість H₂SO₄. На титрування 25,0 см³ розчину витрачається 30,45 см³ 0,1025 н. NaOH. Скільки грамів H₂SO₄ було введено до колби?
3. Наважка кальцинованої соди 0,1324 г розчинена в довільному об'ємі води. На титрування в присутності метилового жовтогогарячого витрачається 24,45 см³ HCl (K=0,9850 до 0,1 н.). Обчислити масову частку Na₂CO₃ у зразку.
4. На титрування розчину, отриманого розчиненням 3,1580 г їдкого калі, витрачається 27,45 см³ розчину HCl (THCl/NaOH =0,07862). Обчислити масову частку KOH у зразку.
5. У мірній колбі на 1000 см³ розведено до мітки 50,0 см³ нітратної кислоти (густина 1,40). На титрування 20,0 см³ розчину KOH (TKOH/ H₂SO₄ =0,04904) витрачається 26,88 см³ розчину нітратної кислоти. Визначити вміст HNO₃ у вихідному розчині.
6. У мірну колбу на 500 см³ відміряли 25,00 см³ HCl (густина 1,19) і додали води до мітки. На титрування 20,0 см³ отриманого розчину витрачається 25,13 см³ розчину їдкого натру (T=0,001976). Яка нормальність вихідного розчину кислоти і масова частка HCl?
7. Наважка кристалічної соди 7,2860 г розчинена в мірній колбі на 250 см³. На титрування 25,0 см³ отриманого розчину в присутності метилового жовтогогарячого витрачається 22,75 см³ H₂SO₄ (T=0,0102). Обчислити масову частку Na₂CO₃.
8. До 25,0 см³ розчину KOH невідомої концентрації додано 50,00 см³ розчину H₂SO₄ (K=0,95 до 0,1 н.). На титрування надлишку кислоти витрачено 28,90 см³ розчину NaOH (K=0,8570 до 0,1 н.). Яка нормальність розчину KOH?
9. До 20,0 см³ розчину HCl невідомої концентрації долило 25,00 см³ розчину KOH (K=0,8 до 0,1 н.). Після цього розчин став сильно-лужним. Для зворотного титрування надлишку лугу довелося витратити 1,55 см³ розчину H₂SO₄ (K=1,20 до 0,1 н.). Визначити концентрацію HCl.
10. Для визначення вмісту оксиду цинку 2,00 г цинкових білил розчинено в 100,0 см³ H₂SO₄ (K=0,982 до 0,5 н.). На титрування надлишку кислоти витрачається 29,90 см³ розчину лугу (K=1,280 до 0,1 н.). Обчислити масову частку ZnO у зразку.
11. Наважку кальциту 0,8679 г розчинено у 25 см³ 0,7873 н. HCl, на титрування надлишку кислоти витрачається 2,70 см³ 0,8818 н. NaOH. Обчислити масову частку CaCO₃ у зразку.
12. Для встановлення титру розчину HCl наважку безводної соди (х.ч.) 5,2060 г розчинено в мірній колбі на 500 см³. На титрування 25 см³ розчину витрачається 26,18 см³ стандартного розчину. Визначити: а) нормальність HCl; б) T(HCl); в) T(HCl/NaOH).
13. Для встановлення титру розчину HCl узято 20,0 см³ розчину NaOH (T=0,03982). Розчин розвели водою в мірній колбі на 200 см³ до мітки. На титрування 20,0 см³ отриманого розчину витрачається 18,95 см³ розчину HCl. Визначити: а) нормальність; б) T(HCl).
14. Для встановлення титру розчину KOH 5,9840 г H₂C₂O₄·2H₂O розчинили в мірній колбі на 1000 см³. На титрування 25,0 см³ отриманого розчину витрачається 26,32 см³ розчину KOH. Визначити: а) нормальність розчину KOH; б) T(KOH /HCl).

15. Для встановлення титру розчину NaOH 0,4826 г бурштинової кислоти розчинили в мірній колбі на 200 cm^3 . На титрування $20,0 \text{ cm}^3$ отриманого розчину витрачається $21,05 \text{ cm}^3$ розчину NaOH . Визначити: а) нормальність NaOH ; б) $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)$.
16. На титрування розчину, що містить 0,2584 г безводної соди, витрачається $21,35 \text{ cm}^3$ розчину H_2SO_4 . Визначити: а) $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$; б) $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$.
17. Знайти нормальність розчину їдкого натру, якщо на титрування $16,78 \text{ cm}^3$ його витрачено $17,21 \text{ cm}^3$ розчину хлоридної кислоти з титром 0,003604.
18. Наважка щавлевої кислоти масою 1 г розчинена в мірній колбі на 250 cm^3 . При титруванні 50 cm^3 цього розчину витрачається $16,65 \text{ cm}^3$ розчину NaOH з $T=0,007518$. Скільки відсотків $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ містив зразок?
19. Скільки відсотків сульфатної кислоти містить зразок, якщо наважка його 1 г розчинена в мірній колбі на 200 cm^3 і на нейтралізацію 25 cm^3 цього розчину витрачається $20,5 \text{ cm}^3$ 0,1 н. розчину NaOH ?
20. Скільки відсотків HCl містить технічна хлоридна кислота, якщо наважку її 10 г доведено в мірній колбі до 500 cm^3 та на нейтралізацію 50 cm^3 цього розчину витрачається $30,5 \text{ cm}^3$ 0,2 н. розчину NaOH з $K=0,9851$.
21. Скільки відсотків нітратної кислоти містить зразок розчину технічної кислоти, якщо наважка його 10 г доведена в мірній колбі до $250,0 \text{ cm}^3$ і на нейтралізацію $25,0 \text{ cm}^3$ цього розчину затрачається $26,7 \text{ cm}^3$ KOH з $T=0,01261$.
22. Який об'єм 0,1965 н. розчину HCl буде потрібно на нейтралізацію 0,6215 г бури, що містить 2,5% індиферентних домішок?
23. На нейтралізацію 0,5 г суміші, що складається тільки з Na_2CO_3 і K_2CO_3 при титруванні з метиловим жовтогарячим витрачено $40,3 \text{ cm}^3$ 0,2 н. розчину HCl . Розрахувати, скільки % Na_2CO_3 містить ця суміш.
24. На нейтралізацію 0,4515 г суміші, що складається тільки з Na_2CO_3 і CaCO_3 , при титруванні з метиловим оранжевим затрачається $45,5 \text{ cm}^3$ 0,2 н. розчину HCl з $K=0,9560$. Розрахувати % CaCO_3 у суміші.
25. Скільки відсотків індиферентних домішок містить їдкий натр, якщо на нейтралізацію розчину, що містить 0,1659 г його, витрачається $20,5 \text{ cm}^3$ 0,2 н. розчину HCl ?
26. Скільки cm^3 0,2 н. розчину HCl буде потрібно на нейтралізацію 0,2518 г зразка, що містить у складі Na_2CO_3 і 1,5% індиферентних домішок?
27. Яка нормальна концентрація розчину H_2SO_4 , якщо на титрування 0,2156 г хімічно чистої соди Na_2CO_3 витрачається $22,35 \text{ cm}^3$ цього розчину?
28. У мірній колбі місткістю $500,0 \text{ cm}^3$ приготували розчин з наважки 2,50 г Na_2CO_3 . Обчислити: а) нормальну концентрацію розчину; б) його молярну концентрацію; в) титр; г) титр за HCl .
29. Який об'єм 10%-вого розчину Na_2CO_3 з густиною $1,105 \text{ г/см}^3$ потрібно відібрати для приготування 1 dm^3 розчину з $T \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0059 \text{ г/см}^3$?
30. Який об'єм 10%-вого розчину Na_2CO_3 з густиною $1,105 \text{ г/см}^3$ потрібно відібрати для приготування 1 dm^3 розчину з $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,0030 \text{ г/см}^3$?



Індивідуальне дослідницько-розрахункове завдання

Відповідно до свого варіанту:

1. Розрахувати та побудувати криву титрування V мл розчину речовини **A** з концентрацією **a** моль/ dm^3 титрантом **B** з молярною концентрацією речовини **b** моль/л. Розрахунок рН виконати для точок 0; 10; 90; 99,0; 99,9; 100; 100,1; 101; 110% доданого розчину титранту. (Приклади виконання розрахунків наведені у [Додатку A7](#) та у [Додатку A8](#)).
2. Обґрунтувати вибір індикатора. Розрахувати індикаторну похибку титрування з обраним індикатором.

3. Запропонувати методику проведення відповідного лабораторного дослід (вказати реагенти, хімічний посуд, обладнання та скласти покроково хід проведення дослід).

№	V, мл	A	a	B	b
1.	100	HCl	0,05	KOH	0,1
2.	10	HCOOH	0,01	KOH	0,01
3.	50	CH ₃ COOH	0,2	KOH	0,1
4.	100	HF	0,1	KOH	0,05
5.	20	HNO ₂	0,01	KOH	0,02
6.	100	H ₂ CO ₃	0,1	KOH	0,1
7.	20	HClO	0,2	KOH	0,1
8.	20	KOH	0,2	HCl	0,1
9.	50	NaOH	0,2	HCl	0,1
10.	50	NH ₄ OH	0,01	HCl	0,01
11.	50	HCl	0,02	KOH	0,01
12.	20	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	0,1	KOH	0,1
13.	100	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	0,1	KOH	0,1
14.	50	KOH	0,01	HCl	0,01
15.	50	NaOH	0,2	HCl	0,1
16.	50	NH ₄ OH	0,1	HCl	0,05
17.	100	HCl	0,01	KOH	0,02
18.	100	HCOOH	0,01	KOH	0,01
19.	100	CH ₃ COOH	0,1	KOH	0,2
20.	100	CH ₃ CH ₂ COOH	0,2	KOH	0,1
21.	100	CH ₃ CH(OH)COOH	0,01	KOH	0,02
22.	100	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	0,01	KOH	0,02
23.	20	HF	0,1	KOH	0,2
24.	20	HNO ₂	0,1	KOH	0,2
25.	20	CH ₂ =CHCOOH	0,1	KOH	0,2
26.	20	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0,1	KOH	0,2
27.	20	H ₂ CO ₃	0,1	KOH	0,2
28.	20	(CH ₃) ₂ CHCOOH	0,2	KOH	0,1
29.	20	HClO	0,2	KOH	0,1
30.	20	KOH	0,2	HCl	0,1



Тести

- Індикатор можна використовувати у даному титруванні, якщо:
 - область зміни забарвлення індикатора повністю або частково співпадає зі стрибком титрування;
 - індикатор змінює забарвлення при визначеному значенні pH;
 - область зміни забарвлення індикатора не співпадає зі стрибком титрування;
 - індикатор змінює забарвлення у нейтральному середовищі;
 - індикатор є двокольоровим.

2. Обрати закон хімії, на якому ґрунтуються обчислення в об'ємному аналізі:
- A) закон збереження маси;
 - B) закон сталості складу;
 - C) закон розбавлення Оствальда;
 - D) закон кратних відношень;
 - E) закон еквівалентів.
3. Які з наведених залежностей є кривою кислотно-основного титрування? Обрати дві правильні відповіді:
- A) залежність рН розчину від об'єму титранту;
 - B) залежність рН розчину від об'єму досліджуваної речовини;
 - C) залежність об'єму титранту від рН розчину;
 - D) залежність рН розчину від ступеня відтитрованості розчину;
 - E) залежність окисно-відновного потенціалу від об'єму титранту.
4. Стрибок титрування це...
- A) різка зміна забарвлення індикатора поблизу точці еквівалентності;
 - B) об'єм титранту, що витрачається на титрування;
 - C) різка зміна рН поблизу точці еквівалентності;
 - D) залежність рН розчину від ступеня відтитрованості розчину;
 - E) різка зміна забарвлення індикатора поблизу точці нейтральності.
5. Обрати дві правильні відповіді. Величина стрибка титрування залежить від:
- A) об'єму досліджуваного розчину;
 - B) концентрації титранту;
 - C) концентрації досліджуваного розчину;
 - D) об'єму досліджуваного розчину;
 - E) природи досліджуваної речовини.
6. Точкою еквівалентності називається...
- A) перетинання кривої титрування з лінією нейтральності;
 - B) перетинання кривої титрування з лінією еквівалентності;
 - C) перетинання лінії еквівалентності з лінією нейтральності;
 - D) середина скачка титрування;
 - E) перетинання лінії нейтральності з лінією еквівалентності.
7. У якому середовищі знаходиться точка еквівалентності при титруванні розчину сильної кислоти розчином лугу?
- A) кислому;
 - B) нейтральному;
 - C) лужному;
 - D) слабколужному;
 - E) слабкокислому.
8. Для визначення кінця титрування слабкої кислоти лугом як індикатор необхідно використати:
- A) метиловий оранжевий;
 - B) фенолфталеїн;
 - C) лакмус;
 - D) метиловий червоний;
 - E) бромкрезоловий червоний.

9. У якому випадку рН розчину у точці еквівалентності менше 7?

- A) при титруванні розчину сильної кислоти розчином лугу;
- B) при титруванні розчину слабкої кислоти розчином лугу;
- C) при титруванні розчину слабкої основи розчином сильної кислоти;
- D) при титруванні розчину слабкої основи розчином слабкої кислоти;
- E) рН у точці еквівалентності завжди 7.

10. Показник титрування індикатора (pT) це...:

- A) значення рН, при якому відбувається зміна забарвлення індикатора;
- B) значення рН, при якому закінчується титрування з даним індикатором;
- C) значення рН, при якому зникає забарвлення індикатора;
- D) значення рН, при якому з'являється забарвлення індикатора;
- E) значення рН, при якому розчин стає нейтральним.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 167-172.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків : Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 234-242.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf

Тема 2.4. Комплексиметричне титрування



Поняття та його визначення

Комплексо́ни - складні органічні полідентатні ліганди, здатні утворювати з катіонами різних металів міцні і добре розчинні у воді внутрішньоконплексні сполуки.

Металохромні індикатори – органічні речовини, що утворюють з іонами металів інтенсивно забарвлені сполуки.

ЕДТА – етилендіамінтетраоцтова кислота.

Трилон Б (комплексон III) – двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Твердість води – вміст розчинних солей кальцію та магнію у воді, що виражають кількістю міліеквівалентів (мекв) іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} .



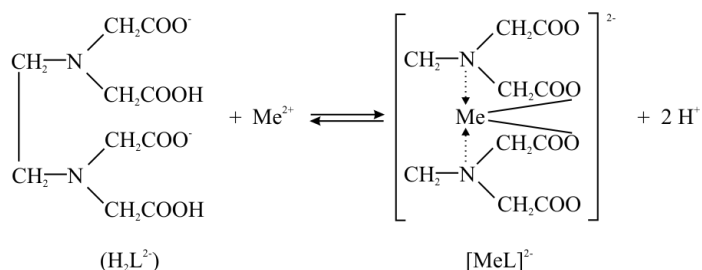
Основні теоретичні положення

Комплексиметричні методи аналізу побудовані на реакціях конплексоутворення з неорганічними і органічними лігандами. Стехіометричність перебігу реакції залежить від координаційного числа конплексоутворювача (воно має бути малим) та від дентатності ліганду. Неорганічні монодентатні ліганди мають обмежене використання в конплексиметрії, тому що на відміну від полідентатних лігандів конплексоутворення з ними здебільшого перебігає нестехіометрично.

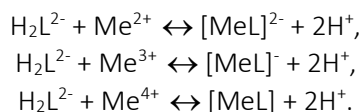
В аналітичній практиці найбільш широкое застосування має конплексонометричний метод аналізу.

Метод ґрунтується на взаємодії полідентатних лігандів-конплексонів з катіонами лужноземельних і важких металів з утворенням дуже міцних, добре розчинних у воді, у більшості випадків безбарвних, внутрішньоконплексних (хелатних) сполук.

Конплексо́ни – це складні органічні полідентатні ліганди, здатні утворювати з катіонами різних металів міцні і добре розчинні у воді внутрішньоконплексні сполуки, які називають хелатами. Серед них найбільше значення має динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Na_2EDTA , скорочено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) або трилон Б, або натрій едетат, який утворює з катіонами ряду металів конплексні сполуки в співвідношенні 1:1, незалежно від валентності іона металу:



або схематично:



Для приготування робочого розчину конплексона використовують дигідрат динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=372,25$ г/моль). Ця сіль легко виходить у чистому вигляді, добре розчинна у воді, розчини стійкі при зберіганні. У звичайних умовах препарат містить

приблизно 0,3% вологи, тому титровані розчини ЕДТА можна готувати за точним навішуванням (з урахуванням 0,3% вологи). Однак його зазвичай титр встановлюють по розчину солі цинку, отриманому розчиненням точної навішування металевого цинку в хлороводневій кислоті. Застосовувані розчини ЕДТА мають концентрацію 0,01-0,005 моль/л. Приготування 0,01 М розчину ЕДТА можна подивитися у відео¹.

У перших титриметричних методиках із застосуванням ЕДТА використовувалися звичайні кислотно-основні індикатори. До нейтрального розчину солі металу додавався надлишок титрованого розчину Na₂H₂ЕДТА, Гідроген-іони, що виділилися, відтитровувалися лугом. Така методика могла бути застосована до дуже невеликого кола металів.

Бурхливий розвиток комплексонометрії пов'язаний з відкриттям **металоіндикаторів** – речовин, що утворюють з іонами металів інтенсивно забарвлені сполуки. В точці еквівалентності метал-індикатори, наприклад **еріохром чорний Т** (приготування індикатору у відео²), **мурексид** та ін., утворюють у водних розчинах із досліджуваними іонами забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б:



При досягненні точки еквівалентності відбувається руйнування комплексу металу з індикатором, і розчин набуває забарвлення вільного індикатору:



Стійкість комплексних катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від природи металу та рН середовища. Наприклад, Fe³⁺ іони з трилоном Б утворюють дуже стійкі комплекси і можуть бути визначені в кислому середовищі. Більшість катіонів у цих умовах утворюють менш стійкі комплексні сполуки, тому їх визначення проводять у присутності амоніачного буферного розчину (рН = 8...9), який зв'язує гідроген-іони, що утворюються в наслідок реакцій. Для створення відповідного рН середовища додають різні буферні розчини, залежно від іона, який визначають. Умови деяких комплексонометричних визначень наведені у [Додатку А11](#).

У комплексонометрії, як і в інших титриметричних методах, застосовують пряме і зворотне титрування.

При прямому титруванні до певного об'єму досліджуваного розчину додають буферну суміш з необхідним значенням рН і декілька крапель металоіндикатора. Утворений забарвлений розчин повільно титрують з бюретки робочим розчином трилону Б до зміни забарвлення.

При зворотному титруванні до певного об'єму аналізованого розчину додають у надлишку точний об'єм титрованого розчину трилону Б. Трилон Б, що не прореагував, титрують при певному значенні рН і за наявності відповідного металоіндикатора робочими розчинами солей Цинку, Магнію або Плюмбуму.

У аналітичній практиці найбільш важливою є реакція взаємодії комплексонів з катіонами лужноземельних металів (Ca²⁺, Mg²⁺), оскільки наявність цих іонів у воді характеризує її твердість. Теорію та практику комплексонометричного визначення твердості води детально розібрано у відео³.

Загальна твердість води (ЗТ) зумовлена вмістом в ній розчинних солей кальцію та магнію. Її прийнято виражати числом міліеквівалентів (мекв) іонів Ca²⁺ і Mg²⁺, що містяться в 1 л води (1 мекв = 20,04 мг/л Ca²⁺ або 12,16 мг/л Mg²⁺). Загальну твердість води, зумовлену присутністю кальцію і магнію, визначають комплексонометричним титруванням з індикатором еріохром чорним Т, як показано

¹ EDTA Solution 0.01 molar | edta indicator preparation | edta solution preparation and standardization. *Source of skills*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=Wj1OSiRBbMc>

² Eriochrome black T Indicator | how to prepare Eriochrome black T | EBT indicator. *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=Rbkg2CIHtGY>

³ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ. Встановлення твердості води. Теорія + практика. *DusyaChem*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=eoujqX0kJKU>

у відео⁴. Вміст окремо іонів кальцію визначають комплексонометричним титрування з індикатором мурексидом⁵. Воду, що містить менш ніж 4 мекв/л іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають м'якою, від 4 до 8 – середньою, понад 8 – твердою.

Загальну твердість води визначають прямим (1) або зворотним (2) комплексонометричним титруванням та розраховують за формулами:

$$\text{ЗТ} = \frac{c(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (1)$$

де:

c (трилону Б) – молярна концентрація еквіваленту речовини трилону Б, моль/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, мл.

$$\text{ЗТ} = \frac{[c(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - c(\text{MgCl}_2) \cdot V(\text{MgCl}_2)] \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2)$$

де:

c (трилону Б) – молярна концентрація еквіваленту речовини трилону Б, моль/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$c(\text{MgCl}_2)$ – молярна концентрація еквіваленту речовини MgCl_2 , моль/л;

$V(\text{MgCl}_2)$ – об'єм MgCl_2 , витрачений на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, мл.

Твердість води поділяють на тимчасову (ТТ), або карбонатну, і постійну (ПТ), або не карбонатну.

Тимчасова твердість (ТТ) води зумовлена наявністю кальцій і магній гідрогенкарбонатів, її можна усунути тривалим кип'ятінням води:



Тимчасову твердість води визначають кислотно-основним титруванням у присутності метилового-оранжевого індикатора і розраховують за формулою:

$$\text{ТТ} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}. \quad (3)$$

Постійна твердість (ПТ) води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот – сульфатів і хлоридів магнію і кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо.

Постійну твердість води можна визначити як різницю між загальною та тимчасовою твердістю:

$$\text{ПТ} = \text{ЗТ} - \text{ТТ}. \quad (4)$$

Додаткові теоретичні відомості та приклади практичного застосування комплексонометрії можна знайти у навчальній літературі [1, с. 200-217 та 2, с. 228-277].

⁴ Total hardness of water | determination of total hardness by EDTA method | estimation total hardness. *Source of skills*. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=BOUWYBUg4hw>

⁵ Hard water test | calcium content in water | Estimation of hard water. *Source of skills*. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=7V0cEl2xe4>



Приклади

Приклад 1.

Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 50 см³ водопровідної води витрачено 7,2 см³ розчину трилону Б з концентрацією 0,05 моль/дм³.

Розв'язок.

Це пряме титрування, метод комплексонометрії.

$$ЗТ = \frac{V_T \cdot C_T \cdot 1000}{V_{(H_2O)}} = \frac{7,2 \cdot 0,05 \cdot 1000}{50} = 7,2 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Висновок: вода середньої твердості, оскільки її загальна твердість знаходиться в межах 4–8 ммоль/дм³.

Приклад 2.

Визначити загальну (ЗТ), тимчасову (карбонатну) (ТТ) та постійну (не карбонатну) (ПТ) твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачено 8 мл 0,1 н. розчину трилону Б та 5 мл 0,1 н. розчину хлоридної кислоти.

Розв'язок.

Це пряме титрування. Загальна твердість визначається за результатами титрування води з трилоном Б, тимчасова твердість - титруванням розчином хлоридної кислоти з індикатором метиловим оранжевим.

Після підстановки даних задачі отримуємо:

$$ЗТ = \frac{V_T \cdot C_T \cdot 1000}{V_B} = \frac{8 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 8 \text{ ммоль/л};$$

$$ТТ = \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot 1000}{V_B} = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 5 \text{ ммоль/л};$$

$$ПТ = ЗТ - ТТ = 8 - 5 = 3 \text{ ммоль/л}.$$



Питання для самоконтролю

1. В чому полягає сутність комплексонометрії. 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. Написати структурну формулу трилону Б і назвати цю сполуку за систематичною номенклатурою.
5. Як реагує трилон Б з іонами двовалентних металів? Які комплексні сполуки при цьому утворюються і як їх називають?
6. Як приготувати стандартний розчин трилону Б?
7. Яких умов необхідно дотримуватися при комплексонометричному титруванні? Вкажіть найбільш часто застосовувані в комплексонометрії буферні розчини.
8. В чому суть комплексонометричного титрування і для чого його використовують?
9. Які індикатори застосовують у методі комплексонометрії і який принцип їх дії?
10. Що таке твердість води. Навести методику комплексонометричного визначення загальної твердості води.



Практичне завдання

- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачено 3 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,05 моль/л.
- Яку масу металічного цинку (99,99%) необхідно взяти для приготування 100 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витрачалось би 20,00 мл 0,2000 моль/л розчину ЕДТА?
- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100 мл води витрачено 5,0 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,02 моль/л.
- На титрування 20,00 мл розчину NiCl_2 витрачено 21,22 мл 0,02065 моль/л ЕДТА. Визначте концентрацію (г/л) розчину солі нікелю.
- Знайти молярну концентрацію $C(x)$, молярну концентрацію еквівалента $C(1/zX)$, масову концентрацію T робочого розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, якщо на титрування наважки 0,0131 г настановної речовини Zn витрачено 18,46 мл цього розчину.
- На титрування 25,00 мл розчину CoSO_4 витрачено 18,65 мл 0,05 моль/л розчину ЕДТА. Визначити концентрацію (г/л) розчину солі кобальту.
- Із наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 1,099 г приготували 100,00 мл розчину, 20,00 мл якого від титрували розчином трилону Б. На титрування витрачено 17,65 мл 0,05085 моль/л трилону Б. Визначити масову частку (%) BaCl_2 у зразку, порівняйте її з теоретичною.
- Визначити масу наважки $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти для приготування 100,00 мл розчину, на титрування 25,00 мл якого витрачалось би 10,00 мл 0,05 моль/л трилону Б.
- На титрування 10,00 мл розчину AlCl_3 витрачено 12,08 мл 0,05 моль/л трилону Б. Визначити концентрацію (г/л) розчину солі алюмінію.
- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100,0 мл води витрачено 8,0 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,02 моль/л.
- На титрування 50,00 мл розчину CaSO_4 витрачено 23,16 мл 0,0252 моль/л трилону Б. Визначити концентрацію (г/л) розчину солі кальцію.
- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100,0 мл води витрачено 10,5 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,06 моль/л.
- Розрахувати масову частку (%) CaCO_3 в препараті, якщо після розчинення 1,0000 г його одержали 100,00 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витратили 9,25 мл 0,3853 моль/л розчину ЕДТА.
- На титрування 30,00 мл розчину MgSO_4 витрачено 20,00 мл 0,046 моль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Визначте концентрацію (г/л) розчину солі магнію.
- Визначити масову частку (%) MgCO_3 в препараті, якщо після розчинення 0,8556 г його одержали 100,00 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витратили 7,9 мл 0,5 моль/л розчину ЕДТА.
- З наважки $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ масою 0,9634 г приготували 250,00 мл розчину, до 25,00 мл якого додали буферну суміш і відтитрували. На титрування витрачено 12,35 мл 0,05 моль/л ЕДТА. Визначити масову частку (%) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в зразку і кількість молекул H_2O .
- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100,0 мл води витрачено 3,2 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,0446 моль/л.
- До 10,0 мл розчину NiCl_2 додали дистильовану воду, аміачний буферний розчин і 20,00 мл 0,01085 моль/л розчину ЕДТА. Надлишок ЕДТА відтитрували 0,01292 моль/л розчином MgCl_2 , на титрування витрачено 5,47 мл. Розрахувати вихідну концентрацію (г/л) NiCl_2 .
- Визначити масу наважки $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, яку необхідно взяти для приготування 100,00 мл розчину, на титрування 25,00 мл якого витрачалось би 8,67 мл 0,05 моль/л трилону Б.
- Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 50,0 мл води витрачено 12,2 мл розчину комплексону Б з концентрацією 0,0285 моль/л.
- Знайти молярну концентрацію, молярну концентрацію еквівалента, титр робочого розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, якщо на титрування наважки 1,0000 г наставної речовини $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ витрачено 10,35 мл цього розчину.

22. Знайти молярну концентрацію, молярну концентрацію еквівалента, титр Т робочого розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, якщо на титрування наважки 0,1035 г наставної речовини CaCO_3 витрачено 20,15 мл цього розчину.
23. Яку масу металічного магнію (99,99%) необхідно взяти для приготування 100,00 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витрачалось би 20,00 мл 0,2000 моль/л розчину ЕДТА.
24. Знайти молярну концентрацію молярну концентрацію еквівалента, титр робочого розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, якщо на титрування наважки 1,2000 г наставної речовини $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ витрачено 9,63 мл цього розчину.
25. Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100,0 мл води витрачено 1,7 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,05 моль/л.
26. Із наважки $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,9836 г приготували 100,00 мл розчину, 10,00 мл якого відтитрували розчином трилону Б. На титрування витрачено 8,51 мл 0,0546 моль/л трилону Б. Визначити масову частку (%) BaCl_2 у зразку, порівняти її з теоретичною.
27. Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 250,0 мл води витрачено 4,3 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,048 моль/л.
28. Визначити масову частку (%) CaCO_3 в зразку, якщо після розчинення 1,2436 г його одержали 100,00 мл розчину, на титрування 20,00 мл якого витратили 10,28 мл 0,460 моль/л розчину ЕДТА.
29. Визначити загальну твердість води, якщо на титрування 100,0 мл води витрачено 2,3 мл розчину трилону Б з концентрацією 0,049 моль/л.
30. На титрування 10,00 мл розчину NiCl_2 витрачено 11,22 мл 0,05 моль/л ЕДТА. Визначити концентрацію (г/л) розчину солі нікелю.



Тести

1. Який із титриметричних методів аналізу ґрунтується на застосуванні реакцій комплексоутворення?
 - А) перманганатометрія;
 - В) комплексонометрія;
 - С) алкаліметрія;
 - Д) ареометрія;
 - Е) ацидіметрія.
2. Обрати два типи індикаторів, які застосовуються у комплексонометричному титруванні?
 - А) кислотно-основні;
 - В) окисно-відновні;
 - С) металохромні;
 - Д) адсорбційні;
 - Е) флуоресцентні.
3. Як називають комплексні сполуки, що утворюються при взаємодії трилону Б з катіонами металів?
 - А) комплексонами;
 - В) хелетами;
 - С) клатратами;
 - Д) аміакатами;
 - Е) дитизонатами.
4. Обрати буферний розчин для комплексонометричного визначення іонів металів:
 - А) ацетатний;
 - В) амонійний;
 - С) фосфатний;
 - Д) карбонатний;
 - Е) бензоатний.

5. Обрати послідовність кроків при комплексонометричному визначенні вмісту іонів кальцію та магнію при спільній присутності у розчині.
- вміст іонів кальцію визначається титруванням з мурексидом, вміст магнію – титруванням з еріохром чорним Т;
 - іони кальцію та магнію при спільній присутності визначити не можна;
 - вміст іонів магнію визначається титруванням з мурексидом, вміст кальцію – титруванням з метиловим оранжевим;
 - визначається сумарний вміст іонів кальцію та магнію титруванням з еріохром чорним Т, а вміст магнію визначається титруванням з мурексидом в окремій пробі
 - визначається сумарний вміст іонів кальцію та магнію титруванням з еріохром чорним Т, а вміст кальцію визначається титруванням з мурексидом в окремій пробі.
6. Комплексон III (трилон Б) це...
- амінооцтова кислота;
 - етилендіамінтетраоцтова кислота;
 - нітрилотриацетатна кислота;
 - двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти;
 - кальцієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти.
7. Обрати як визначається загальна твердість води у комплексонометрії?
- прямим титруванням проби води в буфері амонійному розчином ЕДТА в присутності еріохром чорного Т як індикатора;
 - прямим титруванням проби води в амонійному буфері розчином ЕДТА у присутності мурексиду як індикатора;
 - прямим титруванням проби води в ацетатному буфері розчином ЕДТА у присутності еріохром чорного Т як індикатора;
 - зворотним титруванням проби води в амонійному буфері розчином ЕДТА у присутності мурексиду як індикатора;
 - зворотним титруванням проби води в ацетатному буфері розчином ЕДТА у присутності еріохром чорного Т як індикатора.
7. Органічні барвники, які утворюють з катіонами металу розчинні у воді забарвлені комплексні сполуки, причому комплекси індикатора з катіонами металу менш міцні, ніж внутрішньо комплексні солі металу з комплексоном:
- комплексони;
 - органічні реагенти;
 - індикатори;
 - металіндикатори;
 - редокс індикатори.
8. Для стандартизації титрованого розчину трилону Б використовують стандартний розчин:
- натрію тетраборату;
 - натрію хлориду;
 - цинку сульфату;
 - калію дихромату;
 - оксалатної кислоти.

9. Вказати іони, що обумовлюють твердість води, яку визначають комплексометричним методом:

- A) кальцію і магнію;
- B) кальцію і натрію;
- C) магнію і натрію;
- D) натрію і калію;
- E) калію і магнію.

10. Титрант методу комплексометрії розчин трилону Б утворює з катіонами металів незалежно від їх валентності комплексні сполуки у співвідношенні:

- A) 1:3;
- B) 1:2;
- C) 2:1;
- D) 1:1;
- E) 3:1.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 200-217.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків : Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 228-277.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf

Тема 2.5. Осаджувальне титрування



Поняття та його визначення

Осаджувальне титрування – сукупність титриметричних методів аналізу, які ґрунтуються на реакціях осадження певних іонів у вигляді малорозчинних сполук.

Аргентометрія – метод осаджувального титрування з використанням стандартного розчину аргентум нітрату.

Метод Мора – метод прямого аргентометричного титрування з індикатором калієм хроматом.

Метод Фаянса-Ходакова – метод прямого аргентометричного титрування з використанням адсорбційних індикаторів.

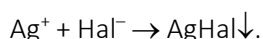
Метод Фольгарда – метод зворотного аргентометричного титрування з використанням іонів Fe^{3+} як індикаторів.



Основні теоретичні положення

Титриметричний метод аналізу, який ґрунтується на кількісному осадженні з досліджуваного розчину певних іонів у вигляді малорозчинних солей, називають **осаджувальним титруванням**, або методом осадження. З методів осадження найбільше практичне значення мають методи, засновані на осадженні розчинними солями срібла та ртуті: аргентум нітратом (**аргентометрія**) та меркурій (II) нітратом (**меркурометрія**).

Найчастіше застосовують метод аргентометрії, який дає можливість кількісно визначати галогенід-іони Hal^- (хлориди, броміди, йодиди), а також роданіди (іони CNS^-) шляхом титрування розчином аргентум нітрату за схемою



Розглянемо суть аргентометричного титрування на прикладі визначення хлоридів. У процесі титрування робочим розчином аргентум нітрату хлорид-іони осаджуються і їх концентрація в розчині зменшується. У точці еквівалентності концентрації іонів Ag^+ і Cl^- будуть однаковими, проте далі, у процесі титрування, в розчині з'являється надлишок іонів Ag^+ . Крива аргентометричного титрування, наведена на рис. 1, нагадує криву методу нейтралізації. Стрибок титрування на кривій тим більший, чим менше значення константи розчинності солі, що осаджується.

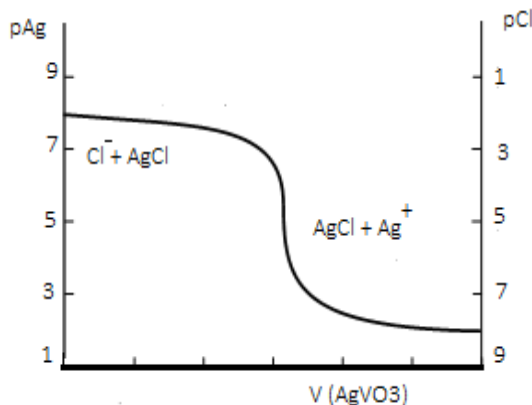


Рис. 1. Крива титрування хлорид-іонів розчином аргентум нітрату

Криву титрування у методі аргентометрії будують в координатах від'ємний логарифм концентрації речовини – об'єм титранту (або ступінь відтитрованості розчину). Можна також побудувати залежність концентрації титранту від його об'єму, але для вибору індикатора достатньо провести розрахунок тільки одної з цих залежностей.

● До початку титрування

До початка титрування рівноважна концентрація хлорид-іонів дорівнює вихідній концентрації речовини c_o , тобто

$$pCl = -\lg c_o.$$

●● До точки еквівалентності

Величина pCl визначається кількістю невідтитрованого хлорид-іона у розчині, оскільки розчинність осаду в умовах надлишку однойменного іона можна знехтувати. З урахуванням зміни об'єму у процесі титрування маємо:

$$[Cl^-] = \frac{c_o V_o - c_T V_T}{V_o + V_T}.$$

Концентрація титранту $[Ag^+]$ пов'язана із концентрацією титруемого іона добутком розчинності:

$$[Ag^+] = \frac{K_s^o}{[Cl^-]}.$$

●●● У точці еквівалентності

Рівноважна концентрація хлорид-іона визначається тільки розчинністю осаду аргентум хлориду:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_s^o}.$$

●●●● За точкою еквівалентності

У розчині є надлишок титранту, тобто надлишок іонів Ag^+ , які є однойменними з осадом, тому

$$[Cl^-] = \frac{K_s^o}{[Ag^+]} \text{ і відповідно } pCl = pK_s^o - pAg.$$

Концентрація титранту з урахуванням об'єму відповідно дорівнює:

$$[Ag^+] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}.$$

Аргентометричне титрування можна проводити двома способами:

- прямого титрування (методи Мора¹ і Фаянса-Ходакова²);
- зворотного титрування (метод Фольгарда³).

У першому випадку кінець реакції осадження визначають за допомогою калій хромату (метод Мора) або адсорбційних індикаторів (метод Фаянса).

При зворотному титруванні надлишок аргентум нітрату титрують розчином амоній або калій роданіду за наявності іонів Феруму(III), що виконують функцію індикатора.

¹ АРГЕНТОМЕТРИЯ. Метод Мора. Теорія + практика. *DusyaChem*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=YmkfVNzXvBo>

² АРГЕНТОМЕТРИЯ. Метод Фаянса. Теорія + практика. *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?v=7Yp7NhAqQf4&t=50s>

³ АРГЕНТОМЕТРИЯ. Метод Фольгарда. Теорія + практика. *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?v=gFVkyTAxQgw>

Робочими розчинами в методі аргентометрії є розчини аргентум нітрату і амоній (калій) роданіду.

Метод Мора

Найчастіше цей метод використовують для визначення хлоридів (визначення хлоридів можна подивитись у відео⁴). Визначення проводять за наявності хромат-іонів CrO_4^{2-} , які виконують роль індикатора. У процесі додавання розчину AgNO_3 до досліджуваного розчину, що містить, наприклад, хлорид-іони, спочатку випадає білий осад AgCl :



а потім цеглясто-червоний осад Ag_2CrO_4 :



Оскільки утворені малорозчинні електроліти відрізняються за складом (перший – бінарний, а другий – тринарний), то в процесі їх дисоціації у розчині утворюється різна кількість іонів Ag^+ . Концентрація іонів Ag^+ у першому розчині дорівнює $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а в другому – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, що можна легко обчислити за значеннями K_s° цих солей (див. [Додаток Б6](#)).

Отже, концентрація іонів Аргентуму в насиченому розчині аргентум хромату є більшою, ніж у розчині аргентум хлориду. Тому при добавлянні іонів Ag^+ до суміші, що містить хлорид- і хромат-іони, спочатку осаджуватимуться хлорид-іони. Лише після того, як усі іони Cl^- будуть осаджені, почне утворюватися осад аргентум хромату Ag_2CrO_4 цегляно-червоного забарвлення, поява якого й свідчить про кінець титрування.

Титрування за методом Мора треба проводити у нейтральному середовищі за кімнатної температури. У кислотному або лужному середовищах можливі побічні процеси, які призводять до збільшення похибки визначення.

Знаючи об'єм доданого титрованого розчину AgNO_3 і його молярну концентрацію еквівалента, можна обчислити вміст хлорид-іонів у досліджуваному розчині, враховуючи, що 1 моль іонів Cl^- еквівалентний одному молю іонів Ag^+ .

В процесі визначення галогенідних солей MeHal (використовують титрований розчин AgNO_3 з концентрацією 0,05–0,1 моль/дм³, приготування якого показано у відео⁵) або солей Аргентуму (використовують титрований розчин NaCl) в бюретку треба наливати розчин AgNO_3 , додавати як індикатор розчин калій хромату (приготування індикатора можна подивитись у відео⁶) і титрувати досліджуваний розчин, що містить галогенід-іони. Тільки за такої послідовності проведення аналізу буде спостерігатися різка зміна забарвлення у кінцевій точці титрування.

Концентрацію і титр робочого аргентум нітрату встановлюють за вихідними речовинами, якими можуть бути перекристалізовані солі: натрій або калій хлорид. Розчин AgNO_3 зберігають у посуді з темного скла.

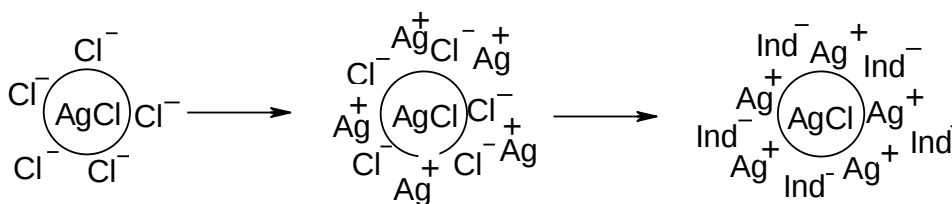
Метод Фаянса-Ходакова

Метод Фаянса-Ходакова базується на тому, що для встановлення кінця титрування застосовують адсорбційні індикатори (еозин, флуоресцеїн та ін.). Механізм їх дії полягає в тому, що частинки осаду AgHal (де Hal – галогенід-іони) до точки еквівалентності заряджені негативно (за рахунок адсорбції іонів Hal^-), а у точці еквівалентності вони стають електронейтральними. Після досягнення кінця реакції (за незначного надлишку іонів Ag^+) частинки осаду набувають позитивного заряду. Вони адсорбують аніони індикатора, в результаті чого змінюється забарвлення розчину.

⁴ Chloride ions in water | Titration of chloride ions with silver nitrate | Determining chloride content. *Source of skills*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=4N14m1AfTn4>

⁵ 0.1 Normal Silver Nitrate(AgNO_3) | 0.1 N AgNO_3 solution | silver nitrate 0.1 Normal solution. *Там само*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=X3m3mSQAYDw>

⁶ Potassium chromate indicator preparation | how to make w/v potassium chromate | K_2CrO_4 indicator. *Там само*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=UidywoSbEls>



до точки еквівалентності

у точці еквівалентності

після точки еквівалентності

Отже, адсорбційні індикатори реагують на іони Ag^+ , які адсорбовані на поверхні колоїдних частинок AgHal .

На практиці визначення хлоридів проводять за наявності індикаторів флуоресцеїну або дихлорфлуоресцеїну (у точці еквівалентності жовто-зелене забарвлення змінюється на червоно-рожеве), а для кількісного визначення бромідів, йодидів або роданідів використовують еозин (у т. е. рожеве забарвлення розчину стає червоно-фіолетовим).

Метод зворотного титрування за Фольгардом (роданометрія)

У цьому методі застосовують одночасно два робочі розчини: аргентум нітрату AgNO_3 і амоній (або калій) роданіду NH_4SCN (KSCN). Індикатором є іони Fe^{3+} , які додають до досліджуваного розчину у вигляді розчину залізо-амонійний галунів $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

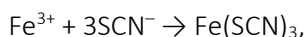
Суть методу роданометрії полягає у тому, що до аналізованого розчину галогенідної солі MeHal , наприклад броміду, додають надлишок титрованого розчину AgNO_3 . Частина іонів Аргентуму витрачається на осадження іонів Брому за рівнянням:



Аргентум нітрат, який не вступив у цю реакцію, титрують робочим розчином NH_4SCN за наявності іонів Fe^{3+} . При цьому утворюється білий осад AgSCN :



Зайва крапля амоній роданіду викликає появу криваво-червоного забарвлення розчину внаслідок утворення ферум (III) роданіду $\text{Fe}(\text{SCN})_3$:



що й свідчить про кінець титрування.

Для запобігання гідролізу солі Феруму (III) титрування ведуть у середовищі нітратної кислоти при рН приблизно 1,0. У нейтральному середовищі утворений продукт гідролізу – основна сіль Феруму (III) коричневого кольору ускладнювала б виявлення кінцевої точки титрування.

Знаючи об'єм титрованого розчину NH_4SCN і його концентрацію, обчислюють кількість речовини AgNO_3 , що не прореагував. За різницею між його початковою кількістю і кількістю речовини AgNO_3 , що не прореагував із бромід-іонами, обчислюють кількість речовини AgNO_3 , що прореагував. Оскільки один моль бромід-іонів еквівалентний 1 моль AgNO_3 , то можна обчислити масу бромід-іонів в аналізованому розчині.

Більш широку інформацію про методи осадження та їх практичне значення можна знайти у навчальному посібнику [1, с. 253-268].



Приклади

Приклад.

Наважку технічного BaCl_2 масою 6,700 г розчинили у мірній колбі місткістю 100,0 мл. На титрування 25,0 мл отриманого розчину витратили 23,25 мл розчину AgNO_3 з титром $T(\text{AgNO}_3)=0,008048$. Розрахувати масову відсоткову частку BaCl_2 у зразку.

Розв'язок.

Це осаджувальне титрування, метод аргентометрії, пряме титрування.

Згідно з законом еквівалентів: $\nu(\text{AgNO}_3) = \nu(\text{BaCl}_2)$.

Розрахунок маси речовини доцільно провести за формулою:

$$m(X) = \frac{c_n(T) \cdot V(T)}{1000} \cdot M_e(X).$$

Попередньо розраховуємо молярну масу еквівалента речовини:

$$M_e(\text{BaCl}_2) = M(\text{BaCl}_2)/2;$$

$$M_e(\text{BaCl}_2) = 208/2 = 104 \text{ г/моль}.$$

$$\text{Також розраховуємо нормальність титранту, виходячи з титру: } T(X) = \frac{c_n(X) \cdot M_e(X)}{1000}.$$

$$\text{Звідки } c_n(\text{AgNO}_3) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{M_e(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,008048 \cdot 1000}{170} = 0,0473 \text{ н.}$$

Розраховуємо масу BaCl_2 з урахуванням розведення:

$$m(\text{BaCl}_2) = \frac{c_n(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} \cdot M_e(\text{BaCl}_2) \cdot \frac{V_k}{V_n} = \frac{0,0473 \cdot 23,25}{1000} \cdot 104 \cdot \frac{100}{25} = 0,4574 \text{ г}.$$

Визначаємо масову відсоткову частку BaCl_2 в забрудненому препараті:

$$\omega(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\% = \frac{0,4574}{0,6700} \cdot 100\% = 68,3\%$$



Питання для самоконтролю

1. Що таке метод осадження?
2. Які існують різновиди методу аргентометрії?
3. Які речовини визначають аргентометричним титруванням?
4. Як розраховують криві титрування в методах осаджувального титрування?
5. Назвати робочі розчини, що використовуються в аргентометрії.
6. Який з аргентометричних методів є найдавнішим? Ким і коли він був запропонований? Який індикатор використовувався для фіксування точці кінця титрування?
7. На чому ґрунтуються застосування хромату калію як індикатора при титруванні хлоридів розчином нітрату аргентуму?
8. Вказати умови застосування методу Фаянса. Пояснити механізм дії адсорбційних індикаторів в аргентометрії. Які речовини застосовують в якості адсорбційних індикаторів?

9. Які реакції покладені в основу визначення сполук аргентуму і галогенідів методом Фольгарда?
10. На чому ґрунтується застосування залізо-амонійних галунів в якості індикатора? Які похибки при визначенні хлорид-іонів, та яким чином їм можливо запобігти?



Практичне завдання

1. На титрування 20,00 мл розчину NaCl з титром $T(\text{NaCl}/\text{Ag})=0,005750$ витрачено 25,00 мл розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Визначити молярну концентрацію еквівалента та титр розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.
2. Розрахувати об'єм 0,1 М розчину AgNO_3 , необхідний для титрування 12,5 мл розчину, який містить 6,5 г/л KCl.
3. Яка маса NaCl міститься у 250,0 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл цього розчину витрачається 16,45 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,0500 моль/л.
4. Яка маса KCl міститься у 250,0 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл цього розчину витрачається 24,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,1050 моль/л.
5. Розчин, який містить 0,2918 г натрію броміду обробили 35,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією речовини 0,1092 моль/л. На зворотне титрування витрачено 25,45 мл розчину амонію тіоціанату з молярною концентрацією речовини 0,05 моль/л ($K=0,9200$). Розрахувати масову відсоткову частку NaBr в препараті.
6. Яка маса BaCl_2 міститься у 250,0 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл цього розчину витрачається 24,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,1050 моль/л.
7. Яка маса KCl міститься у 500,0 мл розчину, якщо на титрування 25,0 мл цього розчину витрачається 24,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,1 моль/л.
8. Розрахувати молярну концентрацію розчину AgNO_3 , якщо на титрування 0,1350 г NaCl витрачено 18,06 мл розчину титранту.
9. Розрахувати об'єм 0,1 М розчину AgNO_3 , необхідний для титрування 12,0 мл розчину, який містить 4,0 г/л NaCl.
10. Розрахувати молярну концентрацію розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, якщо на титрування 0,1350 г KCl витрачено 18,06 мл розчину титранту.
11. Наважку сплаву масою 0,2500 г з масовою відсотковою часткою срібла 70% розчинили. На титрування розчину, що утворився, витрачено 16,50 мл розчину NH_4SCN . Визначити молярну концентрацію розчину титранту.
12. На титрування невідомої речовини масою 0,2542 г витрачено 30,86 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією речовини 0,1105 моль/л. Яка речовина досліджувалась (KCl або NaCl)?
13. Наважку технічного барію хлориду BaCl_2 масою 6,700 г розчинили у мірній колбі місткістю 100,0 мл. На титрування 25,00 мл отриманого розчину витрачено 23,25 мл розчину AgNO_3 з титром $T(\text{AgNO}_3)=0,008048$. Обчислити масову відсоткову частку (%) BaCl_2 у зразку.
14. Розрахувати масу наважки BaCl_2 , яка міститься в 200 мл розчину, якщо до 20,00 мл цього розчину додали 35,00 мл 0,1105 М розчину AgNO_3 . На зворотне титрування надлишку AgNO_3 витрачено 20,50 мл розчину NH_4SCN з молярною концентрацією речовини 0,1015 моль/л.
15. Яка речовина (NaBr або KBr) аналізувалась, якщо на титрування її наважки масою 0,2332 г за методом Мора витрачено 18,77 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,1044 моль/л?
16. Розрахувати молярну концентрацію розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, якщо на титрування 0,2350 г NaCl витрачено 28,00 мл розчину титранту.
17. Для аналізу зразка, що містить 85,00% Ag, взяли наважку масою 0,5000 г. Обчислити молярну концентрацію розчину KSCN, якщо на титрування витрачається 25,00 мл цього розчину.
18. 200,0 мл розчину містять 0,5931 г натрію хлориду. На титрування 25,00 мл цього розчину витрачено 29,15 мл розчину аргентум нітрату. Визначити молярну концентрацію еквівалента та титр розчину аргентум нітрату.

19. На титрування 25,00 мл 0,05 н. розчину аргентум нітрату було витрачено 23,41 мл розчину калію тіоціанату. Визначити молярну концентрацію еквіваленту та титр розчину калію тіоціанату.
20. До розчину, що містить 0,2132 г калію хлориду, додано 40,0 мл розчину аргентум нітрату. Надлишок його відтитровано 5,2 мл розчину амонію тіоціанату. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту розчину аргентум нітрату, якщо на титрування 30,0 мл розчину аргентум нітрату витрачено 29,5 мл розчину тіоціанату.
21. Який об'єм 0,02 М розчину амонію тіоціанату необхідний для осадження іонів аргентуму з розчину, що містить 0,2676 г аргентум нітрату?
22. Наважка 0,7828 г натрію хлориду розчинена в мірній колбі місткістю 500,0 мл. На титрування 30,00 мл цього розчину витрачається 28,56 мл розчину аргентум нітрату. Розрахувати молярну масу еквіваленту розчину аргентум нітрату.
23. На титрування 0,2305 г натрію хлориду витрачається 36,8 мл розчину аргентум нітрату. Визначити молярну концентрацію еквівалента та титр розчину аргентум нітрату.
24. Для визначення хлоридів наважку кальцінованої соди масою 3,256 г розчинили у воді, нейтралізували розчин нітратною кислотою та довели об'єм розчину до 200,0 мл. До 20,0 мл цього розчину додали 50,0 мл 0,01 М розчину AgNO_3 ($K=0,9854$). На титрування надлишку AgNO_3 витратили 21,48 мл розчину NH_4SCN з умовним титром $T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3)=0,001952$. Обчислити масову частку (%) хлоридів у досліджуваному зразку.
25. Яку масу хлортетрацикліну $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ ($M=478,88$ г/моль) необхідно взяти для аналізу, щоб після розкладання зразка на титрування хлориду витрачалось 20,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K=0,8592$)?
26. Розчин, який містить 0,2900 г натрію броміду обробили 35,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією речовини 0,1092 моль/л. На зворотне титрування витрачено 27,45 мл розчину амонію тіоціанату з молярною концентрацією речовини 0,05 моль/л. Розрахувати масову відсоткову частку NaBr в препараті.
27. Розрахувати об'єм 0,05 М розчину AgNO_3 , необхідний для титрування 12,5 мл розчину, який містить 3,5 г/л NaCl .
28. Яка маса KCl міститься у 100,0 мл розчину, якщо на титрування 10,0 мл цього розчину витрачається 11,45 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,0500 моль/л.
29. Яка маса NaCl міститься у 200,0 мл розчину, якщо на титрування 20,0 мл цього розчину витрачається 21,00 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією 0,1050 моль/л.
30. На титрування 0,2500 г калію хлориду витрачається 20,8 мл розчину аргентум нітрату. Визначити молярну концентрацію еквівалента та титр розчину аргентум нітрату.



Тести

1. Адсорбційні індикатори це сполуки...
 - A) забарвлення яких змінюється при зміні pH розчину;
 - B) які при адсорбції на поверхні осаду змінюють свій колір;
 - C) які змінюють забарвлення розчину в точці кінця титрування;
 - D) забарвлення яких змінюється при десорбції з поверхні осаду;
 - E) забарвлення яких залежить від ДР осаду.
2. Обрати індикатор, який використовують в аргентометрії за методом Мора.
 - A) Калій хромат K_2CrO_4 ;
 - B) калій дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
 - C) ферум(II) сульфат FeSO_4 ;
 - D) ферум(III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
 - E) флуоресцеїн.

3. Обрати індикатор для визначення галогенідів за методом Фольгарда:
 - A) калій хромат K_2CrO_4 ;
 - B) калій дихромат $K_2Cr_2O_7$;
 - C) еозин;
 - D) ферум(II) сульфат $FeSO_4$;
 - E) ферум(III) сульфат $Fe_2(SO_4)_3$.

4. Як називають метод осаджувального титрування, де як індикатори використовують сполуки, що здатні адсорбуватися на утвореному осаді?
 - A) Метод Мора;
 - B) метод Фольгарда;
 - C) метод Фаянса;
 - D) метод Дебая;
 - E) метод Хюккеля.

5. У методі Фольгарда застосовують:
 - A) пряме титрування;
 - B) зворотне титрування;
 - C) титрування за залишком;
 - D) метод відгонки;
 - E) осаджувальне титрування.

6. Для визначення масової частки хлорид іонів в зразку кухонної солі приготували розчин і відтитрували його розчином аргентуму нітрату в присутності індикатора калію хромату. Який метод аналізу був застосований?
 - A) метод Фольгарда;
 - B) метод Фаянса;
 - C) метод Мора;
 - D) меркуриметричне титрування;
 - E) трилонометрія.

7. Зазначити послідовність утворення осадів при титруванні галогенід-іонів (Cl^- і Br^-) розчином аргентум нітрату за методом Мора.
 - A) $AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow Ag_2CrO_4$;
 - B) $AgBr \rightarrow AgCl \rightarrow Ag_2CrO_4$;
 - C) $AgCl \rightarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow AgBr$;
 - D) $AgBr \rightarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow AgCl$;
 - E) $Ag_2CrO_4 \rightarrow AgBr \rightarrow AgCl$.

8. Приготували 0,1 М розчин аргентум нітрату. Обрати стандартну речовину для стандартизації цього розчину:
 - A) натрій тетраборат;
 - B) калій хлорид;
 - C) натрій гідроксид;
 - D) оксалатна кислота;
 - E) натрій бензоат.

9. Вказати, який аналітичний ефект спостерігають при фіксуванні кінцевої точки титрування за методом Фольгарда:

- A) утворення осаду червоного кольору;
- B) забарвлення розчину в жовтий колір;
- C) утворення осаду бурого кольору;
- D) забарвлення розчину в червоний колір;
- E) утворення осаду жовтого кольору.

10. Вказати, який аналітичний ефект спостерігають при фіксуванні кінцевої точки титрування за методом Мора:

- A) забарвлення розчину в червоний колір;
- B) забарвлення розчину в жовтий колір;
- C) утворення осаду цегляно – червоного кольору;
- D) утворення осаду білого кольору;
- E) утворення осаду жовтого кольору.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків: Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 253-268.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf

Тема 2.6. Окисно-відновне титрування (оксидиметрія)



Поняття та його визначення

Оксидиметрія – методи кількісного титриметричного аналізу, які ґрунтуються на окисно-відносних реакціях.

Окисно-відновні індикатори – складні органічні речовини, які змінюють забарвлення при певному значенні редокс потенціалу системи.



Основні теоретичні положення

Методи об'ємного аналізу, які ґрунтуються на застосуванні окисно-відновних реакцій, називають **оксидиметрією**. Завданням оксидиметрії є кількісне визначення відновників та окисників у розчинах. Залежно від природи робочого розчину, який застосовують у процесі титрування, оксидиметрію поділяють на ряд методів:

- а) перманганатометрія¹ (титрант – розчин калій перманганату KMnO_4);
- б) йодометрія² і йодиметрія (титрант – розчин йоду I_2);
- в) броматометрія³ (титрант – розчин калій бромату KBrO_3);
- г) нітритометрія⁴ (титрант – розчин натрій нітриту NaNO_2) та ін.

Особливість розрахунків в методах окисно-відновного титрування полягає в визначенні молярної маси еквіваленту окисника або відновника.

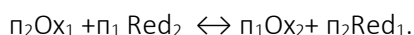
Молярна маса еквівалента окисника або відновника відповідно дорівнює:

$$M_{\text{Е окис(відн)}} = \frac{M_{\text{окис(відн)}}}{n},$$

де:

n – число електронів, приєднаних або відданих одним молекулою окисника або відновника.

При протіканні окисно-відновних реакцій змінюються концентрації окисненої та відновленої форм речовин, що беруть участь в окисно-відновній реакції, тобто змінюється редокс потенціал системи. Криві титрування доцільно будувати у координатах $E_{\text{Оx/Red}}$ – ступінь відтитрованості розчину. У кожній ОВР беруть участь дві редокс-пари – речовини, що аналізується (1), і титранту (2). У загальному вигляді ОВР можна записати так:



¹ ОВТ. ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ (теоретичні основи і практика). *DusyaChem*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=A7L9rzMPPA8&t=626s>

² ОВТ. ЙОДОМЕТРІЯ. Титрування пероксиду водню. Практика. *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=hZ1cYPjiUzo>

³ ОВТ. БРОМОМЕТРІЯ. Практика. Титрування натрій саліцилату. *Там само*.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=YbfjldSFYf8>

⁴ ОВТ. НІТРИТОМЕТРІЯ. Практика (титрування стрептоциду). *Там само*.

URL: https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=KFvfab_MGtM

Потенціал кожної пари залежить від співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форм за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = \varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}, \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}. \quad (2)$$

Титрант (або речовина, що аналізується) може бути як окисником, так і відновником. Після додавання перших крапель титранту в окисно-відновній системі встановлюється рівновага $\varphi_1 = \varphi_2$. Тому не має значення яким із рівнянь (1 або 2) користуватися для розрахунку потенціалу в даній точці. Однак на практиці до точки еквівалентності користуються рівнянням для речовини, що аналізується, а після точки еквівалентності потенціал системи визначається надлишком титранту, тому розрахунок проводять за рівнянням для потенціалу титранту.

● Початкову точку на кривій титрування зазвичай не розраховують, оскільки у розчині є тільки одна із спряжених форм речовини, що аналізується.

●● До точки еквівалентності

а) якщо речовина, що аналізується, є відновником, тоді

$$\varphi = \varphi_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{100 - f}; \quad (3)$$

б) якщо речовина, що аналізується, є окисником, тоді

$$\varphi = \varphi_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{100 - f}{f}. \quad (4)$$

●●● У точці еквівалентності

Доцільно користуватися формулою:

$$\varphi = \frac{n_1 \varphi_1^{\circ} + n_2 \varphi_2^{\circ}}{n_1 + n_2}. \quad (5)$$

●●●● За точкою еквівалентності

а) якщо титрант – окисник, тоді

$$\varphi = \varphi_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{100 - f}{f}; \quad (6)$$

б) у випадку, якщо титрант – відновник, тоді

$$\varphi = \varphi_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{100}{100 - f}. \quad (7)$$

Слід зазначити, що чим більша різниця між значеннями потенціалів речовини, що аналізується і титранту тим більший стрибок на кривій титрування і тим більше можливостей для фіксування кінця титрування. Наприклад, при титруванні солей феруму (II) розчином калій перманганату крива титрування має вигляд, як показано на рис. 1.

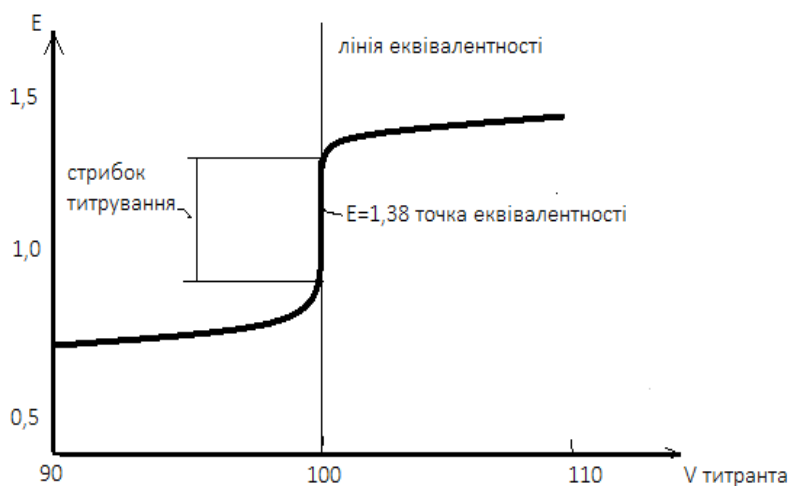


Рис. 1. Крива титрування 100 мл 0,1 н. розчину Феруму(II) 0,1 н. розчином KMnO_4

Для фіксування кінцевої точки титрування в оксидиметрії використовують:

- зникнення або появу забарвлення титранту або досліджуваної речовини (наприклад, при титрування розчином KMnO_4 розчин стає блідо рожевим при введенні мінімального надлишку титранту) – це безіндикаторний спосіб;

- окисно-відновні або специфічні індикатори;

- інструментальні методи аналізу (потенціометричне титрування та ін.).

Специфічні індикатори – це речовини, які утворюють інтенсивно забарвлені сполуки з одним із компонентів окисно-відновної системи. Наприклад, при титруванні йоду використовують специфічний індикатор – крохмаль, що утворює темно-синю сполуку з I_3^- - іонами (приготування індикатору крохмалю показано в відео⁵).

Окисно-відновні (редокс) індикатори – це сполуки, як правило органічного походження, які здатні до окиснення і відновлення, причому окиснена й відновлена форми цих сполук мають різне забарвлення. У якості редокс-індикаторів використовують комплекси органічних лігандів з металами змінної валентності.

Для спряженої редокс-пари



рівняння Нернста (при 25°C) має вигляд:

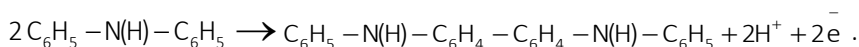
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ind}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Ind}_{\text{Red}}}} \quad (9)$$

Відомо, що око людини здатне розрізняти колір окисненої або відновленої форми індикатору, якщо співвідношення їх концентрацій дорівнює 10:1 або 1:10. Тому область зміни забарвлення індикатору можна характеризувати як область зміни потенціалу:

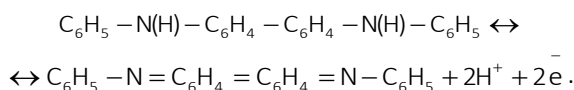
$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^\circ \pm 0,059/n \quad (10)$$

⁵ How to prepare starch indicator | starch indicator preparation | how to make starch indicator. *Source of skills*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=e2Yk--e42kg>

Наприклад, одним з найпоширеніших редокс-індикаторів є дифеніламін $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$. Під дією окисників дифеніламін незворотно утворює дифенілбензидин:



Потім безбарвний дифенілбензидин зворотно окиснюється до забарвленого в інтенсивний синє-фіолетовий колір дифенілбензидин фіолетового:



Стандартний потенціал останнього процесу дорівнює 0,76 В, й відповідно інтервал переходу дифеніламіну при $[\text{H}^+] = 1,0$ моль/л складає $\Delta\varphi = 0,76 \pm 0,029\text{В}$. Якщо потенціал в розчині не перевищує 0,73 В, індикатор безбарвний, при $\varphi \geq 0,79\text{В}$ розчин забарвлюється в інтенсивний синє-фіолетовий колір.

В окисно-відновному титруванні вибір індикатору проводять за правилом: **інтервал переходу забарвлення індикатору і стрибок титрування на кривій титрування повинні співпадати.**

Методи окисно-відновного титрування мають широке застосування в аналітичній практиці та детально описані у навчальній літературі [1, с. 176-182; 2, с. 277-282 та 3, с. 157-165]. Ми розглянемо найбільш відомі методи – перманганатометрія та йодометрія.

Перманганатометрія – це метод кількісного визначення різних речовин з використанням титрованого розчину калій перманганату KMnO_4 [1, с. 182-188; 2, с. 282-288]. Ця сполука має сильні окисні властивості, завдяки іону MnO_4^- з максимальним додатним значенням ступеня окиснення Мангану +7.

Продукти відновлення калій перманганату залежать від характеру середовища (див. [Додаток Б7](#)). У сильно кислотному середовищі відбувається відновлення перманганат-іона MnO_4^- до іона Mn^{2+} і знебарвлення розчину:



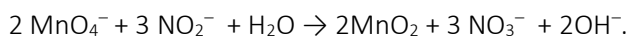
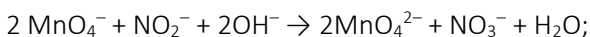
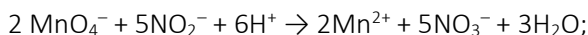
У сильно лужному середовищі іони MnO_4^- відновлюються до іонів MnO_4^{2-} , що супроводжується зміною забарвлення розчину з фіолетового на світло зелене:



У нейтральному і слабколужному середовищах продуктом відновлення іона MnO_4^- є малорозчинна сполука манган(IV) діоксид, яка має коричневе забарвлення:



Наприклад, окиснення нітритів розчином калій перманганату у різних середовищах виражається такими іонно-молекулярними рівняннями:



Молярну масу еквівалента окисника обчислюють як відношення його молярної маси до числа електронів, які приймає молекула окисника. Отже, молярна маса еквівалента KMnO_4 дорівнює у кислотному середовищі

$$M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль};$$

у лужному середовищі:

$$M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = \frac{158,04}{1} = 158,04 \text{ г/моль};$$

у нейтральному середовищі:

$$M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль}.$$

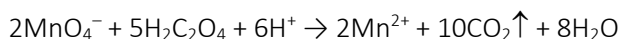
Важливо, що калій перманганат під дією світла розкладається, особливо у розведених розчинах, за схемою



тому його розчини треба зберігати у посуді з темного скла.

Перманганатометрія є безіндикаторним методом, роль індикатора виконує сам калій перманганат завдяки інтенсивному фіолетовому забарвленню. Окисно-відновна реакція, яка призводить до утворення безбарвних іонів Mn^{2+} , вимагає певного часу. Тільки в розчині, що містить достатню кількість іонів Mn^{2+} , реакція значно прискорюється (приклад автокаталізу). Наближення кінця титрування помітне за зменшенням швидкості знебарвлення робочого розчину. Титрування вважають закінченим, якщо надлишок однієї краплі розчину KMnO_4 викликає рожеве забарвлення досліджуваного розчину, яке не зникає впродовж хвилини.

Приготування робочого розчину калій перманганату. Приготувати титрований розчин KMnO_4 за наважкою неможливо, тому що він не відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин (містить домішку MnO_2). Крім того, при розчиненні калій перманганату у воді відбувається часткове його відновлення органічними домішками, які потрапляють у воду з повітря. Тому за наважкою готують розчин KMnO_4 приблизної концентрації (приготування розчину калію перманганату у відео⁶), залишають його на декілька днів для окиснення можливих домішок і фільтрують крізь скляний фільтр. Потім встановлюють точну концентрацію розчину і його титр за вихідною речовиною – дигідратом оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або оксалатом натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у середовищі сульфатної кислоти⁷. Хімізм процесу такий:



Зберігають розчини KMnO_4 у закритому посуді з темного скла.

Практичне використання перманганатометрії. Метод дає можливість визначати відновники – методом прямого титрування, окисники – методом зворотного титрування. Метод також дозволяє визначати деякі речовини, які не мають окисно-відновних властивостей – для цього використовують замісне титрування. Наприклад, перманганатометрію використовують для визначення заліза, олова, урану, титану, молібдену, ванадію, оксалатів, нітритів, загальної окисненості грантів та ін.

⁶ 0.1 N KMnO_4 | 0.1 normal potassium permanganate | how to prepare 0.1 normal kmno_4 solution. *Source of skills*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=nJTdi3B7T3o>

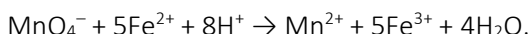
⁷ Titration of KMnO_4 Vs Oxalic Acid: The Ultimate Guide | Titration: KMnO_4 vs oxalic acid calculation. *Там само*.
URL: https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=512digTL_FU&t=5s

Визначення відновників (пряме титрування). Титрування відновників виконують у сульфатнокислотному середовищі, в якому окисна дія і швидкість відновлення іонів MnO_4^- є найбільшими.

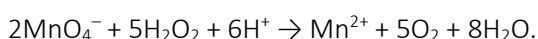
Прямим перманганатометричним титруванням визначають багато відновників, зокрема:

- сполуки Феруму (II) (визначення заліза у солі Мора⁸);
- оксалатну кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та її солі (титрування оксалатної кислоти⁹);
- гідроген пероксид H_2O_2 (визначення вмісту гідроген пероксиду¹⁰);
- сполуками Нітрогену (III), Сульфору (IV) тощо.

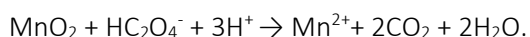
Наприклад, у процесі титрування сполук Феруму (II) відбувається така реакція:



Взаємодію гідроген пероксиду з калій перманганатом записуємо таким іонно-молекулярним рівнянням:



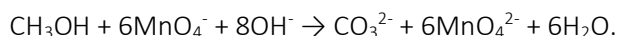
Визначення окисників (зворотне титрування). Окисники відновлюють стандартним розчином оксалатної кислоти або натрію арсеніту, надлишок відновника титрується перманганатом калію. Наприклад, при аналізі піролюзиту пробу розчиняють у сульфатнокислому розчині оксалатної кислоти



і надлишок оксалатної кислоти відтитровують калій перманганатом. За наведеною схемою аналізують плумбум діоксид, сурік та інші окисники.

Визначення іонів, що не мають окисне-відновних властивостей (замісне титрування). Цим методом можна визначити іони кальцію, стронцію, барію, свинцю, цинку та ін., що утворюють малорозчинні оксалати. Так, наприклад, при визначенні кальцію його осаджують у вигляді кальцію оксалату, потім осад розчиняють у сульфатній кислоті. Оксалатну кислоту, яка утворюється у кількості, еквівалентній кількості іонів кальцію, титрують розчином калію перманганату.

Аналіз органічних сполук. Окиснення більшості органічних сполук калій перманганатом відбувається з невеликою швидкістю, тому цей метод не є розповсюдженим при визначенні органічних сполук. Однак для деяких речовин розроблені методики окиснення калій перманганатом у лужному середовищі. Органічні речовини зазвичай в цих умовах окислюються до карбонатів. По закінченні реакції розчин підкислюють й титрують надлишок перманганат-іонів розчином солі Fe^{2+} або іншого відновника. Наприклад, визначення метанолу відбувається за реакцією:



Для осадження манганат-іона, який утворюється в умовах реакції і присутність якого заважає кількісному визначенню, у розчин вводять BaCl_2 . Цим методом можна визначати мурашину, винну, лимонну, саліцилову кислоти, гліцерин, фенол, формальдегід та деякі інші органічні речовини.

Йодометрія – один із титриметричних методів аналізу, який застосовують у лабораторіях для визначення сполук Арсену (III), аскорбінової кислоти, формальдегіду, «активного» хлору у хлорному вапні, залишкового хлору в питній воді тощо [1, с. 188-197; 2, с. 195-308].

⁸ Titration of KMnO_4 with mohl's salt class 12 | determine the concentration of KMnO_4 using mohl salt. *Source of skills*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?v=0CV1KSvGlzE>

⁹ Titration of KMnO_4 vs Oxalic Acid: The Ultimate Guide | Titration: KMnO_4 vs oxalic acid calculation. *Там само*.
URL: https://www.youtube.com/watch?v=512dlgTL_FU

¹⁰ ОБТ. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ. Практика. Титрування пероксиду водню. *DusyaChem*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ps-ba3slMUc&t=2s>

В основі методу йодометрії лежить оборотна реакція



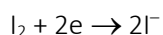
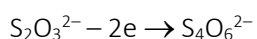
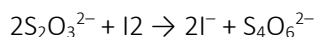
Наведене значення стандартного потенціалу цієї окисно-відновної системи свідчить про те, що йод є відносно слабким окисником і може реагувати лише з такими відновниками, у яких значення φ° потенціалу є меншим, ніж 0,53 В (див. [Додаток 57](#)), зокрема із сульфідами, сульфітами, арсенітами, нітритами, тіосульфатами тощо. При цьому йод відновлюється до йодид-іонів, які є безбарвними.

З другого боку, φ° системи, в яких значення окисно-відновного потенціалу більше, ніж 0,53 В, є окисниками, і вони можуть окиснювати йодид-іони до молекулярного йоду. Наприклад, це: гідроген пероксид та ін. пероксиди, перманганат- або дихромат-іони, сполуки Феруму (III), арсенат-, гіпохлорит-іони, хлор тощо. Таким чином, методом йодометрії можна кількісно визначати як окисники, так і відновники.

Визначення відновників проводять або шляхом прямого титрування робочим розчином йоду, або методом зворотного титрування. Суть останнього зводиться до того, що до певного об'єму розчину відновника додають надлишок титрованого розчину йоду, а потім йод, що не прореагував, титрують робочим розчином натрій тіосульфату (відновника).

Кількісне визначення окисників проводять за методикою непрямого титрування: до підкисленого розчину окисника додають надлишок розчину калій йодиду. У результаті реакції окисник витісняє з калій йодиду еквівалентну кількість йоду, який потім титрують розчином натрій тіосульфату. За об'ємом витраченого титрованого розчину натрій тіосульфату можна точно визначити кількість окисника у досліджуваному розчині.

Для титрування йоду використовують робочий розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$, взаємодія якого з йодом, залежно від pH середовища, відбувається по-різному. У кислотних і нейтральних розчинах $Na_2S_2O_3$ кількісно окиснюється йодом до натрій тетратіонату $Na_2S_4O_6$ за рівнянням



Усі визначення проводять за наявності індикатора – розчину крохмалю, який у присутності молекулярного йоду утворює адсорбційну сполуку насиченого синього забарвлення. Завдяки високій чутливості цієї реакції, йодометрія належить до досить точних методів об'ємного аналізу. Для досягнення оптимальних результатів досліджуваний розчин повинен містити крохмаль у достатній кількості. Крім того, його необхідно додавати під кінець реакції. У процесі титрування розчин треба енергійно перемішувати.

Таким чином, основними робочими розчинами у йодометрії є розчин йоду (для прямого титрування відновників) і розчин натрій тіосульфату (для непрямого визначення окисників і зворотного титрування відновників).

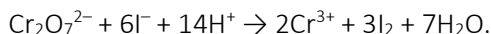
Приготування титрованих розчинів. Титровані розчини йоду і натрій тіосульфату готують за методом встановленого титру.

1. Кристалічний натрій тіосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не відповідає вимогам, що ставляться до вихідних речовин (при зберіганні вивітрюється, втрачаючи частину кристалізаційної води, а також реагує із розчиненими у воді вуглекислим газом та киснем), отже не можна приготувати його робочий розчин за наважкою (приготування приблизно 0,1 М розчину тіосульфату натрію можна подивитись у відео¹¹). Титр і точну концентрацію розчину встановлюють за вихідними розчинами – калій дихроматом $K_2Cr_2O_7$ або калій перманганатом $KMnO_4$. Використовують методику непрямого титрування. Для цього відмірюють

¹¹ 0.1 M sodium thiosulphate | 0.1 Molar solution of sodium thiosulphate. *Source of skills.*

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=jnf97j2czdl>

піпеткою точний об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ (V_T , cm^3) з концентрацією c_T (моль/дм³), підкислюють розчином сульфатної кислоти (розведення 1 : 4), додають надлишок розчину калій йодиду і залишають у темному місці на 5 хвилин. При цьому відбувається така реакція:

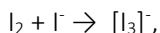


Виділений йод, кількість якого еквівалентна калій дихромату, титрують розчином натрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, потім додають 1-2 cm^3 розчину крохмалю (утворюється синє забарвлення) і продовжують титрувати розчином натрій тіосульфату до знебарвлення.

Визначають загальний об'єм натрій тіосульфату (V_x , cm^3) і обчислюють концентрацію розчину натрій тіосульфату c_x (моль/дм³) і його титр T (г/см³), враховуючи, що $M_E(Na_2S_2O_3) = M/1 = 248,19$ г/моль.

2. Йод легко сублімується і тому взяти його точну наважку важко. У зв'язку з цим готують розчин приблизної концентрації, точну концентрацію якого встановлюють за допомогою титрованого розчину натрій тіосульфату.

Крім того, йод погано розчиняється у воді, насичений розчин містить приблизно 0,03% йоду. Тому для приготування розчину використовують добру розчинність йоду в розчині калій йодиду з масовою часткою KI приблизно 10%. Підвищення розчинності пояснюють утворенням комплексного полійодиду за рівняння



який у ОВР веде себе так само, як молекулярний йод I_2 .

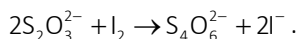
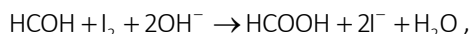
Встановлення точної концентрації розчину йоду можна проводити двома способами.

I. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (V_T , cm^3) з концентрацією c_T (моль/дм³), додають 1-2 cm^3 розчину крохмалю і титрують із бюретки досліджуванним розчином йоду до появи синього забарвлення. За результатами трьох повторних титрувань беруть середній об'єм розчину йоду (V_x , cm^3) і обчислюють його точну концентрацію (c_x , моль/дм³) і титр (T , г/см³), причому $M_E(I_2) = M/2 = 126,91$ г/моль.

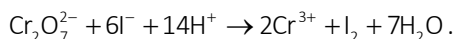
II. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм досліджуваного розчину йоду (V_x , cm^3) і титрують з бюретки титрованим розчином натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ з концентрацією c_T (моль/дм³) до солом'яно-жовтого забарвлення. Потім додають 1-2 cm^3 розчину крохмалю і утворений синій розчин продовжують титрувати до знебарвлення. Загальний об'єм розчину натрій тіосульфату (V_T , cm^3) використовують для обчислення точної концентрації розчину йоду (c_x , моль/дм³) і його титру (T , г/см³), як зазначено вище.

Зберігають розчин йоду в закритому посуді з темного скла, щоб запобігти окисненню калій йодиду.

Визначення відновників. При прямому визначенні відновників робочим розчином є розчин йоду. Пряме титрування використовують для титрування сполук арсену (III). При йодометричному визначенні органічних сполук (формальдегіду, цукру, ацетону, спиртів), нітроген- та сульфурвмісних сполук користуються методикою зворотного титрування. До лужного розчину органічної речовини додають розчин йоду і залишають у темному місці до завершення реакції. Потім розчин підкислюють і надлишок йоду титрують розчином тіосульфату. Наприклад, визначення формальдегіду відбувається за схемою:



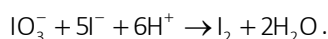
Визначення окисників. Йодометричне визначення окисників оснований на реакції окиснення йодид-іона і титрування йоду, що виділяється, розчином тіосульфату натрію (зворотне титрування). Однією з важливіших реакцій такого типу є реакція йодиду з дихроматом:



Цю реакцію використовують для визначення хрому у сталях та інших матеріалах, для кількісних визначень катіонів металів, що утворюють малорозчинні біхромати (замісне титрування).

Методику прямого титрування йодид-іоном не використовують в наслідок того, що реакція з ним перебігає дуже повільно і його розчини нестійкі й легко окислюються повітрям.

Визначення кислот. В основі йодометричного визначення кислот лежить реакція



З наведеної реакції видно, що кількість речовини йоду, що виділяється, дорівнює кількості речовини іонів H^+ , які вступають у реакцію. При визначенні сильних кислот до досліджуваного розчину додають нейтральний розчин, що містить йодид-йодатну суміш KIO_3 і KI . Йод, що виділяється за наведеною реакцією титрують розчином тіосульфату натрію (замісне титрування). При визначенні слабких кислот корисною є методика зворотного титрування, тому що за наведеною вище схемою реакція із слабкими кислотами перебігає дуже повільно.



Приклади

Приклад 1.

Визначити масову відсоткову частку заліза в руді, якщо на титрування наважки 0,2000 г витрачено 22,00 мл розчину KMnO_4 з титром за залізом 0,00500 г/мл.

Розв'язок.

Це пряме окисно-відновне титрування, метод перманганатометрії.

У даній задачі використовується умовний титр розчину:

$$T(T/X) = \frac{m(X)}{V(T)}; T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{V(\text{KMnO}_4)},$$

звідки: $m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,00500 \cdot 22,00 = 0,11$ г.

Масова відсоткова частка заліза:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{руд}}}} \cdot 100\% = \frac{0,11}{0,2} \cdot 100\% = 55\%.$$

Приклад 2.

Яку наважку дихромату калію варто взяти, щоб на титрування йоду, що виділився після додавання до неї розчину йодиду калію, пішло 25,0 см³ 0,045 н. розчину тіосульфату натрію?

Розв'язок.

Це окисно-відновне титрування, метод йодометрії, замісне титрування.

Закон еквівалентів для замісного титрування: $v_{\text{екв}}(X) = v_{\text{екв}}(Z) = v_{\text{екв}}(T)$.

Для нашої задачі $v_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v_{\text{екв}}(\text{I}_2) = v_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 / 6 = 49 \text{ г/моль}.$$

Далі розв'язуємо за формулою для прямого титрування:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,045 \cdot 25}{1000} \cdot 49 = 0,055 \text{ г}.$$



Питання для самоконтролю

1. На чому ґрунтуються методи оксидиметрії та як їх класифікують?
2. Як розраховуються криві титрування в методах оксидиметрії?
3. Які індикатори застосовують для фіксування точці еквівалентності в методах оксидиметрії? Як визначається інтервал переходу індикатору?
4. В яких випадках можна фіксувати точку еквівалентності без індикатору?
5. Який робочий розчин та індикатор застосовують у методі перманганатометрії?
6. Які речовини кількісно визначають цим методом? Чи можна визначати перманганатометрично речовини, які не мають окисно-відновних властивостей?
7. Що таке йодометрія і для чого використовують цей метод?
8. Які робочі розчини та індикатор застосовують у методі йодометрії? Які особливості застосування індикатора в методі йодометрії?
9. Які методики застосовують у методі йодометрії? В чому суть прямого, зворотного та непрямого титрування?
10. Йодометричне визначення сильних та слабких кислот.



Практичне завдання

1. Для встановлення титру розчину KMnO_4 приготували розчин з $1,5020 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі на 250 см^3 . На титрування $25,0 \text{ см}^3$ цього розчину витрачається в середньому $23,68 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 . Визначити: а) T_{KMnO_4} ; б) $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$; в) нормальність KMnO_4 .
2. Наважка $1,250 \text{ г}$ оксалату натрію (х.ч.) розчинена в мірній колбі на 250 см^3 . На титрування аликвоти цього розчину витрачається $21,2 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 . Визначити: а) нормальність KMnO_4 ; б) $T(\text{KMnO}_4)$.
3. З $3,50 \text{ г}$ кристалогідрату оксалату амонію (х.ч.), у мірній колбі на 500 см^3 приготовлений вихідний розчин для встановлення титру робочого розчину KMnO_4 . На титрування $25,0 \text{ см}^3$ вихідного розчину витрачено $24,90 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 . Визначити: а) нормальність KMnO_4 ; б) $T(\text{KMnO}_4)$; в) $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$.
4. На титрування розчину FeSO_4 витрачено $21,60 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($T=0,002852$). Скільки грамів FeSO_4 міститься у розчині?
5. Наважка залізної руди після розчинення і відновлення відтитрована розчином KMnO_4 ; $T(\text{KMnO}_4)=0,001842$; витрачений об'єм $42,35 \text{ см}^3$. Скільки грамів Fe_2O_3 міститься у наважці?
6. Наважку залізного дроту розчинено без доступу повітря в сульфатній кислоті. На титрування витрачено $35,40 \text{ см}^3$ розчину калію перманганату ($T(\text{KMnO}_4)=0,003082$). Скільки грамів Fe міститься у наважці?
7. Скільки грамів заліза в розчині, якщо на його титрування витрачається $26,65 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,003040$)?
8. Скільки грамів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в розчині, якщо на його титрування витрачається $26,75 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 ($T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,01122$)?
9. Наважка зразка технічного залізного купоросу масою $1,24 \text{ г}$ розчинена в мірній колбі на 500 см^3 . На титрування $25,0 \text{ см}^3$ отриманого розчину витрачається $24,48 \text{ см}^3$ $0,0986 \text{ н. KMnO}_4$. Обчислити масову частку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в зразку.
10. Наважка зразка технічного сульфату натрію масою $2,6770 \text{ г}$ розчинена в мірній колбі на 200 см^3 . На титрування $20,0 \text{ см}^3$ отриманого розчину витрачається $19,20 \text{ см}^3$ розчину KMnO_4 . Обчислити масову частку у зразку: а) Na_2SO_3 ; б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, якщо $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,005585$.
11. Наважка $0,3745 \text{ г}$ зразка щавлевої кислоти розчинена та відтитрована перманганатом, якого витрачено на це $38,42 \text{ см}^3$ ($T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,007982$). Обчислити масову частку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у зразку.

12. Наважка 0,4036 г зразка піролюзиту оброблена 50,0 см³ розчину щавлевої кислоти ($K=0,9750$ до 0,1 н.). Надлишок кислоти визначили зворотнім титруванням 15,90 см³ розчином $KMnO_4$ ($K=1,125$ до 0,1 н.). Обчислити масову частку MnO_2 у зразку.
13. Наважка зразку калію хлорату 0,1510 г розчинена й оброблена 100,0 см³ 0,09852 н. $Na_2C_2O_4$. На титрування надлишку оксалату натрію витрачено 48,60 см³ розчину $KMnO_4$ ($K=1,0640$ до 0,05 н.). Обчислити масову частку $KClO_3$ у зразку.
14. Наважку $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.) 0,1180 г у кислому середовищі оброблено калію йодидом та відтитровано розчином тіосульфату натрію, якого витрачено 23,80 см³. Чому дорівнює титр розчину натрію тіосульфату?
15. Наважку натрію сульфідіду 0,9432 г розчинено в мірній колбі на 200 см³. На титрування аліквоти цього розчину витрачається 15,42 см³ розчину йоду ($K=1,2040$ до 0,1 н.). Обчислити масову частку Na_2S у зразку.
16. Наважка хлорного заліза 4,890 г розчинена в мірній колбі на 250 см³. 25,0 см³ цього розчину оброблено в кислому середовищі йодидом калію та відтитровано розчином тіосульфату натрію ($K=0,9230$ до 0,1 н.). Витрачено 32,10 см³ розчину титранту. Обчислити масову частку $FeCl_3$ у зразку.
17. Наважку сульфідіду натрію 0,3596 г розчинено в довільному об'ємі води. Отриманий розчин відтитровано розчином йоду ($T=0,01142$), на що його витрачається 28,65 см³. Обчислити масову частку $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ у зразку.
18. Наважку сульфідіду натрію 0,0902 г розчинено. Отриманий розчин відтитровано 18,20 см³ розчином йоду. Обчислити масову частку Na_2S у зразку, якщо титр розчину йоду 0,001320.
19. Наважка $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.) 1,2850 г розчинена в мірній колбі на 500 см³. Скільки см³ цього розчину піде на титрування 20,0 см³ 0,05 н. розчину солі Морю?
20. На титрування йоду, що виділився при обробці наважки PbO_2 йодидом калію, пішло 30,0 см³ розчину тіосульфату натрію з $T(Na_2S_2O_3)=0,02482$ г/см³. Скільки грамів PbO_2 міститься у наважці?
21. На титрування 20,0 см³ 0,05 н. розчину оксалату натрію пішло 22,0 см³ розчину перманганату калію. Обчислите нормальність і титр цього розчину.
22. Яку наважку біхромату калію варто взяти, щоб на титрування йоду, що виділився після додавання до неї розчину йодиду калію, пішло 25,0 см³ 0,045 н. розчину тіосульфату натрію?
23. У мірній колбі ємністю 250,0 см³ розчинили 0,8224 г оксалату амонію. Який об'єм 0,05 н. перманганату калію піде на титрування 25,0 см³ отриманого розчину оксалату амонію?
24. З наважки вапняку 0,3864 г був виділений кальцій у вигляді CaC_2O_4 . Оксалат кальцію був розчинений у сірчаній кислоті й відтитрований розчином $KMnO_4$ 45,0 см³ з $T(KMnO_4/CaCO_3)=0,0074$ г/см³. Скільки відсотків $CaCO_3$ міститься у вапняку?
25. На титрування 25,0 см³ 0,04 н. розчину оксалату амонію пішло 20,0 см³ розчину перманганату калію. Розрахувати титр і нормальність розчину перманганату калію.
26. Наважка нітриту натрію 0,5425 г розчинена в мірній колбі ємністю 250,0 см³. На титрування 25,0 см³ розчину $KMnO_4$ з $T=0,00152$ г/см³ витрачено 20,0 см³ розчину $NaNO_2$. Скільки відсотків нітриту натрію містив зразок?
27. З 1,167 г (х.ч.) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ приготовлено розчин у мірній колбі ємністю 250,0 см³. На титрування 25,0 см³ цього розчину йде 24,0 см³ трилону Б. Обчислити нормальність і титр розчину трилона Б.
28. Розрахувати наважку біхромату калію, необхідну для приготування 250 см³ розчину з $TK_2Cr_2O_7=0,003564$ г/см³.
29. На титрування проби розчину $NaCl$ витрачено 25,0 см³ 0,05 н. ($K=0,95$) розчину $Hg(NO_3)_2$. Обчислите масу хлориду натрію в пробі.
30. Скільки % заліза містить сплав, якщо на титрування заліза з наважки сплаву 1 г витрачається 20,5 см³ розчину $KMnO_4$ з титром за залізом 0,005518?

! Тести

- Зазначити робочий розчин та індикатор, придатні для визначення відновників методом перманганатометрії.
 - $K_2Cr_2O_7$ і метиловий оранжевий;
 - $KMnO_4$ і еозин;
 - K_2MnO_4 і $H_2C_2O_4$;
 - $KMnO_4$, індикатор не використовують;
 - $KMnO_4$, індикатор дифеніламін.
- Вказати формули хімічних сполук, які використовують в методі йодометрії як робочі розчини:
 - $Na_2Cr_2O_7$ і KI ;
 - $KMnO_4$ і $K_2Cr_2O_7$;
 - $Na_2S_2O_3$ і I_2 ;
 - K_2MnO_4 і $K_2S_2O_3$;
 - I_2 і KI .
- Обрати речовину, яку використовують в йодометрії для стандартизації розчину натрій тіосульфату:
 - калій йодид KI ;
 - калій дихромат $K_2Cr_2O_7$;
 - натрій карбонат Na_2CO_3 ;
 - йод у концентрованому розчині калій йодиду;
 - калій перманганат $KMnO_4$.
- У якому середовищі окислювальна здатність калію перманганату є більшою?
 - у нейтральному середовищі;
 - у слабкокислому середовищі;
 - у лужному середовищі;
 - у слабколужному середовищі;
 - у кислому середовищі.
- При титриметричному аналізі редокс методами до реакційної системи додають індикатори, які реагують на зміну:
 - концентрації іонів гідроксилу;
 - редокс-потенціалу системи;
 - іонної сили розчину;
 - ступеню іонізації досліджуваної речовини;
 - концентрації іонів гідрогену.
- Для визначення молярної маси еквіваленту речовини в окисно-відновних реакціях молярну масу ділять на:
 - число Гідроген-іонів, що беруть участь у реакції;
 - число іонів гідроксиду, що беруть участь у реакції;
 - число електронів, що беруть участь у реакції;
 - число атомів металу;
 - валентність металу.

7. Для характеристики окисно-відновних процесів використовують:
- A) значення електронегативності елементів;
 - B) число прийнятих чи відданих електронів;
 - C) значення ступені окиснення металу;
 - D) значення редокс-потенціалів;
 - E) число Гідроген-іонів, що беруть участь у реакції.
8. Обрати стандартну речовину для стандартизації розчину калій перманганату:
- A) магній сульфат;
 - B) калій хлорид;
 - C) цинк оксид;
 - D) натрій оксалат;
 - E) натрій тетраборат.
9. Для створення кислого середовища при титруванні стандартним розчином калій перманганату додають:
- A) оцтову кислоту;
 - B) нітратну кислоту;
 - C) сульфатну кислоту;
 - D) бензойну кислоту;
 - E) хлоридну кислоту.
10. Індикатором методу йодометрії є:
- A) розчин фенолфталеїну;
 - B) розчин еріохром чорного Т;
 - C) розчин дифеніламіну;
 - D) розчин крохмалю;
 - E) розчин метилового червоного.

Перевірити відповіді на тестові питання можна у [Додатку Б9](#).



Джерела

1. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. С. 176-182.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків : Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. С. 277-282.
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf
3. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. С. 157-165.
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf

ДЖЕРЕЛА

НАВЧАЛЬНА ЛІТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия в схемах и таблицах : справочник / кол. авт. ; под общ. ред. В.В. Болотова. Харьков : Издательство НФаУ ; Золотые страницы, 2002. 172 с. ISBN 966-615-132-4. ISBN 966-80-32-36-5
URL: <https://jasulib.org.kg/wp-content/uploads/2023/02/Болотов-В.В.-Аналит.-хим.-в-схем.-и-табл..pdf>
2. Аналітична хімія : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків: Видавництво НФаУ ; Оригінал, 2004. 480 с. ISBN 966-615-219-3. ISBN 966-649-008-0
URL: http://biochemistry.dsmu.edu.ua/images/download/analit_him_Bolotov.pdf
3. Аналітична хімія (основи теорії та практика) : підруч. для студ. напрям «Фармація» і «Біотехнологія» / [Н. К. Федущак та ін.] Вінниця: Нова книга, 2012. 636 с. ISBN 978-966-382-372-0
4. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : навч. конспект лекцій для студ. вищ. навч. закл. III-IV рівнів акредитації / [Болотов В. В. та ін.] ; за ред. проф. В. В. Болотова ; Нац. фармац. ун-т, Каф. аналіт. хімії. - Вінниця : Нова Книга, 2011. 424 с. ISBN 978-966-382-354-6
5. Аналітична хімія. Для навчання за спеціальністю «Екологія» : навч. посіб. / кол. авт. ; за ред. В.А. Копілевича. 2-е вид., випр. і доп. Київ: ДДП «Експо-Друк», 2020. 260 с.
URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf
6. Більченко М. М., Пшеничний Р. М. Аналітична хімія. Задачі та вправи : навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2015. 205 с. ISBN 978-966-680-766-6
URL: https://library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/Bilchenko_Analitichna_himia_2015.pdf
7. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. / [Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева та ін.] Київ: ВСВ «Медицина», 2017. 280 с. ISBN: 978-617-505-578-6
8. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. Дерюгіна Л.І., Дочинець Д.І. Запоріжжя, 2006. 215 с.
9. Практикум з аналітичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / кол. авт. ; за заг. ред. проф. В.В. Болотова. Харків : Видавництво НФаУ ; Золоті сторінки, 2003. 240 с. ISBN 966-615-196-0. ISBN 966-8494-03-2.
URL: https://resource.odmu.edu.ua/chair/download/111171/MXyDWawPae_MJFt-g8w5Gg/практикум_аналітична_хімія.pdf

ДОВІДКОВІ РЕСУРСИ

10. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed. : Editor-in-Chief W. M. Haynes. CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2015. 2666 p. International Standard Book Number-13: 978-1-4822-0868-9 (eBook - PDF).
URL: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4557662/mod_resource/content/1/CRC%20Handbook%20of%20Chemistry%20and%20Physics%2095th%20Edition.pdf
11. Techemy. Chemistry for you. URL: <https://techemy.com/довідник/довідкові-таблиці/щільність-водних-розчинів/>

ВІДЕО МАТЕРІАЛИ

12. Електронні книги «Ранок». URL: <https://www.youtube.com/watch?v=u3a8n-3aF8Q>
13. Наталія Чернова. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=POBrecAZEIA>
14. НМЦ вищої та фахової передвищої освіти. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ji-oObfcgQY>
15. Carolina Biological. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=A2Yylo8vSCA&t=188s>
16. DusyaChem. URL: <https://www.youtube.com/@dusyachem8202>
17. Erwin S. URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=R1FM4cyIMNM>
18. Royal Society Of Chemistry. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=iPYyRNjXkgY>
19. Source of skills. URL: <https://www.youtube.com/@sourceofskills>

ДОДАТКИ

Додаток А. ДОДАТКОВІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

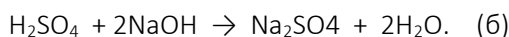
Додаток А1. Еквівалент речовини

Еквівалент елемента – це така кількість елемента, яка сполучається з Гідрогеном кількістю речовини в один моль або заміщує таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях.

Масу одного еквівалента елемента або будь-якої речовини називають **молярною масою еквівалента**, або еквівалентною масою елемента (речовини) і позначають $M_E(X)$.

Еквівалентом складної речовини називають таку її кількість, яка реагує без залишку з одним еквівалентом Гідрогену або з одним еквівалентом будь-якої речовини. Молярну масу еквівалента речовини обчислюють, виходячи з її молярної маси.

Молярна маса еквівалента кислоти дорівнює її молярній масі, поділеній на основність, тобто на число атомів Гідрогену в молекулі кислоти. Наприклад, молярна маса еквівалента нітратної кислоти HNO_3 дорівнює 63 г/моль, оскільки $M_E(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3)/1$; хлоридної кислоти HCl дорівнює 36,5 г/моль, бо $M_E(\text{HCl}) = M(\text{HCl})/1 = 36,5$ г/моль, оскільки в кислотно-основній реакції заміщується тільки один атом Гідрогену. Молярна маса еквівалента сульфатної кислоти H_2SO_4 може дорівнювати 98 або 49 г/моль, тому що $M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/1 = 98$ г/моль при перетворенні H_2SO_4 на іон HSO_4^- , а при перетворенні H_2SO_4 на іон SO_4^{2-} $M_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 98/2 = 49$ г/моль, що видно з наведених рівнянь:



Фосфатна кислота H_3PO_4 може мати три різних значення M_E , оскільки три атоми Гідрогену в молекулі кислоти можуть поступово заміщуватись на метал з утворенням двох кислих і однієї середньої солей.

Молярна маса еквівалента основи дорівнює її молярній масі, поділеній на кислотність, тобто на число іонів OH^- у молекулі основи, які в цій реакції заміщуються на кислотні залишки. Наприклад, $M_E(\text{NaOH}) = 40$ г/моль, $M_E(\text{KOH}) = 56$ г/моль, оскільки в даному разі молярну масу цих гідроксидів ділимо на одиницю. Молярна маса еквівалента кальцій гідроксиду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ може бути різною, наприклад, при взаємодії з хлоридною кислотою:



У першій реакції $M_E(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74$ г/моль,
у другій – $M_E(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2)/2 = 74/2 = 37$ г/моль.

Молярна маса еквівалента середньої солі дорівнює її молярній масі, поділеній на добуток валентності металу й кількості його атомів у молекулі. Наприклад: $M_E(\text{NaCl}) = 58,5$ г/моль, $M_E(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 189/2 = 94,5$ г/моль, $M_E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/(3 \cdot 2) = 57$ г/моль.

Отже, багато хімічних сполук характеризуються кількома значеннями молярної маси еквівалента. Для того щоб знати, яка частка іона чи молекули речовини В еквівалентна одному іону Гідрогену в кислотно-основних або одному електрону в окисно-відновних реакціях, у хімію введено поняття про фактор еквівалентності ($f_{\text{екв}}$).

Фактор еквівалентності обчислюють на основі стехіометричного співвідношення речовин у даній реакції і визначають за формулою

$$f_{\text{екв}} = 1/n,$$

де:

n – число іонів H^+ у молекулі кислоти або гідроксид-іонів OH^- у молекулі основи, які заміщуються в цій реакції на метал чи кислотний залишок.

Отже, **молярна маса еквівалента $M_{\text{Е}}$ речовини X** дорівнює добутку її молярної маси $M(X)$ (в г/моль) на фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}$ цієї речовини:

$$M_{\text{Е}}(X) = M(X) \cdot f_{\text{екв}}(X).$$

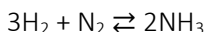
Наприклад, у наведених вище реакціях взаємодії сульфатної кислоти з натрій гідроксидом $f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$ в реакції (а) і $1/2$ в реакції (б).

Молярна маса еквівалента речовини, що бере участь в окисно-відновній реакції, дорівнює її молярній масі, поділеній на число електронів, які приєднує окисник або віддає відновник у процесі окиснення-відновлення, а фактор еквівалентності дорівнює $1/n$, де n – число електронів.

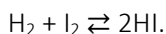
Додаток А2. Хімічна рівновага

Усі хімічні реакції за ознакою оборотності поділяють на *необоротні* і *оборотні*. До необоротних належать реакції, що відбуваються до кінця. За правилом Михайленка, хімічні реакції відбуваються до кінця у трьох випадках – коли продуктами взаємодії є газ, осад або слабкий електроліт. Проте більшість хімічних реакцій є оборотними.

Хімічні реакції, що відбуваються одночасно в прямому і зворотному напрямках, називають **оборотними**. До них, наприклад, належить реакція взаємодії синтезу амоніаку з водню і азоту за температур (450–500 °С)



або реакція сполучення водню з йодом за температури 300–400 °С



Розглянемо перебіг останньої реакції докладніше. Одночасно з утворенням HI (пряма реакція) відбувається його розкладання (зворотна реакція). У перший момент швидкість прямої реакції ω_1 визначається початковими концентраціями вихідних речовин:

$$\omega_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2].$$

Швидкість зворотної реакції у цей момент дорівнює нулю. У міру перебігу прямої реакції і утворення продукту HI її швидкість зменшується, а зворотної зростає. Швидкість зворотної реакції ω_2 , яка визначається за зміною концентрації HI, виражається рівнянням

$$\omega_2 = k_2 \cdot [\text{HI}]^2.$$

Через деякий час швидкості прямої і зворотної реакцій зрівнюються $\omega_1 = \omega_2$. Такий стан реакційної системи називають **хімічною рівновагою**. З цього моменту склад системи не змінюється, бо кількість молекул HI, що утворились, дорівнює кількості молекул HI, які розклалися на водень і йод. У стані рівноваги, коли $\omega_1 = \omega_2$, а швидкість сумарного процесу дорівнює нулю, маємо:

$$k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot [\text{HI}]^2.$$

Або

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}.$$

де:

K – константа рівноваги реакції.

Останнє рівняння є одним із виразів **закону дії мас для оборотних реакцій**. До нього входять концентрації речовин у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам у хімічному рівнянні. Якщо у вираз константи рівноваги входять концентрації реагуючих речовин c (моль/дм³, кмоль/дм³), то константу рівноваги позначають K_c .

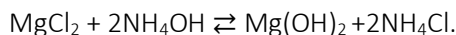
Для будь-якої оборотної хімічної реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ можна записати математичний вираз константи рівноваги в загальному вигляді:

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

Значення константи хімічної рівноваги залежить від природи реагуючих речовин, температури і не залежить від концентрації речовин. Якщо в системі, що перебуває в стані динамічної рівноваги, змінити концентрацію будь-якого компонента, то зміняться й концентрації всіх інших реагуючих речовин, але значення константи залишиться сталою величиною.

Вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги характеризує **принцип Ле Шательє** (1884 р.), або принцип рухомої (динамічної) рівноваги: якщо змінити одну з умов стану рівноваги, наприклад концентрацію, температуру або тиск, то рівновага зміщується в напрямку тієї реакції, що протидіє цій зміні.

У разі збільшення концентрації вихідних речовин рівновага зміщується в напрямку реакції, яка зумовлює зменшення їх концентрації, тобто у прямому напрямку. Наприклад, якщо в реакції



збільшувати концентрації магній хлориду або амоній гідроксиду, то рівновага зміститься так, що концентрації їх зменшуватимуться за рахунок прямої реакції. Щоб змістити рівновагу цієї реакції вліво, треба додати в систему речовини, які містять іони, однойменні з продуктами реакції, наприклад KCl , NH_4Cl . Виведення із системи речовин, що випадають в осад, сприяє його утворенню.

Отже, щоб досягти якомога більшого перетворення однієї з речовин, які вступають у реакцію, треба діяти на неї надлишком іншої речовини або виводити зі сфери реакції один із продуктів.

Додаток А3. Сольовий ефект

Явище збільшення розчинності малорозчинної сполуки у розчині, якій містить сильний електроліт, що не містить іонів осаду, називається **сольовий ефект**.

Проведемо кількісні розрахунки впливу сильного електроліту без однойменного іона на розчинність малорозчинної сполуки на прикладі розчинності кальцію оксалату у воді та у розчині калію нітрату.

Спочатку розрахуємо розчинність кальцій оксалату у воді ($K_{s(CaC_2O_4)}^0 = 2,29 \cdot 10^{-9}$). Достатньо мале значення константи розчинності дозволяє прийняти іонну силу розчину рівною нулю, тобто активності іонів дорівнюють їх концентраціям. Кальцій карбонат є електролітом типу 1:1 (при розчиненні і дисоціації на один моль катіонів утворюється один моль аніонів $CaC_2O_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$) і тому розчинність визначаємо за формулою:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[1+1]{\frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{1^1 \cdot 1^1}} = \sqrt[2]{2,29 \cdot 10^{-9}} = 4,78 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Розглянемо, як зміниться розчинність кальцій оксалату, якщо замість води буде 0,01 М розчин калію нітрату.

В цьому випадку концентрація іонів стороннього електроліту достатньо висока. Іонна сила розчину обумовлена присутністю іонів калію і нітрат-іонів і дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

За рівнянням Дебая і Хюккеля або за табличними даними знаходимо коефіцієнти активності двоварядних іонів у розчинах з іонною силою 0,01.

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,63.$$

$$\text{Розраховуємо константу розчинності при } \mu = 0,01: K_s = \frac{K_s^0}{f^2} = \frac{2,29 \cdot 10^{-9}}{0,63^2} = 5,77 \cdot 10^{-9}.$$

$$s = \sqrt[2]{5,77 \cdot 10^{-9}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Порівнюючи розчинність у воді та у розчині сильного електроліту бачимо зростання розчинності приблизно у 1,6 рази ($7,6 \cdot 10^{-5} / 4,78 \cdot 10^{-5}$).

Додаток А4. Умови утворення та розчинення осадів. Перехід одних осадів в інші

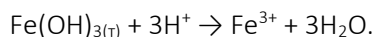
Зміщення рівноваги в гетерогенних реакціях відбувається згідно з принципом Ле Шательє. Введення однойменних іонів у розчин малорозчинних електролітів зменшує їх розчинність (K_s^0 є сталою величиною). Оскільки утворення осаду відбувається з пересиченого розчину, то умовою утворення осаду є перевищення іонного добутку (ІД) над константою розчинності K_s (добутком розчинності ДР). Отже, **осад малорозчинного електроліту утворюється тільки в тому випадку, коли значення добутку концентрацій його іонів перевищить значення добутку розчинності цієї сполуки**. Оскільки абсолютно нерозчинних у воді речовин не існує, то практично неможливо повністю осадити іони з розчинів. За певних умов можна досягти лише якоїсь глибини осадження. Для цього підбирають такий реактив, що утворював би з даним іоном осад з найменшим значенням добутку розчинності. Крім того, для досягнення максимальної повноти осадження потрібно збільшити концентрацію будь-якого з іонів, що входять до складу цього електроліту, тобто діяти надлишком реактиву. Використовують переважно півтораразовий надлишок осаджувача (на 50% більше його еквівалентної кількості).

Наприклад, якщо потрібно осадити з досліджуваного розчину токсичні катіони Pb^{2+} , то як реактив треба брати надлишок розчину сірководню H_2S , оскільки він утворює з цими іонами важкорозчинний сульфід, що характеризується найменшим значенням добутку розчинності серед малорозчинних сполук Плюмбуму ($K_s(\text{PbS}) = 2,5 \cdot 10^{-27}$).

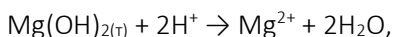
На повноту осадження багатьох іонів впливає також кислотність середовища, оскільки практично повне осадження малорозчинних електролітів відбувається за певного значення рН. Особливо це стосується іонів, гідроксиди яких мають амфотерні властивості, наприклад $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ та ін. У надлишку лугів ці гідроксиди розчиняються.

Для розчинення осаду потрібно щоб іонний добуток (ІД), тобто добуток концентрацій іонів у розчині, який перебуває в рівновазі з осадом, став меншим за добуток розчинності цієї сполуки. Цього досягають, зменшуючи концентрацію іонів над осадом значним розбавленням розчину або зв'язуванням іонів у малодисоційовану сполуку чи стійкіший комплекс.

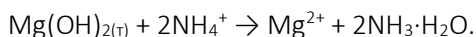
Наприклад, осад ферум(III) гідроксиду розчиняється в мінеральних кислотах за таким іонним рівнянням:



Осад магній гідроксиду розчиняється не тільки в кислотах

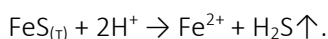


але й у надлишку солей амонію

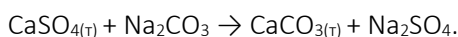


Це пояснюється тим, що в результаті наведених реакцій утворюються малодисоційовані електроліти – вода і амоній гідроксид.

Легко відбувається розчинення осадів і в тому разі, коли внаслідок реакції спостерігається виділення газу, наприклад:



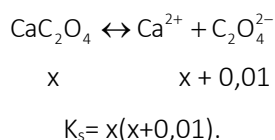
Якщо значення константи розчинності продукту реакції (осаду, що утворюється) менше ніж константа розчинності вихідного осаду, спостерігається перетворення одного осаду на інший, наприклад кальцій сульфату на його карбонат:



Оскільки осад CaCO_3 менш розчинний ($K_s^\circ = 5,1 \cdot 10^{-9}$), ніж CaSO_4 ($K_s^\circ = 6,3 \cdot 10^{-5}$), то при добавлянні до першого осаду достатньої кількості соди відбудеться перетворення кальцій сульфату на карбонат.

Перетворення одних осадів на інші має велике практичне значення в якісному аналізі. Так, сульфати барію, кальцію і стронцію не розчиняються в кислотах. Тому в процесі систематичного аналізу катіонів третьої аналітичної групи сульфати цих катіонів спочатку перетворюють на карбонати, які добре розчиняються в кислотах. Однак враховуючи те, що добуток розчинності сульфату і карбонату барію дуже близькі за значенням (див. [Додаток Б6](#)), цей процес здійснюється важко. Осад BaCO_3 утворюватиметься за умови, що $[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_s$, але концентрація іонів Барію в розчині над осадом BaSO_4 недостатня для одержання пересиченого розчину. Якщо ж до розчину додати значний надлишок соди, щоб концентрація карбонат-іонів перевищила концентрацію катіонів Барію приблизно в 100 разів, то перетворення осадів відбудеться. На практиці для повного перетворення BaSO_4 на BaCO_3 до осаду добавляють насичений розчин соди і нагрівають, перемішуючи. Рідину зливають, добавляють нову порцію розчину натрій карбонату і знову нагрівають. Так повторюють кілька разів, аж до повного перетворення сульфатів на карбонати.

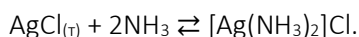
Розчинність малорозчинних електролітів зменшується за наявності сильних електролітів, що містять однойменний іон. Якщо, наприклад, до насиченого розчину барій сульфату додати трохи розчину натрій сульфату, то іонний добуток може досягти і навіть перевищити значення K_s° барій сульфату, що призведе до утворення осаду. Отже, солі з однойменним іоном зменшують розчинність малорозчинних електролітів. Наприклад, розглянемо, як зміниться розчинність кальцій оксалату в 0,01 М розчині натрій оксалату у порівняння з розчинністю у воді. Розчинність у воді складає $4,7810^{-5}$ моль/л (дивись розрахунок у [Додатку А3](#)). Присутність сильного електроліту, що містить іон, який є однойменним з осадом, одночасно збільшує розчинність за рахунок збільшення іонної сили розчину і зменшує розчинність в наслідок зсуву рівноваги у напрямку утворення осаду.



Розчинність $x < 0,01$, тому $x + 0,01 \approx 0,01$, звідки $x = K_s : 0,01 = 2,29 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Тобто, розчинність зменшується у $4,78 \cdot 10^{-5} / 2,29 \cdot 10^{-7} = 208,7$ разів.

Розчинення осаду може бути наслідком конкуренції гетерогенної рівноваги (характеризується значенням K_s°) та іншого типу рівноважного процесу, наприклад реакції комплексоутворення (характеризується константою нестійкості K_n або константою стійкості β). Зокрема розглянемо реакцію



Осад аргентум хлориду розчиниться у водному розчині амоніаку, оскільки константа нестійкості комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, яка дорівнює $9,3 \cdot 10^{-8}$, більша за добуток розчинності аргентум хлориду, що становить $1,8 \cdot 10^{-10}$.

Розчинення осадів може відбуватися і внаслідок окисно-відновних реакцій.

Таким чином, хімічні реакції в розчинах відбуваються в напрямку утворення слабших електролітів.

Додаток А5. Правила визначення ступенів окиснення елементів у сполуках

- Сума ступенів окислювання усіх елементів сполуки приймається рівною нулю.
- Ступінь окислювання усіх елементів у простих речовинах дорівнює нулю.
- Ступінь окислювання деяких елементів у багатьох сполуках є постійною.
 - Ступінь окислювання Гідрогену приймається рівною +1, за винятком гідридів (сполук Гідрогену з активними металами), у яких ступінь окислювання Гідрогену дорівнює -1.
 - Ступінь окислювання Оксигену приймається рівною -2, за винятком пероксидів, у яких ступінь окислювання Оксигену дорівнює -1.
 - Ступінь окислювання Флуору завжди дорівнює -1.
- Елементи головних підгруп мають ступені окислювання, які залежать від номеру групи.
 - Елементи головних підгруп I–III групи таблиці Д.І. Менделєєва мають єдині характерні ступені окислювання – позитивні та чисельно рівні номеру групи.
 - Елементи головних підгруп IV–VI групи (окрім Оксигену) мають такі ступені окислювання:
 - позитивні, які чисельно дорівнюють номеру групи;
 - проміжні, які на дві одиниці менш, ніж номер групи;
 - негативні, які чисельно дорівнюють номеру групи мінус вісім.
 - Елементи головної підгрупи VII групи (окрім Флуору) мають характерні непарні ступені окислювання від +7 до -1 (+7, +5, +3, +1, -1).
- Елементи побічних підгруп мають вищі ступені окислювання, які співпадають з номером групи та ніколи не проявляють негативних ступенів окислювання. Для деяких елементів слід запам'ятати найбільш розповсюджені ступені окиснення:

Хром (+6 і +3)

Аурум (+3 і +1)

Манган (+7, +6, +4, +2)

Меркурій (+2 і +1)

Ферум (+3 і +2)

Купрум (+2 і +1)

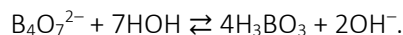
Приклад обчислення с.о. атома Фосфору в дифосфат-іоні $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Позначимо ступінь окиснення атому Фосфору як x , ступінь окиснення атому Оксигену складає (-2), ступінь окиснення іона дорівнює (-4). Складаємо лінійне рівняння з урахуванням кількості атомів кожного з елементів та розв'язуємо рівняння відносно x :

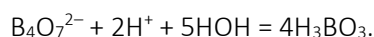
$$2x + 7(-2) = -4; \quad 2x = 10; \quad x = +5.$$

Додаток А6. Вихідні речовини методу нейтралізації

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $M=381,42$ г/моль) у розчині підлягає гідролізу і тому її розчин має лужну реакцію середовища:



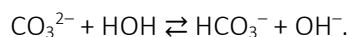
При взаємодії з кислотою відбувається реакція нейтралізації за іонно-молекулярним рівнянням:



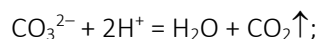
Молярну масу еквівалента бури обчислюють так:

$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ г/моль}$$

Сода (Na_2CO_3 , $M = 106$ г/моль) у розчині також гідролізує і має лужну реакцію середовища:

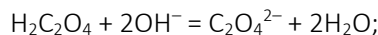


Взаємодія соди з хлоридною кислотою виражається рівнянням:



$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}.$$

Оксалатна кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 126,07$ г/моль) реагує з лугами згідно рівняння реакції:



$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M}{2} = \frac{126}{2} = 63 \text{ г/моль}.$$

Додаток А7. Титрування одноосновних кислот (розрахунок кривих титрування, вибір індикатору)

Як відомо, крива титрування завжди має чотири ділянки. Розглянемо як розраховується рН на кожній ділянці у випадку титрування розчинів одноосновних кислот розчинами лугів.

- До початку титрування.

Розчин містить тільки досліджувану кислоту. рН такого розчину до початку титрування розраховують за вихідною концентрацією кислоти:

а) $[\text{H}^+] = c_k$, $\text{pH} = -\lg c_k$ для сильної кислоти;

б) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_k}$, $\text{pH} = 1/2\text{p}K_a - 1/2\lg c_k$ для слабкої кислоти.

- . До точки еквівалентності

Розчин представляє собою суміш невідтитрованої кислоти й солі, яка утворюється в процесі титрування у кількості, еквівалентній кількості доданого титранту. Вибір формули для розрахунку рН залежить від природи кислоти.

а) При титруванні сильної кислоти рН розраховують по кількості невідтитрованої кислоти, оскільки сіль, яка утворюється при титруванні, не впливає на характер кислотно-основної взаємодії у розчині:

$$[\text{H}^+] = \frac{c_o V_o - c_t V_t}{V_o + V_t}, \text{ якщо } c_o = c_t, \text{ то } [\text{H}^+] = \frac{c_o (V_o - V_t)}{V_o + V_t}.$$

б) Розчини, що утворюються при титруванні слабкої кислоти, представляють буферні системи. Розрахунок рН слід проводити за формулами:

$$[H^+] = K_a \frac{c_o V_o - c_T V_T}{c_T V_T} \quad \text{та} \quad pH = pK_a - \lg \frac{c_o V_o - c_T V_T}{c_T V_T}.$$

де:

c_o , V_o - концентрація та об'єм кислоти, взятої для титрування;

c_T , V_T - концентрація та об'єм титранту, що відповідають заданому ступеню відтитрованості розчину.

●●●У точці еквівалентності.

Розчин містить сіль у кількості, еквівалентній вихідній кількості кислоти.

а) При титруванні *сильної кислоти* рН визначається кислотно-основними властивостями розчинника й розраховується за величиною константи автопротолізу розчинника (води):

$$[H^+] = \sqrt{K_w}.$$

Відповідно для водних розчинів рН=7.

б) При титруванні *слабкої кислоти* утворюється сіль, яка гідролізує під впливом розчинника (води). рН розраховують за формулами:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a (V_o + V_T)}{c_o V_o}} \quad \text{та} \quad pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \lg \frac{c_o V_o}{(V_o + V_T)}.$$

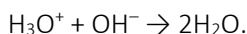
●●●●Після точки еквівалентності

Розчин є сумішшю слабкої та сильної основи. Дисоціацією слабкої основи у присутності сильної можна знехтувати, тому значення рН визначається тільки надлишком титранту (сильної основи):

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}; \quad pH = 14 + \lg \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}.$$

Використання методу прямого титрування для визначення вмісту сильної кислоти показано у відео¹.

Проаналізуємо титрування розчину хлоридної кислоти робочим розчином натрій гідроксиду, хімізм якого виражають рівнянням



Приклад 1.

Побудувати криву титрування 100.0 мл 0.1000 М розчину хлоридної кислоти 0.1000 М розчином натрію гідроксиду.

Розв'язок.

За умов задачі $c_o = c_T = 0,1000$ М; $V_o = 100.0$ мл.

●До початку титрування ступінь відтитрованості розчину $f = 0$ %, $V_T = 0$ мл.

$$[H^+] = c_o = 0,1000 \text{ М}; \quad pH = 1,00.$$

¹ Визначення вмісту сильної кислоти методом прямого титрування. НТЦ вищої та фахової передвищої освіти.

URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=ji-oObfcgQY>

●●До точки еквівалентності розраховуємо концентрацію іонів H^+ , які відповідають ступеню відтитрованості розчинів 50; 90; 99; 99,9% за формулою

$$[H^+] = \frac{c_o(V_o - V_T)}{V_o + V_T}.$$

Наприклад, при додавання 50,0 мл розчину натрію гідроксиду ($f = 50\%$)

$$[H^+] = \frac{0,1(100 - 50)}{100 + 50} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \text{ pH} = 1,48.$$

●●●У точці еквівалентності: $[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \text{ pH} = 7,00$

●●●●Після точки еквівалентності pH визначається тільки надлишком титранту, тому для розрахунку користуємося формулою:

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}.$$

Наприклад, при додаванні 101,0 мл розчину натрію гідроксиду:

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T} = \frac{0,1 \cdot 101 - 0,1 \cdot 100}{100 + 101} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$\text{pOH} = 3,30; \text{ pH} = 14,00 - 3,30 = 10,70.$$

Результати розрахунків заносимо до таблиці 1. За даними таблиці будуємо криву титрування (рис. 1).

Таблиця 1

pH розчинів при титруванні 0.1000 M розчину хлоридної кислоти 0.1000 M розчином натрію гідроксиду

f, %	Залишок HCl, %	Надлишок NaOH, %	Компонент, який визначає pH	Формула для розрахунку $[H^+]$	pH
0,0	100,0	-	HCl	$[H^+] = c_o$	1,00
50,0 90,0	50,0	-	HCl	$[H^+] = \frac{c_o(V_o - V_T)}{V_o + V_T}$	1,48
99,0 99,9	10,0	-	HCl		2,28
100,0	1,0	-	HCl		3,30
100,1 101,0	0,1	-	HCl		4,30
110,0	-	-	H ₂ O	$[H^+] = \sqrt{K_w}$	7,00
	-	0,1	NaOH		9,70
	-	1,0	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w(V_o + V_T)}{c_T V_T - c_o V_o}$	10,70
	-	10,0	NaOH		11,67

На початку титрування спостерігається незначна зміна pH. Біля точки еквівалентності відбувається різка зміна pH; 1-2 краплі розчину лугу викликають різке зростання pH від 3 до 11. Тому крива титрування біля точки еквівалентності проходить практично перпендикулярно до вісі абсцис. Таку різку зміну pH розчину біля точки еквівалентності називають стрибком титрування. При подальшому додаванні лугу крива титрування знову стає пологою.

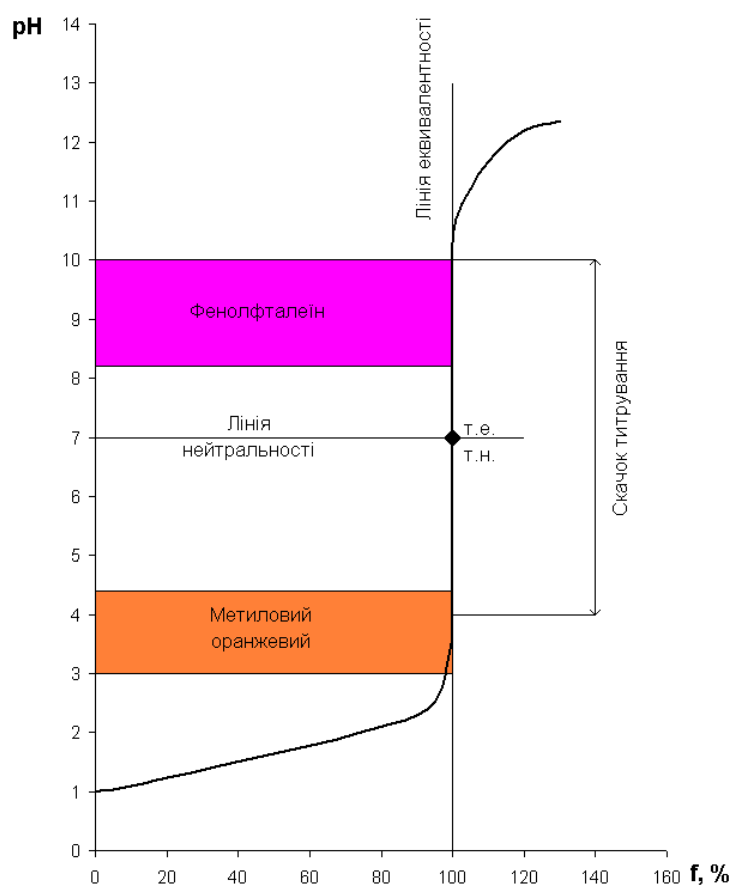


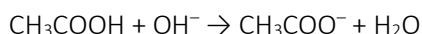
Рис. 1. Крива титрування 0,1 М розчину хлоридної кислоти 0,1 М розчином натрій гідроксиду

Середина стрибка титрування відповідає точці еквівалентності, яка в даному разі співпадає з точкою нейтральності pH 7, тому що утворена сіль не гідролізує і розчин його має нейтральну реакцію середовища.

Для визначення кінця титрування треба взяти такий індикатор, який би змінював своє забарвлення в межах стрибка титрування. Оскільки при титруванні сильної кислоти лугом стрибок великий (pH змінюється від 3 до 11), тому можна використати будь-який індикатор (див. [Додаток Б8](#)), інтервал переходу якого лежить у вказаних межах pH – метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн тощо.

Титрування розчину слабкої (оцтової) кислоти розчином лугу можна подивитися у відео².

Розрахунок кривої титрування слабкої кислоти лугом розглянемо також на прикладі титрування розчину оцтової (ацетатної) кислоти розчином натрій гідроксиду, у процесі якого відбувається така реакція:



² КОТ. Титрування слабких кислот на прикладі оцтової кислоти. Теорія + практика. *DusyaChem*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=26KgNgXXSRI>

Приклад 2.

Побудувати криву титрування 100,0 мл 0,1000 М розчину оцтової кислоти 0,1000 М розчином натрію гідроксиду.

Розв'язок.

Оцтова кислота є слабкою кислотою з константою дисоціації $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4,76$ (див. [Додаток Б2](#)). За умов задачі $c_o = c_T = 0,1000$ М, $V_o = 100,0$ мл.

● До початку титрування ступінь відтитрованості розчину $f = 0\%$, $V_T = 0$ мл.

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_o} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \quad pH = 2,88.$$

●● До точки еквівалентності. Значення pH розчинів після додавання перших крапель титранту визначається буферною сумішшю, яка складається із залишків оцтової кислоти та утвореної солі цієї кислоти. Розрахунок концентрації іонів H^+ , які відповідають ступеню відтитрованості розчинів 50; 90; 99; 99,9% виконуємо за формулою

$$[H^+] = K_a \frac{c_o V_o - c_T V_T}{c_T V_T}.$$

Наприклад, при додавання 50,0 мл розчину натрію гідроксиду ($f = 50\%$)

$$[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 50}{0,1 \cdot 50} = 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,76.$$

●●● У точці еквівалентності значення pH розчину визначається присутністю соль, яка гідролізує за аніоном:

$$pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \lg c_{\text{солі}} = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \lg \frac{c_o V_o}{V_o + V_T} = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \lg \frac{c_o}{2}.$$

Для розрахунку концентрації гідроген-іонів можна також користуватися формулою:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a \cdot 2}{c_o}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{0,1}} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ М}, \quad pH = 8,72.$$

●●●● Після точки еквівалентності pH визначається тільки надлишком титранту, тому що ацетат-іон є слабкою основою і його присутність можна не враховувати. Розрахунок pH проводиться як і в наступному прикладі за формулою:

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}$$

Наприклад, при додаванні 101,0 мл розчину натрію гідроксиду:

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T} = \frac{0,1 \cdot 101 - 0,1 \cdot 100}{100 + 101} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$pOH = 3,30; \quad pH = 14,00 - 3,30 = 10,70.$$

Результати розрахунків заносимо до таблиці 2. За даними таблиці будуємо криву титрування (рис. 2).

Таблиця 2

pH розчинів при титруванні 0.1000 M розчину оцтової кислоти 0.1000 M розчином натрію гідроксиду

f, %	Склад розчину, %		Компонент, який визначає pH	Формула для розрахунку [H ⁺]	pH
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻			
0,0	100,0	-	CH ₃ COOH	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_k}$	2,88
50,0	50,0	50,0	CH ₃ COOH і CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = K_a \frac{c_o V_o - c_T V_T}{c_T V_T}$	5,06
90,0	10,0	90,0			5,76
99,0	1,0	99,0			6,76
100,0	-	100,0	CH ₃ COO ⁻	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a \cdot 2}{c_o}}$	8,72
101,0	-	100,0 + 1,0 NaOH	NaOH	$[H^+] = \frac{K_w (V_o + V_T)}{c_T V_T - c_o V_o}$	10,7
110,0	-	100,0 + 10,0 NaOH			11,67

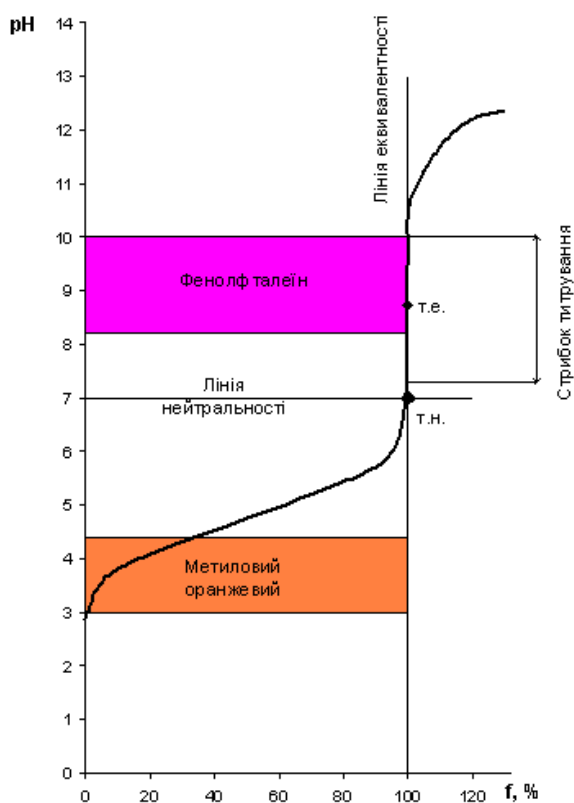
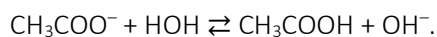


Рис. 2. Крива титрування 0,1 M розчину ацетатної кислоти 0,1 M розчином натрій гідроксиду

Ацетатна кислота є слабким електролітом і тому pH її розчину становить приблизно 3,0. Хід кривої титрування подібний до наведеної вище, проте стрибок титрування значно менший (від 7,5 до 10,5) і середина його лежить при pH приблизно 9. Це пояснюють тим, що утворені у процесі титрування ацетат-іони підлягають гідролізу і створюють лужне середовище:



Для визначення кінця титрування можна використати фенолфталеїн (див. [Додаток Б8](#)) оскільки його інтервал переходу відповідає стрибку титрування. Якщо повести це титрування за наявності

метилового оранжевого, то зміна забарвлення наступить вже тоді, коли буде відтитровано лише 20% ацетатної кислоти. Отже, цей індикатор вибраний неправильно.

На кривих титрування одноосновних кислот є один стрибок титрування, величина якого залежить від:

1. Концентрації кислоти. Чим нижча концентрація кислоти, тим менший стрибок титрування.
2. Температури. З підвищенням температури зменшується константа автопротолізу води, що призводить до зниження рН води та водних розчинів й відповідно до зменшення стрибка титрування.
3. Природи кислоти, що титрується. Зі зменшенням сили кислоти зменшується стрибок титрування.

Додаток А8. Титрування однокислотних основ (розрахунок кривих титрування, вибір індикатору)

На кривій титрування завжди виділяють 4 ділянки. Розглянемо способи розрахунку рН на різних ділянках кривої титрування.

● До початку титрування

Розчин містить тільки досліджувану основу; рН такого розчину до початку титрування розраховують за вихідною концентрацією з урахуванням сили основи:

$$\text{а) } [\text{OH}^-] = c_{\text{осн}}, [\text{H}^+] = \frac{K_w}{c_{\text{осн}}}, \text{ рН} = 14 + \lg c_{\text{осн}} \text{ для сильної основи;}$$

$$\text{б) } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{\text{осн}}}, [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_{\text{осн}}}}, \text{ рН} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн}} \text{ для слабкої основи.}$$

●● До точки еквівалентності

Розчини містять суміш невідтитрованої основи і солі, яка утворюється в процесі титрування у кількості, еквівалентній кількості доданого титранту. Вибір формули для розрахунку рН залежить від природи основи.

а) При титруванні сильної основи рН розраховують за кількістю невідтитрованої основи, оскільки сіль, яка утворюється при титруванні, не впливає на характер кислотно-основної взаємодії у розчині:

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_{\text{осн}} V_{\text{осн}} - c_{\text{т}} V_{\text{т}}}{V_{\text{осн}} + V_{\text{т}}}, \text{ якщо } c_{\text{осн}} = c_{\text{т}}, \text{ то } [\text{OH}^-] = \frac{c_{\text{осн}} (V_{\text{осн}} - V_{\text{т}})}{V_{\text{осн}} + V_{\text{т}}},$$

відповідно

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w (V_{\text{осн}} + V_{\text{т}})}{c_{\text{осн}} (V_{\text{осн}} - V_{\text{т}})}.$$

б) Розчини, що утворюються при титруванні слабкої основи, є буферними системами другого типу. Розрахунок рН слід проводити за формулами:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{осн}} V_{\text{осн}} - c_{\text{т}} V_{\text{т}}}{c_{\text{т}} V_{\text{т}}}, \text{ звідки } [\text{H}^+] = \frac{K_w c_{\text{т}} V_{\text{т}}}{K_b (c_{\text{осн}} V_{\text{осн}} - c_{\text{т}} V_{\text{т}})}.$$

Також можна користуватися формулою:

$$\text{рН} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{осн}} V_{\text{осн}} - c_{\text{т}} V_{\text{т}}}{c_{\text{т}} V_{\text{т}}},$$

де: $c_{\text{осн}}, V_{\text{осн}}$ - концентрація та об'єм основи, взятої для титрування;

$c_{\text{т}}, V_{\text{т}}$ - концентрація та об'єм титранту, що відповідають заданому ступеню відтитрованості розчину.

●●● У точці еквівалентності

Розчин містить сіль у кількості, еквівалентній вихідної кількості основи.

а) При титруванні сильної основи рН визначається кислотно-основними властивостями розчинника й розраховується за величиною константи автопротолізу розчинника (води):

$$[H^+] = \sqrt{K_w}.$$

Відповідно для водних розчинів рН=7.

б) При титрування слабкої основи утворюється сіль, яка гідролізує за катіоном під впливом розчинника (води).

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w K_b (V_o + V_T)}{c_o V_o}}, \text{ звідки } [H^+] = \sqrt{\frac{K_w c_o V_o}{K_b (V_o + V_T)}}.$$

рН можна розрахувати за формулою:

$$pH = 7 - 1/2 pK_b - 1/2 \lg \frac{c_o V_o}{(V_o + V_T)}.$$

●●● Після точки еквівалентності

Розчин є сумішшю слабкої та сильної кислоти. Дисоціацією слабкої кислоти у присутності сильної можна знехтувати, тому значення рН визначається тільки надлишком титранту (сильної кислоти):

$$[H^+] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}; \quad pH = -\lg \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}.$$

Розрахунок кривої титрування розчину лугу (сильна основа!) розчином сильної кислоти проводиться за наведеними вище формулами.

Хід кривої титрування розчину лугу сильною кислотою (рис. 3) є дзеркальним відображенням наведеної у [Додатку А7](#) кривої титрування розчину сильної кислоти розчином лугу (рис. 1), тому вибір індикатора проводять аналогічно (див. [Додаток Б8](#)).

Розрахунок кривої титрування слабкої основи розчином сильної кислоти розглянемо на прикладі титрування розчину амоній гідроксиду розчином сильної хлоридної кислоти:

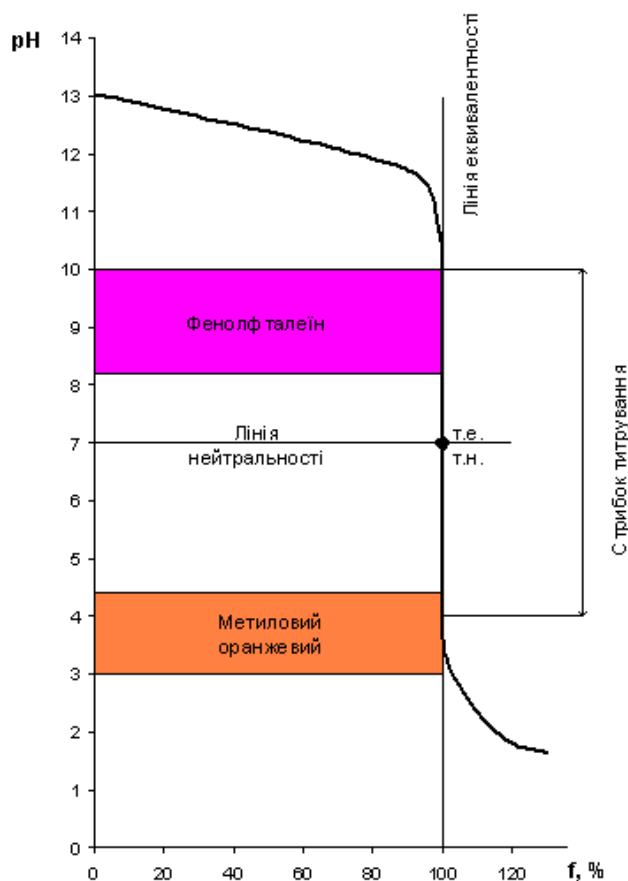
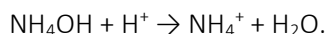


Рис. 3. Крива титрування 0,1 М розчину КОН 0,1 М розчином хлоридної кислоти

Приклад.

Побудувати криву титрування 100,0 мл 0,1000 М розчину амоній гідроксиду 0.1000 М розчином хлоридної кислоти.

Розв'язок.

Амоній гідроксид є слабкою основою з константою дисоціації $K_b = 1,67 \cdot 10^{-5}$, $pK_b = 4,77$ (див. [Додаток Б3](#)). За умовами задачі $c_o = c_T = 0.1000$ М, $V_o = 100.0$ мл.

- До початку титрування ступінь відтитрованості розчину $f = 0\%$, $V_T = 0$ мл.

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_o} = \sqrt{1,67 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \quad pOH = 2,88, \quad pH = 11,12.$$

- До точки еквівалентності.

Значення pH розчинів після додавання перших крапель титранту визначається буферною сумішшю, яка складається із залишків амоній гідроксиду та утвореної солі цієї основи. Розрахунок концентрації іонів H^+ , які відповідають ступеню відтитрованості розчинів 50; 90; 99; 99,9% виконуємо за формулою

$$[H^+] = \frac{K_w c_T V_T}{K_b (c_o V_o - c_T V_T)}.$$

Наприклад, при додавання 50,0 мл розчину натрію гідроксиду ($f = 50\%$)

$$[H^+] = \frac{10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 50,0}{1,67 \cdot 10^{-5} (0,1 \cdot 100 - 0,1 \cdot 50)} = 5,67 \cdot 10^{-10}; \quad pH = 9,25.$$

●●● У точці еквівалентності значення pH розчину визначається присутністю соль, яка гідролізує за катіоном. Розрахунок pH проводимо за формулою 3.46, або так:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w c_o V_o}{K_b (V_o + V_T)}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1 \cdot 100,0}{1,67 \cdot 10^{-5} (100,0 + 100,0)}} = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ М}, \quad pH = 5,27.$$

●●●● Після точки еквівалентності pH визначається тільки надлишком титранту, тому що ацетат-іон є слабкою основою і його присутність можна не враховувати. Розрахунок pH проводиться як і в наступному прикладі за формулою:

$$[OH^-] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T}.$$

Наприклад, при додаванні 101.0 мл розчину натрію гідроксиду:

$$[H^+] = \frac{c_T V_T - c_o V_o}{V_o + V_T} = \frac{0,1 \cdot 110 - 0,1 \cdot 100}{100 + 110} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \quad pH = 2,32.$$

Результати розрахунків заносимо до таблиці 3. За даними таблиці будуємо криву титрування.

Таблиця 3

pH розчинів при титруванні 0,1000 М розчину амоній гідроксиду 0,1000 М розчином хлоридної кислоти

f, %	Склад розчину, %		Компонент, який визначає pH	Формула для розрахунку $[H^+]$	pH
	NH ₄ OH	NH ₄ ⁺			
0,0	100,0	-	NH ₄ OH	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_0}}$	11,12
50,0	50,0	50,0	NH ₄ OH і NH ₄ ⁺	$[H^+] = \frac{K_w c_T V_T}{K_b (c_0 V_0 - c_T V_T)}$	9,25
90,0	10,0	90,0			8,29
99,0	1,0	99,0			7,25
100,0	-	100,0	NH ₄ ⁺	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w c_0 V_0}{K_b (V_0 + V_T)}}$	5, 27
101,0	-	100,0 + 1,0 HCl	HCl	$[H^+] = \frac{c_T V_T - c_0 V_0}{V_0 + V_T}$	3,30
110,0	-	100,0 + 10,0 HCl			2,32

Крива титрування зображена на рис. 4. До початку титрування розчин амоніаку має лужне середовище (pH ≈ 11,0), у процесі його титрування хлоридною кислотою pH зменшується. Стрибок титрування невеликий і знаходиться в межах pH 6,2–3,8. Точка еквівалентності лежить у слабкокислому середовищі (pH ≈ 5), що зумовлене гідролізом утвореної солі NH₄Cl за рівнянням

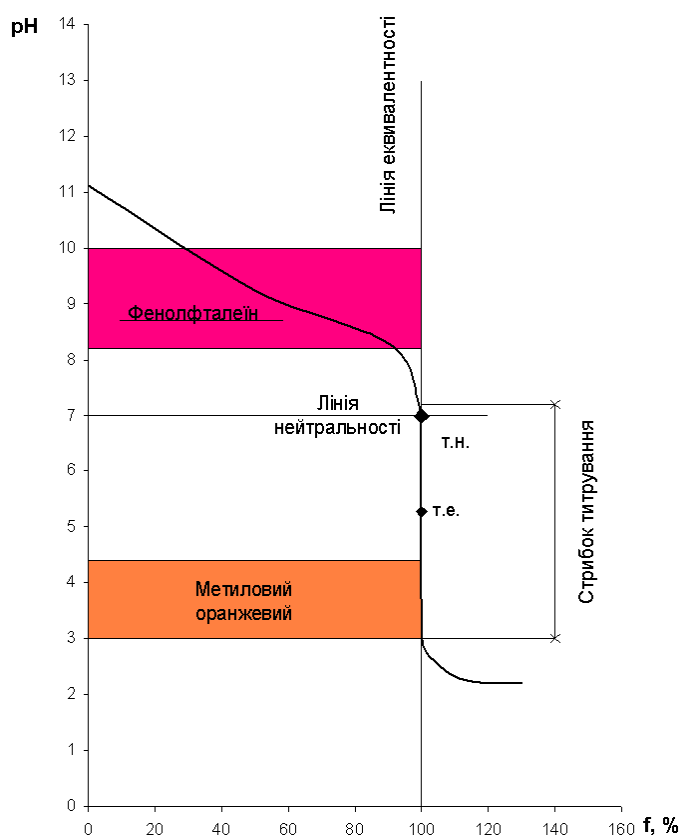
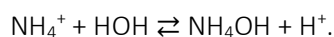


Рис. 4. Крива титрування 0,1 М розчину амоній гідроксиду 0,1 М розчином хлоридної кислоти

Таким чином, при титруванні слабких основ сильними кислотами треба використовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в межах pH 3,8–6,2, серед яких: метиловий оранжевий, метиловий червоний (див. [Додаток Б8](#)).

Додаток А9. Титрування багатоосновних кислот (основ)

Основна різниця в розрахунках кривих титрування одно- й багато основних кислот пов'язана із ступінчатою дисоціацією багато основних кислот, в наслідок чого крива титрування може мати два або більше стрибків титрування.

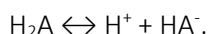
До першої точки еквівалентності крива титрування багато основної кислоти розраховується за співвідношеннями, які використовуються при розрахунку кривої титрування одноосновної слабкої кислоти (див. [Додаток А7](#)), при цьому враховується дисоціація кислоти тільки за першим ступенем (див. [Додаток Б2](#)).

Слід зауважити, що титрування може бути достатньо точним за умов значної різниці між константами дисоціації кислоти за 1-м та 2-м ступенем. Наприклад, якщо константи розрізняються на 4 порядки, то точність титрування складає 1%, а при різниці у 6 порядків – похибка визначення зменшується до 0,1%. Якщо різниця між константами всього 1-3 порядки, то на кривій титрування можна побачити один невиразний стрибок.

Розглянемо загальний підхід до розрахунку кривої титрування двохосновної кислоти за умов, що $\Delta pK > 4$, тобто різниця між константами дисоціації складає 4 порядки.

● До початку титрування.

Розчин містить тільки кислоту H_2A . Оскільки різниця констант дисоціації суттєва, дисоціацію за другим ступенем можна не враховувати, й розглядати розчин як розчин одноосновної кислоти.



Розраховуємо рН за формулами, наведеними у [Додатку А7](#), використовуючи константу дисоціації за першим ступенем.

●● До точки еквівалентності

Розчин уявляє собою буферну суміш, яка складається з невідтитрованої кислоти H_2A і солі цієї кислоти. Розрахунок рН проводимо за формулою:

$$pH = pK_1 - \lg \frac{C_{H_2A}}{C_{HA^-}}$$

●●● У першій точці еквівалентності

Значення рН розчину визначаємо за формулою:

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

●●●● За першою точкою еквівалентності.

Розчин містить кислоту HA^- і сіль цієї кислоти, тобто буферну суміш.

$$pH = pK_2 - \lg \frac{C_{HA^-}}{C_{A^{2-}}}$$

●●●●● У другій точці еквівалентності.

Значення рН розчину визначається гідролізом солі, яка гідролізує за аніоном



Розрахунок можна провести за формулою:

$$pH = 7 + 1/2pK_2 + 1/2\lg c_{\text{солі}}$$

●●●●●● За другою точкою еквівалентності.
рН розчину визначається за надлишком титранту.

$$[\text{OH}^-] = \frac{c_T V_T - c_O V_O}{V_O + V_T}.$$

Наприклад, при титрування 100 мл 0,1 М розчинну сульфитної кислоти H_2SO_3 ($K_1=1,3 \cdot 10^{-2}$, $K_2=6,8 \cdot 10^{-8}$, [Додаток Б2](#)) 0,1 М розчином натрію гідроксиду крива титрування має два стрибка титрування (рис. 5). З індикатором метиловим оранжевим сульфитну кислоту можна відтитрувати як одноосновну, а з індикатором фенолфталеїном – як двоосновну.

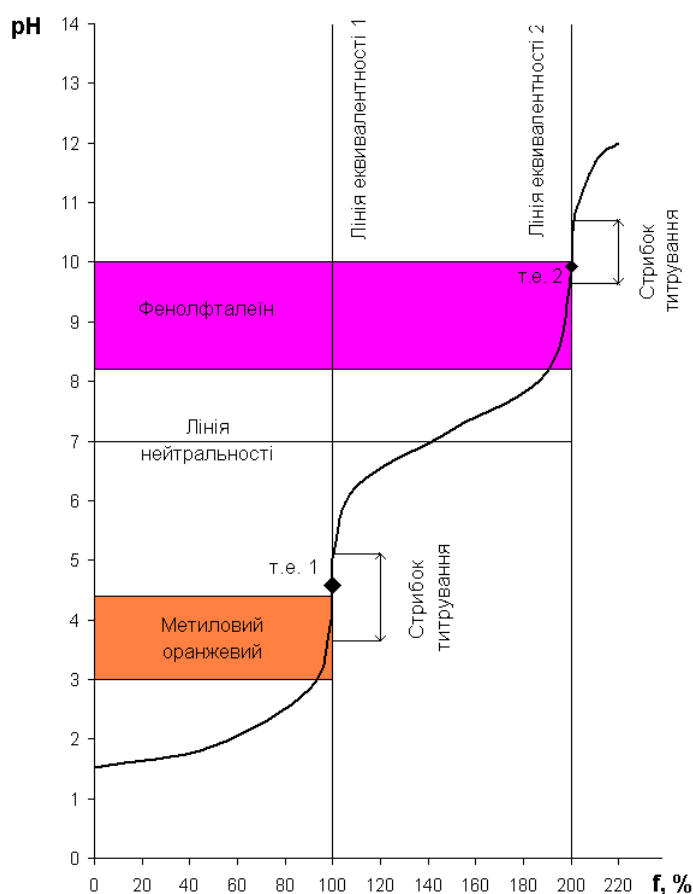
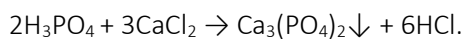


Рис. 5. Крива титрування 0,1 М розчину H_2SO_3 0,1 М розчином натрій гідроксиду

Якщо константа дисоціації кислоти дуже мала ($< 10^{-9}$) пряме визначення кислоти неможливо. У такому випадку користуються замісним титруванням, наприклад, при визначенні фосфатної кислоти. До розчину, що містить фосфатну кислоту додають кальцій хлорид до повного садження кальцій фосфату.



Хлоридну кислоту, яка виділяється у кількості, еквівалентній кількості фосфатної кислоти, титрують стандартним розчином лугу.

Додаток А10. Титрування розчинів солей

Відомо, що розчини деяких солей в наслідок гідролізу мають кисле або лужне середовище, тобто такі розчини поведуть себе як слабкі кислоти або основи. Наприклад, солі амонію, які гідролізують за катіоном, мають слабкокисле середовище (практика титриметричного визначення солей амонію наведена у відео³), розчини солей Na_2CO_3 і NaHCO_3 , які гідролізують за аніоном, мають лужну реакцію.

Стисло розглянемо загальний підхід при титруванні розчинів подібних солей.

Приклад.

Побудувати криву титрування 100.0 мл 0.1000 М розчину солі КА, яка утворена слабкою кислотою НА ($K_a=10^{-9}$) 0.1000 М розчином хлоридної кислоти.

Розв'язок.

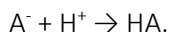
Сіль, що утворена слабкою кислотою та сильною основою, гідролізу за аніоном згідно з рівнянням:



- До початку титрування рН розчину визначається тільки гідролізом солі:

$$\text{pH} = 7 + 1/2\text{pK}_a + 1/2\lg c_{\text{соли}} = 7 + 4,5 + 1/2\lg 0,1 = 11.$$

- До точки еквівалентності рН розчину визначається присутністю у розчині суміші солі і слабкої кислоти, що утворюється у процесі титрування за рівнянням



Для розрахунку користуємося рівнянням:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{соли}}}.$$

Наприклад, якщо ступінь відтитрованості розчину $f = 50\%$, $\text{pH}=9$.

$$f = 90\% \quad \text{pH}=8,25.$$

$$f = 99\% \quad \text{pH}=7.$$

$$f = 99,9 \quad \text{pH}=6.$$

- У точці еквівалентності сіль перетворюється у вільну слабку кислоту НА, рН розчину якої визначається за формулою:

$$\text{pH} = 1/2\text{pK}_a - 1/2\lg c_{\text{к}} = 4,5 - 1/2\lg 0,05 = 5,15.$$

- Після точки еквівалентності рН визначається тільки надлишком титранту, дисоціацію слабкої кислоти можна на враховувати.

$$f = 100,1\% \quad \text{pH} = 4,3.$$

$$f = 101\% \quad \text{pH}=3,3.$$

$$f = 110\% \quad \text{pH}=2,3.$$

За отриманими даними будуюмо криву титрування (рис. 6).

³ Застосування методу КОТ. Метод К'ельдаля (теорія). Титрування амоній хлориду (практика). *DusyaChem*.
URL: <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=7qn3FsT17IE>

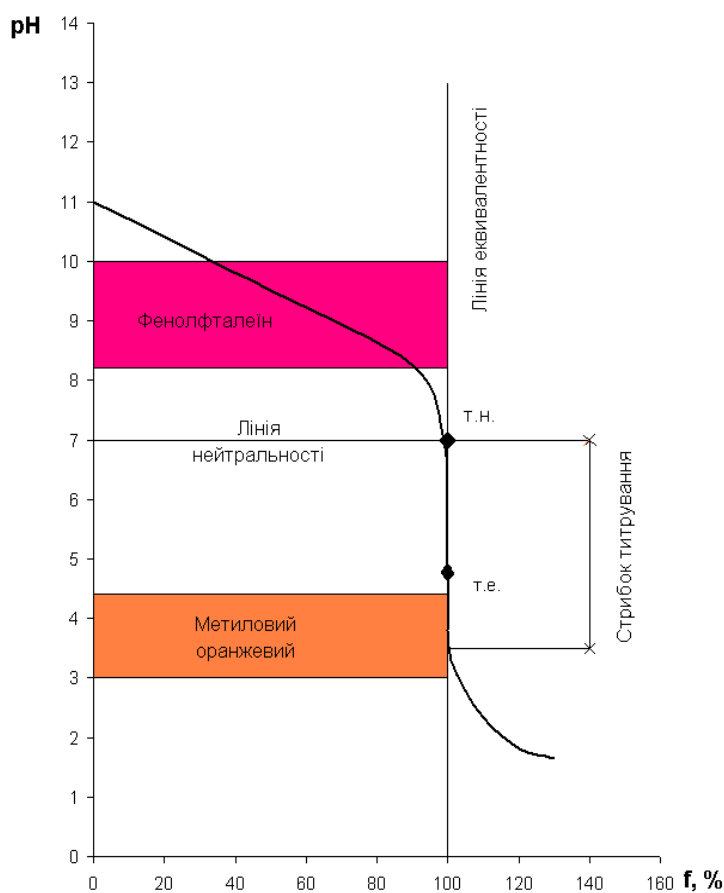


Рис. 6. Крива титрування 0,1 М розчину солі КА 0,1 М розчином хлоридної кислоти

Крива титрування розчину солі подібна кривій титрування розчину слабкої основи розчином кислоти (див. [Додаток А8](#)). Якщо провести розрахунок та побудувати криву титрування слабкої основи із значенням $pK=14-9=5$ розчином сильної кислоти, то криві титрування повністю співпадають.

Додаток А11. Умови деяких комплексонометричних визначень

Іон	Умови проведення експерименту	Індикаторна суміш	Зміна забарвлення
Bi^{3+}	Розчин NH_3 конц. до появи помутніння, потім HNO_3 до зникнення помутніння, $t^\circ = 70^\circ \text{C}$	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99 ч. KNO_3)	Блідорожево-фіолетове / жовте
Ca^{2+}	Розчин NaOH конц.	Кальконкарбонова кислота (1 ч. + 99 ч. NaCl)	Фіолетове / синє
Mg^{2+}	Амоніачний буферний розчин pH 10,0, $t = 40^\circ \text{C}$	Протравний чорний (еріхром чорний) (1 ч. + 99 ч. NaCl)	Фіолетове / синє
Pb^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) pH ~7,8÷8,2	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99 ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте
Zn^{2+}	Гексаметилентетрамін (лужне середовище) pH ~7,8÷8,2	Ксиленоловий оранжевий (1 ч. + 99 ч. KNO_3)	Фіолетово-рожеве / жовте

Додаток Б.
ДОВІДКОВІ ДАНІ

Додаток Б1. Густина водних розчинів кислот та основ

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Нітратна кислота			
1,000	0,3296	0,0523	3,295
1,005	1,255	0,2001	12,61
1,010	2,164	0,3468	21,85
1,015	3,073	0,4950	31,19
1,020	3,982	0,6445	40,61
1,025	4,883	0,7943	50,05
1,030	5,784	0,9454	59,57
1,035	6,661	1,094	68,93
1,040	7,530	1,243	78,32
1,045	8,398	1,393	87,77
1,050	9,259	1,543	97,22
1,055	10,12	1,694	106,7
1,060	10,97	1,845	116,3
1,065	11,81	1,997	125,8
1,070	12,65	2,148	135,3
1,080	14,31	2,453	154,6
1,085	15,13	2,605	164,1
1,090	15,95	2,759	173,8
1,095	16,76	2,913	183,5
1,100	17,58	3,068	193,3
1,105	18,39	3,224	203,1
1,110	19,19	3,381	213,0
1,115	20,00	3,539	223,0
1,120	20,79	3,696	232,9
1,125	21,59	3,854	242,8
1,130	22,38	4,012	252,8
1,135	23,16	4,171	262,8
1,140	23,94	4,330	272,8
1,145	24,71	4,489	282,9
1,150	25,48	4,649	292,9
1,155	26,24	4,810	303,1
1,160	27,00	4,970	313,2
1,165	27,76	5,132	323,4
1,170	28,51	5,293	333,5
1,175	29,25	5,455	343,7
1,180	30,00	5,618	354,0
1,185	30,74	5,780	364,2
1,190	31,47	5,943	374,5

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Нітратна кислота (продовження)			
1,195	32,21	6,110	385,0
1,200	32,94	6,273	395,3
1,205	33,68	6,440	405,8
1,210	34,41	6,607	416,3
1,215	35,16	6,778	427,1
1,220	35,93	6,956	438,3
1,225	36,70	7,135	449,6
1,230	37,48	7,315	460,9
1,235	38,25	7,497	472,4
1,240	39,02	7,679	483,8
1,245	39,80	7,861	495,5
1,250	40,58	8,049	507,2
1,255	41,36	8,237	519,0
1,260	42,14	8,426	530,9
1,265	42,92	8,616	542,9
1,270	43,70	8,808	555,0
1,275	44,48	9,001	567,2
1,285	46,06	9,394	591,9
1,290	46,85	9,590	604,3
1,295	47,63	9,789	616,8
1,300	48,42	9,990	629,5
1,305	49,21	10,19	642,1
1,310	50,00	10,39	654,7
Сульфатна кислота			
1,000	0,261	0,0266	2,608
1,005	0,986	0,1010	9,906
1,010	1,731	0,1783	17,49
1,015	2,485	0,2595	25,45
1,020	3,242	0,3372	33,07
1,025	4,000	0,4180	41,99
1,030	4,746	0,4983	48,87
1,035	5,493	0,5796	56,85
1,040	6,237	0,6613	64,86
1,045	6,956	0,7411	72,69
1,050	7,704	0,8250	80,92
1,055	8,415	0,9054	88,80
1,060	9,129	0,9856	96,67
1,065	9,843	1,066	104,6
1,070	10,56	1,152	113,0
1,075	11,26	1,235	121,1
1,080	11,96	1,317	129,2
1,085	12,66	1,401	137,4
1,090	13,36	1,484	145,6

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Сульфатна кислота(продовження)			
1,095	14,04	1,567	153,7
1,100	14,73	1,652	162,0
1,105	15,41	1,735	170,2
1,110	16,08	1,820	178,5
1,115	16,76	1,905	186,8
1,120	17,43	1,990	195,2
1,125	18,09	2,075	203,5
1,130	18,76	2,161	211,9
1,135	19,42	2,247	220,4
1,140	20,08	2,334	228,9
1,145	20,73	2,420	237,4
1,150	21,38	2,507	245,9
1,155	22,03	2,594	254,4
1,160	22,67	2,681	263,0
1,165	23,31	2,768	271,6
1,170	23,95	2,857	280,2
1,175	24,58	2,945	288,8
1,180	25,21	3,033	297,5
1,185	25,84	3,122	306,2
1,190	26,47	3,211	314,9
1,195	27,10	3,302	323,9
1,200	27,72	3,391	332,6
1,205	28,33	3,481	341,4
1,210	28,95	3,572	350,3
1,215	29,57	3,663	359,3
1,220	30,18	3,754	368,2
1,225	30,79	3,846	377,2
1,230	31,40	3,938	386,2
1,235	32,01	4,031	395,4
1,240	32,61	4,123	404,4
1,245	33,22	4,216	413,5
1,250	33,82	4,310	422,7
1,255	34,42	4,404	431,9
1,260	35,01	4,498	441,2
1,265	35,60	4,592	450,4
1,270	36,19	4,686	459,6
1,275	36,78	4,781	468,9
1,280	37,36	4,876	478,2
1,285	37,95	4,972	487,6
1,290	38,53	5,068	497,1
1,295	39,10	5,163	506,4
1,300	39,68	5,259	515,8
1,305	40,25	5,356	525,3

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Сульфатна кислота(продовження)			
1,310	40,82	5,452	534,7
1,315	41,39	5,549	544,2
1,320	41,95	5,646	553,8
1,325	42,51	5,743	563,3
1,330	43,07	5,840	572,8
1,335	43,62	5,938	582,4
1,340	44,17	6,035	591,9
1,345	44,72	6,132	601,4
1,350	45,26	6,229	610,9
1,355	45,80	6,327	620,6
1,360	46,33	6,424	630,1
1,365	46,86	6,522	639,7
1,370	47,39	6,620	649,3
1,375	47,92	6,718	658,9
1,380	48,45	6,817	668,6
1,385	48,97	6,915	678,2
1,390	49,48	7,012	687,7
1,395	49,99	7,110	697,3
1,400	50,50	7,208	707,0
Хлоридна кислота			
1,000	0,360	0,099	3,60
1,005	1,360	0,375	13,65
1,010	2,364	0,655	23,87
1,015	3,374	0,939	34,24
1,020	4,388	1,227	44,74
1,025	5,408	1,520	55,42
1,030	6,433	1,817	66,25
1,035	7,464	2,118	77,22
1,040	8,490	2,421	88,27
1,045	9,510	2,725	99,35
1,050	10,52	3,029	110,4
1,055	11,52	3,333	121,5
1,060	12,51	3,638	132,6
1,065	13,50	3,944	143,8
1,070	14,49	4,253	155,1
1,075	15,48	4,565	166,4
1,080	16,47	4,878	177,8
1,085	17,45	5,192	189,3
1,090	18,43	5,509	200,9
1,095	19,41	5,829	212,5
1,100	20,39	6,150	224,2
1,105	21,36	6,472	236,0
1,110	22,33	6,796	247,8

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Хлоридна кислота(продовження)			
1,115	23,29	7,122	259,7
1,120	24,25	7,449	271,6
1,125	25,22	7,782	283,7
1,130	26,20	8,118	296,0
1,135	27,18	8,459	308,4
1,140	28,18	8,809	321,2
1,145	29,17	9,159	333,9
1,150	30,14	9,505	346,6
1,155	31,14	9,863	359,6
1,160	32,14	10,22	372,8
1,165	33,16	10,59	386,3
1,170	34,18	10,97	399,9
1,175	35,20	11,34	413,6
1,180	36,23	11,73	427,7
1,185	37,27	12,11	441,6
1,190	38,32	12,50	455,8
1,195	39,37	12,90	470,5
1,198	40,00	13,14	479,1
Калій гідроксид			
1,000	0,197	0,035	1,964
1,005	0,743	0,133	7,463
1,010	1,295	0,233	13,07
1,015	1,84	0,333	18,68
1,020	2,38	0,433	24,30
1,025	2,93	0,536	30,07
1,030	3,48	0,639	35,85
1,035	4,03	0,744	41,75
1,040	4,58	0,848	47,58
1,045	5,12	0,954	53,53
1,050	5,66	1,06	59,48
1,060	6,74	1,27	71,26
1,070	7,82	1,49	83,60
1,080	8,89	1,71	95,95
1,090	9,96	1,94	108,9
1,100	11,03	2,16	121,2
1,110	12,08	2,39	134,1
1,120	13,14	2,62	147,0
1,130	14,19	2,86	160,5
1,140	15,22	3,09	173,4
1,150	16,26	3,33	186,8
1,160	17,29	3,58	200,9
1,170	18,32	3,82	214,3
1,180	19,35	4,07	228,4

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Калій гідроксид (продовження)			
1,190	20,37	4,32	242,4
1,200	21,38	4,57	256,4
1,210	22,38	4,83	271,0
1,220	23,38	5,08	285,0
1,230	24,37	5,34	299,6
1,240	25,36	5,60	314,2
1,250	26,34	5,87	329,4
1,260	27,32	6,13	344,0
1,270	28,89	6,40	359,1
1,280	29,25	6,67	374,3
1,290	30,21	6,95	390,0
1,300	31,15	7,22	405,1
1,310	32,09	7,49	420,3
1,320	33,03	7,77	436,0
1,330	33,97	8,05	451,7
1,340	34,90	8,33	467,7
1,350	35,82	8,62	483,7
1,360	36,73	8,90	499,4
1,370	37,65	9,19	515,7
1,380	38,56	9,48	531,9
1,390	39,46	9,78	548,8
1,400	40,37	10,07	565,0
1,410	41,26	10,37	581,9
1,420	42,15	10,67	598,7
1,430	43,04	10,97	615,5
1,440	43,92	11,28	632,9
1,450	44,79	11,58	649,7
1,460	45,66	11,88	666,6
1,470	46,53	12,19	684,0
1,480	47,39	12,50	701,4
1,490	48,25	12,82	719,3
1,500	49,10	13,13	736,7
1,510	49,95	13,45	754,7
1,520	50,80	13,76	772,1
Натрій гідроксид			
1,000	0,159	0,0398	1,592
1,005	0,602	0,151	6,040
1,010	1,04	0,264	10,56
1,020	1,94	0,494	19,76
1,030	2,84	0,731	29,24
1,040	3,74	0,971	38,84
1,050	4,65	1,222	48,88
1,060	5,56	1,474	58,96

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Натрій гідроксид (продовження)			
1,070	6,47	1,731	69,24
1,080	7,38	1,992	79,68
1,090	8,28	2,257	90,28
1,100	9,19	2,527	101,1
1,110	10,10	2,802	112,1
1,120	11,01	3,082	123,3
1,130	11,92	3,367	134,7
1,140	12,83	3,655	146,2
1,150	13,73	3,947	157,9
1,160	14,64	4,244	169,8
1,170	15,54	4,545	181,8
1,180	16,44	4,850	194,0
1,190	17,34	5,160	206,4
1,200	18,25	5,476	219,0
1,210	19,16	5,796	231,8
1,220	20,07	6,122	244,9
1,230	20,98	6,451	258,0
1,240	21,90	6,788	271,5
1,250	22,82	7,129	285,2
1,260	23,73	7,475	299,0
1,270	24,64	7,824	313,0
1,280	25,56	8,178	327,1
1,290	26,48	8,539	341,6
1,300	27,41	8,906	356,2
1,310	28,33	9,278	371,1
1,320	29,26	9,656	386,2
1,330	30,20	10,04	401,6
1,340	31,14	10,43	417,2
1,350	32,10	10,83	433,2
1,360	33,06	11,24	449,6
1,370	34,03	11,65	466,0
1,380	35,01	12,08	483,2
1,390	36,00	12,51	500,4
1,400	36,99	12,95	518,0
1,410	37,99	13,39	535,6
1,420	38,99	13,84	553,6
1,430	40,00	14,30	572,0
1,440	41,03	14,77	590,8
1,450	42,07	15,25	610,0
1,460	43,12	15,74	629,6
1,470	44,17	16,23	649,2
1,480	45,22	16,73	669,2
1,490	46,27	17,23	689,2
1,500	47,33	17,75	710,0
1,510	48,38	18,26	730,4

ρ, г/мл	Концентрація		
	%	моль/л	г/л
Амоніак			
0,998	0,0465	0,0273	0,46
0,996	0,512	0,299	5,1
0,994	0,977	0,570	9,7
0,992	1,43	0,834	14,2
0,990	1,89	1,10	18,7
0,988	2,35	1,36	23,3
0,986	2,82	1,63	27,8
0,984	3,30	1,91	32,5
0,982	3,78	2,18	37,1
0,980	4,27	2,46	41,8
0,978	4,76	2,73	46,4
0,976	5,25	3,01	51,2
0,974	5,79	3,29	55,9
0,972	6,25	3,57	60,7
0,970	6,75	3,84	65,3
0,968	7,26	4,12	70,0
0,966	7,77	4,41	75,1
0,964	8,29	4,69	79,9
0,962	8,82	4,98	84,7
0,960	9,34	5,27	89,6
0,958	9,87	5,55	94,4
0,956	10,40	5,84	99,3
0,954	10,95	6,13	104,2
0,952	11,49	6,42	109,1
0,950	12,03	6,71	114,1
0,948	12,58	7,00	119,0
0,946	13,14	7,29	124,0
0,944	13,71	7,60	129,2
0,942	14,29	7,91	134,5
0,940	14,88	8,21	139,6
0,938	15,47	8,52	144,8
0,936	16,06	8,83	150,1
0,934	16,55	9,13	155,2

Додаток Б2. Константи дисоціації важливіших кислот

Назва	Формула	K_a	pK_a
Адипинова	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
Азотиста (нітритна)	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азіводнева	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотноватиста	$H_2N_2O_2$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,9 \cdot 10^{-12}$	11,54
Акрилова	$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
α -Амінопропіонова (α -Аланін)	$CH_3CH(NH_2)COOH$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
β -Амінопропіонова (β -Аланін)	$NH_2(CH_2)_2COOH$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Амінооцтова (Гліцин)	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Аскорбинова	$H_2C_6H_6O_6$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
		$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Арсенатна	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Арсенітна	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Бензойна	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борна (ортоборатна)	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Борна(тетраборатна)	$H_2B_4O_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		$2,0 \cdot 10^{-8}$	7,70
Бромноватиста (гипоброматна)	$HBrO$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Бурштинова	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
		$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63
Валеріанова (норм.)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Валеріанова (ізо-)	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Ванадатна (орто-)	H_3VO_4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
		$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,5
		$4,0 \cdot 10^{-15}$	14,4
Винна	$H_2C_4H_4O_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		$4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
ВольфраMATна	H_2WO_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Гексаціаноферратна	$H_4Fe(CN)_6$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$6,0 \cdot 10^{-5}$	4,22
Галлова	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Германієва	H_4GeO_4	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Гидрогенсульфітна (дитіониста)	$H_2S_2O_4$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,30
		$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,50
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$ (1,4)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Гликолева	$CH_2(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,88
Глицеринова	$CH_2(OH)CH(OH)COOH$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глутамінова	$H_2C_5O_4H_7N$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	4,33
		$8,7 \cdot 10^{-11}$	10,06
Глутарова	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,34
		$5,4 \cdot 10^{-6}$	5,27

Назва	Формула	K_a	pK_a
Глюконова	$CH_2OH(CHON)_4COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Димолібдатна	$H_2Mo_2O_7$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	5,02
Дихроматна	K_1 $H_2Cr_2O_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Дитіонова	K_1 K_2 $H_2S_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-1}$ $4,0 \cdot 10^{-4}$	0,2 3,4
Дихлороцтова	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Етилендіамінтетра-оцтова	K_1 K_2 K_3 K_4 $H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-7}$ $5,5 \cdot 10^{-11}$	2,00 2,67 6,16 10,26
Іодна (періодатна)	K_1 K_2 K_3 $HIO_4; H_5IO_6$	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$	1,61 8,33 15,0
Іодновата (іодатна)	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Іодноватиста (гіпоіодитна)	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Карбонатна	K_1 K_2 $CO_2 + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Корична (транс-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	4,43
Корична (цис-)	$C_6H_5CH=CHCOOH$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,88
м-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,3)	$8,1 \cdot 10^{-11}$	10,09
о-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,2)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	10,20
п-Крезол	$CH_3C_6H_4OH$ (1,4)	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Лимонна	K_1 K_2 K_3 $H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,66 6,40
Малеїнова	K_1 K_2 $HOOCCH=CHCOOH$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $6,0 \cdot 10^{-7}$	1,92 6,22
Малонова	K_1 K_2 $HOOCCH_2COOH$	$4,2 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-6}$	1,38 5,68
Манганатна	K_1 K_2 H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$	~ 1 10,15
Масляна (норм.)	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Масляна (ізо-)	$(CH_3)_2CHCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Миндальна	$C_6H_5CH(OH)COOH$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37
Молибдатна	K_1 K_2 H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-4}$	2,54 3,86
Молочна	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Мурашина (форміатна)	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
о-Нітробензойна	$NO_2C_6H_4COOH$ (1,2)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,17
м-Нітробензойна	$NO_2C_6H_4COOH$ (1,3)	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,49
п-Нітробензойна	$NO_2C_6H_4COOH$ (1,4)	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Оксалатна	K_1 K_2 $H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
8-Оксихінолін	C_9H_7ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Оцтова (етанова)	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Пероксид водню	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Пикринова	$HOC_6H_2(NO_2)_3$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пірокатехін	K_1 K_2 $C_6H_4(OH)_2$ (1,2)	$3,6 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-13}$	9,45 12,80

Назва	Формула	K_a	pK_a
Пропіонова	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$ (1,3)	$5,0 \cdot 10^{-10}$ $8,7 \cdot 10^{-12}$	9,30 11,06
Саліцилова	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Себацінова	$HOOC(CH_2)_8COOH$	$4,0 \cdot 10^{-5}$ $6,0 \cdot 10^{-6}$	4,40 5,22
Селенітна	H_2SeO_3	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-9}$	2,75 8,50
Селенідна	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,00
Селенатна	H_2SeO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Силікатна (орто)	H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$	9,9 11,8 13,7
Сульфатна	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сульфітна	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сульфідна	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Синильна (ціанатна)	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сульфамінова	H_2NSO_3H	$1,01 \cdot 10^{-1}$	0,99
Сульфанілова	$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Сульфосаліцилова	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	$3,1 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-12}$	2,51 11,70
Стибатна	$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Теллурична	H_2TeO_3	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-8}$	2,57 7,74
Теллуководнева	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-13}$	2,64 12,06
Теллуратна	H_6TeO_6	$2,45 \cdot 10^{-8}$ $1,1 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-15}$	7,61 10,95 15
Тіосульфатна	$H_2S_2O_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	0,60 1,72
Трихлороцтова	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфітна	H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$	1,80 6,79
Фосфатна (орто-)	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30
Фосфатна (пиро-)	$H_4P_2O_7$	$1,2 \cdot 10^{-1}$ $7,9 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-10}$	0,91 2,10 6,70 9,32
Фосфорновата	$H_4P_2O_6$	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $1,6 \cdot 10^{-3}$ $5,4 \cdot 10^{-8}$ $9,3 \cdot 10^{-11}$	2,20 2,81 7,27 10,03
Фосфорноватиста	H_3PO_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
о-Фталева	$C_6H_4(COOH)_2$ (1,2)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,93

Назва		Формула	K_a	pK_a
	K_2		$3,9 \cdot 10^{-6}$	5,41
м-Фталева	K_1 K_2	$C_6H_4(COOH)_2(1,3)$	$2,0 \cdot 10^{-4}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$	3,70 4,60
п-Фталева	K_1 K_2	$C_6H_4(COOH)_2(1,4)$	$2,9 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-5}$	3,54 4,46
Фтороводнева (фторидна, флуоридна)		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторофосфатна	K_1 K_2	$H_2[PO_3F]$	$2,8 \cdot 10^{-1}$ $1,6 \cdot 10^{-5}$	0,55 4,80
Фумарова	K_1 K_2	$HOOCCH=CHCOOH$	$9,3 \cdot 10^{-4}$ $4,2 \cdot 10^{-5}$	3,03 4,38
Хлориста (хлоритна)		$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорноватиста (Гипохлоритна)		$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлороцтова		$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Хроматна	K_1 K_2	H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$	0,98 6,50
Хромотропова	K_1 K_2	$C_{10}H_6(OH)_2(SO_3H)_2$	$4,4 \cdot 10^{-6}$ $2,5 \cdot 10^{-16}$	5,36 15,60
Цианова		$HOCN$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,57
Яблучна	K_1 K_2	$H_2C_4H_4O_5$	$3,5 \cdot 10^{-4}$ $8,9 \cdot 10^{-6}$	3,46 5,05

Додаток Б3. Константи дисоціації важливіших основ

Назва	Формула	K_b	pK_b
Амоніак розчин	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анілін	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензидин	$K_1 \quad H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
	$K_2 \quad H_2NC_6H_4C_6H_4NH_3^+ + H_2O$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Гідразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксиламін	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанідін	$(H_2N)_2CNH + H_2O$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диметиламін	$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламін	$(C_6H_5)_2NH + H_2O$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диетиламін	$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Літій гідроксид	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламін	$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Сечовина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
1-Нафтиламін	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	10,08
2-Нафтиламін	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,89
8-Оксихінолін	$C_9H_7ON + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Піридин	$C_6H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Плюмбум гідроксид	$K_1 \quad Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K_2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Семикарбазид	$H_2NCONHNH_2 + H_2O$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	10,57
Тіосечовина	$CS(NH_2)_2 + H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламін	$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уротропин (гексаметилентетрамін)	$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Фенилгідразин	$C_6H_5NHNH_2 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
Хинолін	$C_9H_7N + H_2O$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	9,13
Етаноламін	$H_2NCH_2CH_2OH + H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Етиламін	$CH_3CH_2NH_2 + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Етилендіамін	$K_1 \quad H_2NCH_2-CH_2NH_2 + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
	K_2	$9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

Додаток Б4. Константи дисоціації деяких малорозчинних основ

Назва	Формула	K_b	pK_b
Алюміній гідроксид	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аргентум (I) гідроксид	$AgOH$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Барій гідроксид	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Ванадій (III) гідроксид	$Va(OH)_3$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	11,08
Кадмій гідроксид	$Cd(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Кальцій гідроксид	$Ca(OH)_2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
Кобальт (II) гідроксид	$Co(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-5}$	4,4
Купрум (II) гідроксид	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Лантан (III) гідроксид	$La(OH)_3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Літій гідроксид	$LiOH$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магній гідроксид	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Манган (II) гідроксид	$Mn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меркурій (II) гідроксид	$Hg(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	11,40
		$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
Никол (II) гідроксид	$Ni(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
Плутоній (IV) гідроксид	$Pu(OH)_4$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	12,49
Плюмбум гідроксид	$Pb(OH)_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Скандій (III) гідроксид	$Sc(OH)_3$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	9,12
Стронцій гідроксид	$Sr(OH)_2$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
Талій (I) гідроксид	$TlOH$	$> 10^{-1}$	< 1
Торій (IV) гідроксид	$Th(OH)_4$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,70
Ферум (II) гідроксид	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Ферум (III) гідроксид	$Fe(OH)_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Хром (III) гідроксид	$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинк гідроксид	$Zn(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-5}$	4,4

Додаток Б5. Константи стійкості комплексів деяких біометалів

Комплексний іон	Загальна константа стійкості β	Комплексний іон	Загальна константа стійкості β
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$1,17 \cdot 10^5$	$[Fe(NH_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^3$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3,2 \cdot 10^{32}$	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	$1,58 \cdot 10^{14}$
$[Co(SCN)_3]^-$	63,1	$[Fe(En)_2]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^7$
$[Co(EDTA)]^{2-}$	$2,04 \cdot 10^{16}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{24}$
$[Co(En)_2]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$[Fe(SCN)_4]^-$	$7,1 \cdot 10^3$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{24}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{31}$
$[Cu(SCN)_4]^{2-}$	$3,31 \cdot 10^6$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^8$
$[Cu(EDTA)]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{18}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{16}$
$[Cu(En)_2]^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
$[Mn(EDTA)]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^4$	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	$1,82 \cdot 10^{16}$
$[Mn(En)_2]^{2+}$	$6,17 \cdot 10^4$	$[Zn(En)_2]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^{11}$

Додаток Б6. Термодинамічні константи розчинності

Формула речовини	K_s°	Формула речовини	K_s°
Ag_3AsO_3	$1 \cdot 10^{-17}$	Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-22}$
AgBO_2	$4 \cdot 10^{-3}$	Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	AgSeCN	$4,0 \cdot 10^{-16}$
AgBrO_3	$5,5 \cdot 10^{-5}$	Ag_2SeO_3	$9,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	Ag_2SeO_4	$5,6 \cdot 10^{-8}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	AgVO_3	$5 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Ag_2WO_4	$5,5 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	AlAsO_4	$1,6 \cdot 10^{-16}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Al(OH)_3	$3,2 \cdot 10^{-34}$
AgClO_2	$2 \cdot 10^{-4}$	AlPO_4	$5,75 \cdot 10^{-19}$
AgClO_3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,8 \cdot 10^{-51}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ba(BrO}_3)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_3\text{Fe(CN)}_6$	$1 \cdot 10^{-22}$	BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ag}_4\text{Fe(CN)}_6$	$8,5 \cdot 10^{-45}$	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Ag_2HVO_4	$2 \cdot 10^{-14}$	BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{Ba}_2\text{Fe(CN)}_6$	$3 \cdot 10^{-8}$
AgIO_3	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ba(IO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
AgMnO_4	$1,6 \cdot 10^{-3}$	BaMnO_4	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag_2MoO_4	$2,8 \cdot 10^{-9}$	BaMoO_4	$4 \cdot 10^{-8}$
AgN_3	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
AgNO_2	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$3 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ag}_2\text{O (Ag}^+, \text{OH}^-)$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	BaSO_3	$8 \cdot 10^{-7}$
AgOCN	$2,3 \cdot 10^{-7}$	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	BaS_2O_3	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgReO_4	$7,95 \cdot 10^{-5}$	BaSeO_4	$5 \cdot 10^{-8}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	BeCO_3	$1 \cdot 10^{-3}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	BeMoO_4	$3,2 \cdot 10^{-12}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	Be(OH)_2	$4,9 \cdot 10^{-22}$
AgSO_3NH_2	$1 \cdot 10^{-1}$	BiAsO_4	$2,8 \cdot 10^{-10}$
BiI_3	$8,1 \cdot 10^{-19}$	Ce(OH)_3	$1,5 \cdot 10^{-20}$
Bi(OH)_3	$3,2 \cdot 10^{-32}$	CoCO_3	$1,05 \cdot 10^{-10}$
BiPO_4	$1,3 \cdot 10^{-23}$	CoC_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	$\text{Co}_2\text{Fe(CN)}_6$	$4,8 \cdot 10^{-38}$
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6,8 \cdot 10^{-19}$	$\text{Co(IO}_3)_2$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtrat)	$7,7 \cdot 10^{-7}$	Co(OH)_2	$2,0 \cdot 10^{-16}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Co(OH)_3	$4 \cdot 10^{-45}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$\text{CoS } \alpha$	$4,0 \cdot 10^{-21}$
CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{CoS } \beta$	$2,0 \cdot 10^{-25}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	CoSeO_3	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca(NH}_4)_2\text{Fe(CN)}_6$	$4 \cdot 10^{-8}$	CrAsO_4	$7,8 \cdot 10^{-21}$
$\text{Ca(IO}_3)_2$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Cr(OH)_2	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Ca(OH)_2	$6,5 \cdot 10^{-6}$	Cr(OH)_3	$6,3 \cdot 10^{-31}$

Формула речовини	K_s°	Формула речовини	K_s°
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	CrPO_4	$2,4 \cdot 10^{-23}$
$\text{CaPO}_3\text{F} (\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_3\text{F}^{2-})$	$4 \cdot 10^{-3}$	CsClO_4	$4 \cdot 10^{-3}$
CaSO_3	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,6 \cdot 10^{-36}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$
CaSeO_3	$4,7 \cdot 10^{-6}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
CaSiF_6	$8,1 \cdot 10^{-4}$	CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaWO_4	$9,0 \cdot 10^{-9}$	CuC_2O_4	$3 \cdot 10^{-9}$
$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,2 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cd}(\text{CN})_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
CdC_2O_4	$1,5 \cdot 10^{-8}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4,2 \cdot 10^{-18}$	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$	CuN_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	$\text{Cu}_2\text{O} (2\text{Cu}^+, \text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-14}$
CdSeO_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$
$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$	$5 \cdot 10^{-17}$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$8,3 \cdot 10^{-16}$	CuSe	$1 \cdot 10^{-49}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	CuSeO_3	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	FeAsO_4	$5,8 \cdot 10^{-21}$
CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$	FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$
FeC_2O_4	$2 \cdot 10^{-7}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$3,0 \cdot 10^{-41}$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-36}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	MnSeO_3	$5,4 \cdot 10^{-8}$
FePO_4	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	$(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	$3 \cdot 10^{-5}$
$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,2 \cdot 10^{-37}$	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	$9 \cdot 10^{-6}$
In_2S_3	$5,75 \cdot 10^{-74}$	Na_3AlF_6	$4,1 \cdot 10^{-10}$
K_3AlF_6	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{NaSb}(\text{OH})_6$	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$	$2,25 \cdot 10^{-8}$	Na_2SiF_6	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$	$3,1 \cdot 10^{-26}$
K_2PdCl_6	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3 \cdot 10^{-23}$
K_2PtCl_6	$1,1 \cdot 10^{-5}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
La_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-13}$	NiC_2O_4	$4 \cdot 10^{-10}$
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-20}$	$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$1,7 \cdot 10^{-13}$
MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
$\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$	$3 \cdot 10^{-3}$	NiSeO_3	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{MgK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$5 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4 \cdot 10^{-8}$	PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$
MgNH_4PO_4	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	$4,1 \cdot 10^{-36}$

Формула речовини	K_s°	Формула речовини	K_s°
$Mg_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$	$PbCO_3$	$7,5 \cdot 10^{-14}$
$MgSO_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	PbC_2O_4	$4,8 \cdot 10^{-10}$
$MgSeO_3$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$Mn_3(AsO_4)_2$	$1,9 \cdot 10^{-29}$	$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
MnC_2O_4	$5 \cdot 10^{-6}$	$Pb_2Fe(CN)_6$	$9,55 \cdot 10^{-19}$
$Mn_2Fe(CN)_6$	$7,9 \cdot 10^{-13}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$MnNH_4PO_4$	$1 \cdot 10^{-12}$	$Pb(IO_3)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
$PbMoO_4$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$Pb(N_3)_2$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	SrF_2	$2,5 \cdot 10^{-9}$
$Pb(OH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$Sr(IO_3)_2$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$	$SrMoO_4$	$2 \cdot 10^{-7}$
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
$Pb(SCN)_2$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$SrSO_3$	$4 \cdot 10^{-8}$
PbS_2O_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$PbSe$	$1 \cdot 10^{-38}$	$SrSeO_3$	$4,4 \cdot 10^{-6}$
$PbSeO_3$	$3 \cdot 10^{-12}$	$Y(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-25}$
$PbSeO_4$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$Zn_3(AsO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-28}$
$PbWO_4$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$Zn(CN)_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$
$Pb(OH)_4$	$3,0 \cdot 10^{-66}$	$ZnCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$
$Sc(OH)_3$	$5,0 \cdot 10^{-37}$	ZnC_2O_4	$2,75 \cdot 10^{-8}$
SnI_2	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$Zn_2Fe(CN)_6$	$2,1 \cdot 10^{-16}$
$Sn(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$Zn(IO_3)_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$Sn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-57}$	$Zn(OH)_2$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$Sr_3(AsO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$ZnSe$	$1 \cdot 10^{-31}$
SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$ZnSeO_3$	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Додаток Б7. Стандартні електродні потенціали (φ°) при 25°C

Елемент	Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag} \downarrow$	+0,7994
	$\text{AgBr} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Br}^-$	+0,071
	$\text{AgCl} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$	+0,222
	$\text{AgI} \downarrow + e = \text{Ag} \downarrow + \text{I}^-$	-0,152
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{Br}_2 \downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,50
C	$\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	-0,20
	$2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca} \downarrow$	-2,79
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd} \downarrow$	-0,403
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,77
Cl	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,359
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	+0,77
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
	$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{ClO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,95
	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co} \downarrow$	-0,29
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
Cr	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr} \downarrow$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$	+0,345
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu} \downarrow$	+0,531

Елемент	Напівреакція	$\varphi^0, \text{В}$
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,159
F	$\text{F}_2 \uparrow + 2e = 2\text{F}^-$	+2,77
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe} \downarrow$	-0,058
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe} \downarrow$	-0,473
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,364
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga} \downarrow$	-0,56
H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$	0,0000
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,828
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	+0,88
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,907
	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg} \downarrow$	+0,850
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = \text{Hg} \downarrow$	+0,792
I	$\text{I}_2 \downarrow + 2e = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,621
	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,545
	$2\text{IBr} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$\text{ICN} \uparrow + 2e = \text{I}^- + \text{CN}^-$	+0,30
	$2\text{ICN} \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{HCN}$	+0,63
	$2\text{ICl} \uparrow + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,14
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 \downarrow + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\approx +1,6$
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	$\approx +0,7$
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8e = \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$\approx +1,24$
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{I}^- + 9\text{OH}^-$	$\approx +0,37$
In	$\text{In}^{3+} + 3e = \text{In} \downarrow$	-0,34
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir} \downarrow$	$\approx +1,15$
K	$\text{K}^+ + e = \text{K} \downarrow$	-2,923
La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La} \downarrow$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li} \downarrow$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg} \downarrow$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn} \downarrow$	-1,17
	$\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{OH}^-$	+0,1
	$\text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23

Елемент	Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
Mn	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,58
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo} \downarrow$	-0,2
	$\text{MoO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_2^{2+} + e = \text{MoO}_2^+$	+0,48
	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Mo} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Mo} \downarrow + 8\text{OH}^-$	-1,05
N	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8e = 3\text{NH}_4^+$	+0,69
	$3\text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HN}_3$	-3,1
	$3\text{N}_2 \uparrow + 2e = 2\text{N}_3^-$	-3,4
	$\text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2e = 2(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+)$	-1,87
	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 \uparrow + 5\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}^+$	-0,23
	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,74
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 2e = 2\text{NH}_4^+$	+1,27
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,1
	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+ + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e = 2(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+)$	+0,50
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,83
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO} \uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\text{O} \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,15
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O} \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 2e = 2\text{NO}_2^-$	+0,88
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 8\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{N}_2 \uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01

Елемент	Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO}\uparrow + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,73
	$2\text{NO}_3^- + 17\text{H}^+ + 14e = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,84
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}\downarrow$	-2,713
Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}\downarrow$	-1,1
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}\downarrow$	-0,228
O	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	+0,88
	$\text{O}_3\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+0,02
Os	$\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os}\downarrow$	+0,85
	$\text{OsO}_4\downarrow + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,85
P	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3\uparrow$	+0,06
	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3\uparrow + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e = \text{P}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,05
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_3\text{PO}_3$	+0,38
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
	$2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,94
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}\downarrow$	-0,126
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	+1,66
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}\downarrow$	+0,77
	$\text{PbO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,28
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}\downarrow$	+0,915
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}\downarrow$	+1,2
S	$\text{S}\downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,476
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,171
	$(\text{SCN})_2\uparrow + 2e = 2\text{SCN}^-$	+0,77

Елемент	Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
S	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,5
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08
S	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29
	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-0,75
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Sb	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Sb}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}\downarrow$	-2,08
Se	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Si}\downarrow + 6\text{OH}^-$	-1,7
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}\downarrow$	-0,140
	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}\downarrow$	+0,01
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}\downarrow$	-2,89
Te	$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,4
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}\downarrow$	-1,90
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}\downarrow$	-1,63
	$\text{TiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ti}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e = \text{Ti}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}\downarrow$	-0,357
	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$	+1,25
U	$\text{U}^{3+} + 3e = \text{U}\downarrow$	-1,80
	$\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$	-0,61
	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}\downarrow$	-1,18
	$\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{VO}^{2+} + e = \text{VO}^+$	-0,044
	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,000
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e = \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,668
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 3e = \text{V}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,360
	$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e = \text{V}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2e = \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26
	$\text{H}_2\text{VO}_4 + 4\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,31
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{W}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,05
W		
Y	$\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y}\downarrow$	-2,37

Елемент	Напівреакція	$\varphi^\circ, \text{В}$
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn} \downarrow$	-0,764
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} \downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,245
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Zr	$\text{ZrO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Zr} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,43

Додаток Б8. Основні кислотно-основні індикатори

Індикатор	Кисла форма	Основна форма	Інтервал pH
Пікринова кислота	не забарвлена	жовта	0,1-0,8
<i>n</i> -Метилловий червоний	червона	жовта	1,0-3,0
2,6-Динітрофенол	не забарвлена	жовта	2,0-4,0
Бромфеноловий синій	жовта	синя	3,0-4,6
Конго червоне	синя	червона	3,0-5,0
Метилловий оранжевий	червона	жовта	3,1-4,4
Етиловий оранжевий	червона	жовта	3,4-4,5
Алізаринний червоний S	жовта	пурпурна	3,7-5,0
Бромкрезоловий зелений	жовта	блакитна	3,8-5,4
Метилловий червоний	червона	жовта	4,2-6,2
Пропіловий червоний	червона	жовта	4,6-6,6
Метилловий пурпурний	пурпурна	зелена	4,8-5,4
Хлорфеноловий червоний	жовта	червона	4,8-6,4
<i>n</i> -Нітрофенол	не забарвлена	жовта	5,0-7,0
Бромкрезоловий пурпурний	жовта	пурпурна	5,2-6,8
Бромтімолловий синій	жовта	синя	6,0-7,6
Діамантовий жовтий	жовта	оранжева	6,6-8,0
Нейтральний червоний	червона	янтарна	6,7-8,0
Феноловий червоний	жовта	червона	6,7-8,4
<i>m</i> -Нітрофенол	не забарвлена	жовта	6,7-8,6
Фенолфталеїн	не забарвлена	розова	8,0-9,6
Тімофталеїн	не забарвлена	блакитна	9,3-10,6
2,4,6-Тринітротолуол	не забарвлена	оранжева	12,0-14,0

Додаток Б9. Відповіді на тестові питання

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тема 1.1	B	C	D	B	D	D	C	D	D	B
Тема 1.2	B	A	D	C,E	A	E	C	D	C	C
Тема 1.3	C	C	C	B	A	D	A	B	B	B
Тема 1.4	B	B,E	A	D	E	A,C	E	A	D	C
Тема 1.5	B	B	D	D	C	E	B	C	E	C
Тема 1.6	D	E	E	A	E	D	B	C	A	B
Тема 1.7	E	A	B	B,D	B	D	A	B	E	B
Тема 1.8	D	B	D	B	E	C	D	A	B	D
Тема 2.1	B	E	C	A	A	E	D	B	A	C
Тема 2.2	A	B,C,E	E	A	B	C	B	D	C	E
Тема 2.3	A	E	A,D	C	C,E	B	B	B	B	A
Тема 2.4	B	A,C	A	B	E	D	A	C	A	D
Тема 2.5	B	A	E	C	B	C	B	B	D	C
Тема 2.6	D	C	B	E	B	C	D	D	C	D

Навчальне видання

ЗАХАРОВА Ольга Іванівна

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА
ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

Самостійне електронне текстове мережеве видання

Оригінал-макет *Погорєлова Т.В.*

Підписано до видання 29.12.2023.
Гарнітура Calibri Light. Умов. друк. арк. 13,5. Обл.-вид. арк. 22,4.
Вид. № 3375.

Видавець і виготовлювач
Видавництво Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Юридична адреса: пр-т Центральний, 59-а, м. Северодонецьк, 93400, Україна

Фактична адреса: вул. Іоанна Павла II, 17, м. Київ, 01042, Україна

Е-mail видавництва: izdat@snu.edu.ua