

**О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька,
О. М. Гузенко, Р. Є. Хома**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ПРАКТИКУМ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ПРАКТИКУМ

з дисципліни «Аналітична хімія»
для студентів біологічного факультету
спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія»

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 543.061 А64

Автори:

О. М. Чеботарьов, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

М. В. Шестакова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри «Безпеки життєдіяльності, екології і хімії» Одеського національного морського університету;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 4 від 17.06.2021 р.*

Аналітична хімія: практикум з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів біологічного ф-ту спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. /О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. М. Гузенко, Р. Є. Хома. – Одеса : Одес. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2021. – 152 с.

ISBN 978-617-689-549-7

Практикум складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія» для студентів біологічного факультету. Викладено інформаційний обсяг навчальної дисципліни «Аналітична хімія», загальні питання та методичні матеріали до лабораторних робіт. Значне місце відводиться теоретичним та практичним основам методів якісного та кількісного аналізу, наведено реакції визначення катіонів та аніонів, а також приклади рішення задач.

Практикум адресований студентам біологічного факультета спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. Може бути корисний для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з аналітичної хімії.

УДК 543.061

ISBN 978-617-689-549-7

© Чеботарьов О. М., Рахлицька О. М.,
Гузенко О. М., Хома Р. Є., 2021
© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	4
I. ХАРАКТЕРИСТИКА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ	
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ	5
1.1. Мета та завдання навчальної дисципліни	5
1.2. Зміст навчальної дисципліни	9
1.3. Структура навчальної дисципліни	15
1.4. Погодинний план лекцій	16
1.5. Теми лабораторних занять	19
1.6. Самостійна робота	20
1.7. Методи контролю та розподіл балів, які отримують студенти	21
1.8. Перелік питань для підсумкового контролю	23
II. ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1: ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ	26
2.1. <i>ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ТЕОРІЇ ТА ЗАКОНИ. ХІМІЧНА РІВНОВАГА</i>	26
2.2. <i>КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА</i>	29
Лабораторна робота № 1	
<i>Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу. Аналітичний ефект. Умови виконання аналітичних реакцій.</i>	38
2.3. <i>ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</i>	47
Лабораторна робота № 2	
<i>Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів.</i>	52
2.4. <i>РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ В АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ</i>	58
2.5. <i>РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ</i>	65
Лабораторна робота № 3	
<i>Виявлення й розділення іонів з використанням реакцій осадження та комплексоутворення</i>	69
2.6. <i>МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ</i>	81
Лабораторна робота № 4	
<i>Практична контрольна робота: «Якісний аналіз суміші катіонів дробним методом»</i>	85

ЗАПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДО МОДУЛЮ І	86
ІІІ. ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2: КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ	99
3.1. <i>ОДИНИЦІ ВИМІРЮВАНЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ</i>	99
3.2. <i>ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ</i>	105
3.3. <i>ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ</i>	109
Лабораторна робота № 5	
<i>Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води. Комплексонометричне визначення загальної твердості води.</i>	114
3.4. <i>ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ</i>	128
Лабораторна робота № 6	
<i>Перманганатометричне визначення феруму(ІІ).</i>	129
3.5. <i>ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ</i>	133
ІV. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	136
4.1. <i>ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ</i>	136
Лабораторна робота № 7	
<i>Потенціометричне визначення оцтової кислоти.</i>	137
4.2. <i>СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ</i>	139
Лабораторна робота № 8	
<i>Фотометричне визначення купруму(ІІ).</i>	142
ЗАПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДО МОДУЛЮ ІІ	143
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	149

ВСТУП

*”Хімія розумна: мудрість конденсує, а дурість розчиняє”
(Болеслав Вольтер)*

Аналітична хімія – не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшуковує та створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення. Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування провідних галузей, у тому числі біології та біотехнології, неможливий розвиток багатьох суміжних областей знання.

Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і методи хімічного аналізу. *Практичним завданням* аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їхніх сумішей.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів, іонів, молекул чи груп атомів складається досліджувана проба (біологічний об’єкт). **Кількісний аналіз** дає відомості про кількісний вміст окремих компонентів складної речовини або суміші речовин. Хімічні речовини, що входять до складу біологічних об’єктів, аналізують за допомогою різних методів. Застосовують хімічні, інструментальні і біологічні методи аналізу.

Найважливішу роль аналітична хімія відіграє також і в суміжних з хімією областях науки – мінералогії, геології, фізіології, біології, а також у медичних, агрономічних і технічних науках. Без сучасних методів аналізу неможливий синтез хімічних сполук, до яких відносяться білки, лікарські препарати, добрива, гербіциди та ін.

Методика користування посібником передбачає самостійне вивчення студентами необхідних теоретичних питань за допомогою підручників з аналітичної хімії, а також розв’язання розрахункових завдань. Перед виконанням лабораторної роботи студент повинен уважно ознайомитися з наданим у посібнику матеріалом лабораторного заняття. При виконанні роботи необхідно строго дотримуватися зазначеної методики проведення експерименту.

I. ХАРАКТЕРИСТИКА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

1. 1. Мета та завдання навчальної дисципліни

Аналітична хімія як одна з провідних дисциплін хімічної науки останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань до багатьох видів хімічного аналізу. Це – технічний, харчовий, сільськогосподарський, біохімічний, фармацевтичний, токсикологічний, санітарно-гігієнічний, екологічний та багато інших. Враховуючи таку різноманітність аналітична хімія стала фундаментальною хімічною наукою, що закладає основу необхідних хімічних знань для подальшої спеціалізації в одному з прикладних напрямків. Біологічні і біохімічні дослідження неможливі без знання аналітичної хімії, яка має безпосереднє відношення до підготовки спеціалістів-біологів та біотехнологів, вносить суттєвий внесок у формування основ наукового світогляду студентів.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є теорія та практика хімічного аналізу, основи якісного аналізу та методів кількісного аналізу. Для глибокого та надійного засвоєння теоретичного матеріалу з курсу “Аналітична хімія” для студентів зі спеціальною освітою передбачено проведення лабораторних робіт та виконання самостійної роботи.

Метою курсу є оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками якісного та кількісного аналізу речовин, розвиток аналітичного мислення.

Основні завдання курсу:

- формування цілісної системи знань з теоретичних основ аналітичної хімії;
- дослідження аналітичних властивостей і аналітичних реакцій речовин;
- встановлення взаємозв'язку між будовою речовин та їх аналітичними властивостями;
- використання закону діючих мас, кислотно-основної рівноваги, окислювально-відновних реакцій, комплексних сполук, органічних реагентів в теорії і практиці аналітичної хімії;
- ознайомлення з методами якісного та кількісного аналізу речовин та їх використання для аналізу речовин.

Уміння та навички, якими повинен оволодіти студент, вивчаючи навчальну дисципліну:

- оволодіння технікою якісного напівмікроаналізу, способами підготовки зразків до аналізу;
- оволодіння технікою і методами кількісного хімічного аналізу: гравіметричним і титриметричним;
- оволодіння теоретичними та практичними навичками з фізико-хімічних методів аналізу, у тому числі методами спектрофотометрії і потенціометрії;
- вміння використовувати спеціалізовану літературу з аналітичної хімії для вирішення теоретичних та практичних питань;

- оволодіння навичками і способами розв’язання основних типів задач з аналітичної хімії.

Очікувані результати навчання. У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

- теоретичні основи аналітичної хімії: види констант рівноваги та їх використання в гомогенних та гетерогенних системах; сучасні теорії кислотно-основної взаємодії; види окислювально-відновних потенціалів та їх застосування до визначення умов та напрямку протікання ОВР, реакції утворення комплексів з органічними та неорганічними лігандами, теоретичні основи утворення хелатів та зміни забарвлення органічних сполук; механізм та умови утворення кристалічних та аморфних осадів;
- теорію та практику якісного та кількісного аналізу, хімічні та фізико-хімічні методи аналізу:

з якісного аналізу: аналітична характеристика найбільш поширених катіонів та аніонів, принципи систематичного та дрібного ходу аналізу; методи розділення, маскуваня та визначення іонів у розчинах

з хімічних методів аналізу: теоретичні основи гравіметрії та титриметрії, умови їх практичного застосування в залежності від типу хімічної реакції та кількості речовини, що визначається;

з фізико-хімічних методів аналізу: фізичні закони та фізико-хімічні процеси, які лежать в основі оптичних та електрохімічних методів аналізу; принцип дії відповідних приладів та засоби обробки аналітичних сигналів, умови використання цих методів в

залежності від агрегатного стану, складу речовини та кількості визначає мого елементу.

- методи розділення і концентрування елементів: фізико-хімічні процеси, які лежать в основі методів хроматографії (зокрема газової, іоннообмінної та паперової), сорбції, екстракції, співосадження; умови використання цих методів та їх поєднання з певними методами визначення.
- ознайомитись з літературою по аналітичній хімії, навчитися працювати з нею;

вміти:

- проводити хімічний експеримент хімічними та фізико-хімічними методами;
- обирати розчинники, індикатори, осаджувачі, умови та методи розділення та визначення в залежності від потреб аналізу;
- оволодіти навиками і способами розв'язання основних типів задач по аналітичній хімії, вивчити можливості їх практичного застосування.
- обробляти результати аналізу графічними та розрахунковими методами, проводити статистичну обробку результатів та їх порівняння.
- оволодіти технікою якісного напівмікроаналізу;
- оволодіти технікою і методами кількісного аналізу: хімічними методами (гравіметричним і титриметричним), фізико-хімічними методами аналізу (спектрофотометрією, потенціометрією;
- оволодіти вмінням грамотно і кваліфіковано проводити аналіз складного об'єкта, вміти вибирати оптимальний метод аналізу.

1.2. Зміст навчальної дисципліни

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I. Якісний аналіз: теоретичні основи та практичне використання методів якісного аналізу

ТЕМА 1. Аналітична хімія як наука. Предмет, структура, тенденції розвитку

Предмет аналітичної хімії. Структура аналітичної хімії. Аналітичний сигнал. Основні аналітичні проблеми: зниження межі виявлення, підвищення точності, забезпечення експресності. Види аналізу: ізотопний, елементний, функціональний, структурний, молекулярний, фазовий. Класифікація методів аналізу: хімічні, фізико-хімічні, фізичні, мікро-, макро-, напівмікро- та ультрамікроаналіз. Сучасний стан та тенденції розвитку аналітичної хімії: інструменталізація, автоматизація, математизація, комп'ютеризація. Наукова хіміко-аналітична література.

Методи виявлення та ідентифікації речовин. Завдання та вибір методу виявлення та ідентифікації атомів, іонів, молекул, речовин. Хіміко-аналітичні властивості іонів (s-, p-, d-елементів). Хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи виявлення (якісний аналіз). Види якісного аналізу. Характеристики аналітичних реакцій. Селективні та специфічні реакції, реагенти. Класифікація катіонів та аніонів, розподіл їх на аналітичні групи. Дробний та систематичний хід аналізу. Схеми якісного аналізу. Мікрокристалоскопічний аналіз. Крапельний аналіз. Приклади практичного застосування методів визначення.

ТЕМА 2. Основні хімічні теорії та закони, що застосовуються в аналітичній хімії

Періодичний закон та його значення в аналітичній хімії. Використання аналогій та відмін властивостей елементів у періодичній системі для їх розділення та визначення. Закономірності зміни хімічних властивостей, що використовуються в аналітичній хімії. Здатність елементів створювати різні типи іонів у водних розчинах. Закон діючих мас. Хімічна рівновага. Кінетична та термодинамічна концепція рівноваги. Вирази для констант рівноваги у ідеальних та реальних системах. Фактори, що впливають на положення рівноваги: концентрація компонентів реакції, іонна сила розчину, коефіцієнт активності. Типи констант рівноваги та їх застосування. Основи аналітичних розрахунків з використанням констант рівноваги та балансних рівнянь. Поведінка електролітів та неелектролітів у розчинах. Іонний стан елементів у розчинах.

ТЕМА 3. Кисотно-основні реакції в аналітичній хімії

Кисотно-основна рівновага. Протолітична теорія кислот та основ. Рівновага у системі кислота – спряжена основа та розчинник. Константа кислотно-основної рівноваги. Кислотні та основні властивості розчинника. Амфіпротні розчинники. Стан протолітів у амфіпротних розчинниках. Константа автопротолізу. Вплив природи розчинника на властивості розчинів. Буферна ємність. Обчислення рН водних розчинів протолітів. Фактори, що впливають на кислотно-основну рівновагу: температура, іонна сила розчина.

ТЕМА 4. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії

Окислювально-відновний потенціал. Стандартний, нормальний,

реальний, рівноважний потенціали. Зворотність електродних процесів. Напрямок та інтенсивність процесу електронного переносу. Фактори, що впливають на напрямок окислювально-відновних реакцій. Константа рівноваги окислювально-відновної реакції. Застосування окислювально-відновних процесів в аналізі. Основні органічні та неорганічні окислювачі та відновлювачі.

ТЕМА 5. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії

Типи та властивості комплексних сполук, що застосовуються в аналітичній хімії: стійкість, розчинність, забарвлення, леткість. Кінетика процесів комплексоутворення у розчинах та її зв'язок із стійкістю комплексів. Фактори, що визначають стійкість комплексів. Константи стійкості та нестійкості комплексних сполук. Гіпотеза аналогій Кузнєцова. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними іонами. Функціонально-аналітичні угруповання (ФАУ). Вплив загальної структури на властивості органічних реагентів, роль замісників та хромофорних груп. Вплив природи ФАУ, їх розташування на селективність взаємодії з неорганічними іонами. Переваги органічних реагентів у порівнянні з неорганічними. Найважливіші органічні реагенти, застосування їх у аналізі з метою розділення, визначення, відкриття та маскуванню іонів металів.

ТЕМА 6. Гетерогенні процеси в аналітичній хімії

Осади та їх властивості. Кристалічні та аморфні осади. Добуток розчинності (ДР). Схема утворення осаду. Залежність структури осаду від його індивідуальних властивостей (розчинність, полярність молекул) та умови осадження (концентрація осаджуваного іону та

осаджувача, сольовий склад розчину та рН, температура). Константа розчинності. Розрахунки розчинності малорозчинних речовин. Фактори, що впливають на гетерогенну рівновагу. Використання процесів осадження та розчинення в аналізі.

ТЕМА 7. Методи розділення та концентрування, їх вибір та оцінка

Методи розділення, що базуються на осадженні. Способи розділення шляхом встановлення різних значень рН, утворення комплексних сполук, застосування окислювально-відновних реакцій. Співосадження. Гуртові реагенти та вимоги до них. Екстракція. Класифікація екстракційних процесів у хімічному аналізі. Швидкість екстракції. Типи екстракційних систем. Умови екстракції неорганічних та органічних сполук. Розділення елементів за методом екстракції. Сорбція. Хроматографія. Основні вимоги до стаціонарних та рухомих фаз. Теоретичні положення. Паперова та тонкошарова хроматографія. Застосування хроматографічних методів з метою визначення та розділення неорганічних і органічних речовин.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II. Кількісний аналіз

ТЕМА 8. Основні принципи кількісного аналізу.

Гравіметричний метод аналізу

Кількісний аналіз і основні умови його проведення. Хімічні методи. Суть гравіметричного аналізу та межі його застосування. Прямі та непрямі методи аналізу. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі. Загальна схема визначення. Величина наважки, об'єм розчину. Вимоги до гравіметричної форми. Зміна складу осаду

під час висушування та прожарювання. Осаджувачі у гравіметрії, обчислення у гравіметрії.

ТЕМА 9. Титриметричний метод аналізу

Теоретичні основи титриметричного методу аналізу. Вимоги до реакцій, що застосовуються у титриметрії. Класифікація титриметричних методів. Індикатори методу. Теорія індикаторів. Побудова кривих титрування. Точка стехіометричності та кінцева точка титрування. Методи кислотно-основного, окислювально-відновного, осаджувального та комплексометричного титрування. Помилки титрування.

ТЕМА 10. Спектроскопічні методи аналізу

Повний спектр електромагнітного випромінювання та його основні характеристики (довжина хвилі, частота, хвильове число, потік випромінювання, інтенсивність). Інфрачервона (ІЧ), видима та ультрафіолетова (УФ) області спектру. Метод абсорбційної молекулярної спектроскопії: в УФ-, видимій та ІЧ-областях, люмінесцентна. Особливості молекулярних спектрів. Оптична густина розчинів (A). Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярний коефіцієнт поглинання (ϵ), відхилення від лінійності залежності $A = f(C)$. Фотометричні методи визначення неорганічних та органічних речовин. Вибір оптимальних умов проведення фотометричних реакцій: рН, довжина хвилі, розмір кювети та ін. Способи визначення концентрації речовин у спектрофотометрії. Побудова градуовального графіку. Апаратура (фотоелектроколориметри, спектрофотометри). Чутливість та селективність спектральних методів аналізу.

Особливості атомно-емісійного та атомно-абсорбційного методів

аналізу. Галузі їх застосування. Джерела атомізації та збудження. Кількісний зв'язок інтенсивності спектральних ліній з концентрацією. Фактори, які впливають на результати атомно-абсорбційного аналізу. Можливості та недоліки, порівняння з іншими методами. Приклади практичного застосування атомно-абсорбційного методу для визначення неорганічних і органічних речовин, біологічних об'єктів. Атомно-емісійний метод аналізу та його використання для визначення катіонів лужних та лужноземельних металів.

ТЕМА 11. Електрохімічні методи аналізу

Загальна характеристика методів та їх класифікація. Індикаторні та стандартні (порівняльні) електроди. Рівноважні та нерівноважні електрохімічні системи. Явища, що виникають при протіканні струму. Чутливість і селективність електрохімічних методів. Потенціометрія. Оборотні і необоротні окислювально-відновні системи. Типи електродів (I, II та III родів). Іонометрія. Іонселективні електроди. Потенціометричне титрування. Зміна електродного потенціалу в процесі титрування. Способи виявлення кінцевої точки титрування в реакціях: кислотно-основних, осадження, окислювання-відновлення, комплексоутворення. Приклади практичного застосування потенціометричного титрування та переваги порівняно з індикаторними методами титрування. Вольтамперометричні методи. Загальна характеристика і класифікація. Полярографія. Загальний вид полярографічної кривої та її характеристики. Потенціал напівхвилі та полярографічний фон. Максимуми на полярограмах та засоби їх усунення. Рівняння Ільковича. Якісний та кількісний аналіз. Приклади практичного застосування полярографії.

1.3. Структура навчальної дисципліни

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин			
	УСЬОГО	в тому числі		
		Лекції	Лабораторні заняття	с.р
Змістовий модуль I. Якісний аналіз				
Тема 1. Аналітична хімія як наука. Предмет, структура, тенденції розвитку	6	4	–	2
Тема 2. Основні хімічні теорії та закони, що застосовуються в аналітичній хімії. Форми існування іонів в розчинах	6	2	–	4
Тема 3. Кислотно-основні реакції в аналітичній хімії	6	2	4	4
Тема 4. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії	10	2	4	4
Тема 5. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії з органічними та неорганічними лігандами	12	4	4	4
Тема 6. Гетерогенні процеси в аналітичній хімії	10	2	4	4
Тема 7. Методи розділення та концентрування, їх вибір та оцінка	10	2	-	4
Разом	60	18	16	26
Змістовий модуль II. Кількісний аналіз				
Тема 8. Основні принципи кількісного аналізу. Гравіметричний метод аналізу	8	2	–	6
Тема 9. Титриметричний метод аналізу	16	4	6	6
Тема 10. Спектроскопічні методи аналізу	18	2	4	12
Тема 11. Електрохімічні методи аналізу	18	4	4	10
Разом	60	12	14	34
Усього годин	120	30	30	60

1.4. Погодинний план лекцій

№ лекції	Тема та зміст лекції	Обсяг, годин
Змістовий модуль I. Якісний аналіз		
1	Аналітична хімія як наука, предмет, структура, тенденції розвитку. Класифікація методів аналізу. Хімічні, фізико-хімічні та фізичні методи. Види аналізу: ізотопний, елементний, функціональний, структурний, молекулярний, фазовий. Макро-, мікро- і ультрамікроаналіз. Значення аналітичної хімії в розвитку природознавства, техніки і народного господарства	2
2	Аналітичний сигнал, аналітичні реакції, умови їх проведення. Основи якісного аналізу. Кисотно-основна класифікація катіонів.	2
3	Стан речовин в ідеальних і реальних системах. Поведінка електролітів і неелектролітів в розчинах. Загальна і рівноважна концентрація. Іоний стан елементів у розчинах. Сольватація, іонізація, дисоціація. Теорія Дебая-Хюккеля. Коефіцієнти активності. Закон діючих мас. Термодинамічна та концентраційні константи рівноваги. Умовні константи. Фактори, що впливають на положення рівноваги: концентрація компонентів реакції, іонна міцність розчину, коефіцієнт активності. Типи констант рівноваги та їх застосування. Основи аналітичних розрахунків з використанням констант рівноваги та балансних рівнянь	2
4.	Сучасні погляди на кислоти і основи. Теорії ангідрокислот та ангідрооснов, сольвосистем, Льюїса, Усановіча, Пірсона, Бренстеда-Лоурі; їх порівняння та загальні висновки щодо понять “кислота” та “основа”. Протолітична теорія кислот та основ. Рівновага в системі кислота – супряжена основа і розчинник. Кислотні та основні властивості розчинника. Амфіпротні розчинники. Стан протолітів у амфіпротних розчинниках. Константи кислотності та основності. Класифікація розчинників. Константа автопротолізу. Вплив природи розчинника на силу кислоти й сонови. Нівелюючий і диференціюючий ефект розчинника. Обчислення рН розчинів сильних та слабких кислот і основ, солей, буферних розчинів. Буферні розчини і їх властивості. Буферна ємність	2

5	Комплексні сполуки та їх використання в аналітичній хімії. Типи комплексних сполук, які використовуються в хімічному аналізі. Властивості комплексних сполук, які мають аналітичне значення: стійкість, розчинність, забарвлення. Класифікація комплексних сполук: внутрішньосферні і зовнішньосферні (іонні пари), одноріднолігандні і змішанолігандні, поліядерні (гетерополіядерні і гомополіядерні). Координаційне число та дентатність лігандів. Ступінчасте комплексоутворення. Кількісні характеристики комплексних сполук: константи стійкості або нестійкості (ступінчасті та загальні). Інертні та лабільні комплекси. Можливості використання комплексних сполук і органічних реагентів в різних методах аналізу для якісного та кількісного визначення, розділення, маскування іонів, для розчинення осадів	2
6	Органічні реагенти в аналітичній хімії. Хелати. Теорія забарвлення. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними іонами. Функціонально-аналітичні групи. Солеутворюючі та комплексоутворюючі угруповання. Вплив загальної структури на властивості органічних сполук, значення замісників і хромофорних груп. Теорія аналогії Кузнецова. Основні типи сполук, які утворюються за участю органічних реагентів. Хелати, внутрішньокмплесні сполуки. Фактори, що визначають стійкість хелатів: природа донорних атомів і структура реагентів, розмір циклу, число циклів, характер зв'язку метал-ліганд. Переваги органічних реагентів у порівнянні з неорганічними	2
7	Окислювально-відновні реакції (ОВР) в аналітичній хімії. Електрохімічний потенціал як характеристика супряжених окислювача та відновника (редокс-пари). Стандартний, формальний та реальний потенціали. Рівняння Нернста. Константа рівноваги окислювально-відновної реакції. Зв'язок константи рівноваги зі стандартними потенціалами. Напрямок реакції окислення і відновлення. Фактори, які впливають на напрямок перебігу окислювально-відновних реакцій: рН розчину, концентрація окисника та відновника, побічні реакції (осадження та комплексоутворення), каталізатор. Основні неорганічні і органічні окислювачі і відновники, які застосовуються в аналізі. Використання ОВР для якісного та кількісного визначення сполук, розділення та маскування, для розчинення металів та осадів	2

8	Гетерогенні процеси в аналітичній хімії. Осади та їх властивості. Кристалічні та аморфні осади. Залежність структури осаду від його індивідуальних властивостей (розчинність, полярність молекул) та умови осадження (концентрація осаджуваного іону та осаджувача, сольовий склад розчину та рН, температура). Сольовий ефект. Константа розчинності. Добуток розчинності. Фактори, що впливають на гетерогенну рівновагу. Використання процесів осадження та розчинення в аналізі	2
9	Методи розділення та концентрування, їх вибір та оцінка	2
10	Основні принципи кількісного аналізу. Методи кількісного аналізу й основні умови його проведення. Хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи. Правильність, чутливість та вибірковість методів кількісного аналізу. Способи вираження концентрації розчинів. Еквівалент. Молярна маса еквівалента. Молярна концентрація. Молярна концентрація еквіваленту. Розчини точної та приблизної концентрації, посуд для вимірювання їх об'єму. Первинні стандарти, вимоги до них. Стандарт-титри. Вторинні стандарти. Критерії вибору методу. Гравіметричний метод аналізу. Сутність гравіметричного аналізу і межі його застосування. Прямі і непрямі методи визначення. Помилки в гравіметричному аналізі. Найважливіші неорганічні й органічні осаджувачі. Загальна схема визначення. Обчислення величини наважки, об'єму осаджувача, об'єму розчину, результату аналізу. Гравіметричний фактор. Вимоги до осаджувальної форми. Способи відокремлення осаду від розчину. Промивання осаду. Вимоги до гравіметричної форми. Зміна складу осаду при висушуванні і прожарюванні. Аналітичні терези	2
11	Титриметричні методи аналізу. Теоретичні основи титриметричного методу аналізу. Вимоги до реакцій, що застосовуються у титриметрії. Класифікація титриметричних методів за типами хімічних реакцій. Види титриметричного визначення: пряме і зворотнє титрування, визначення по заміщенню. Точка стехіометричності (еквівалентності) та кінцева точка титрування. Визначення точки стехіометричності розрахунковим та графічним методами. Фактори, які впливають на стрибок кривої титрування	2
12	Методи кислотно-основного, окислювально-відновного, осадного та комплексометричного титрування. Індикатори методів нейтралізації окислення-відновлення, осадження, комплексоутворення. Загальні правила вибору індикатору та побудови кривих титрування. Безіндикаторні методи	2

	встановлення точки стехіометричності.	
13	Спектроскопічні методи аналізу. Спектрофотометрія. Принцип методу. Закони поглинання електромагнітного випромінювання і способи їх вираження. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Математичне і графічне вираження цього закону, причини відхилення від нього. Величини, які характеризують поглинання. Молярний коефіцієнт світлопоглинання, його фізичний зміст. Колориметрія, фотометрія, спектрофотометрія	2
14	Теоретичні основи електрохімічних методів аналізу. Загальна характеристика електрохімічних методів. Електрохімічні методи без накладення зовнішнього потенціалу. Потенціометрія. Пряма потенціометрія. Вимірювання потенціалу. Обороти і необороти окислювально-відновні системи. Індикаторні електроди. Іонетрія	2
15	Кулонометрія. Вольтамперометрія. Кондуктометрія	2

1.5. Теми лабораторних занять

№ п/п	Назва лабораторної роботи	Кіль- кість годин
1	Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу. Аналітичний ефект. Умови виконання аналітичних реакцій	4
2	Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів	4
3	Реакції комплексоутворення та осадження в аналітичній хімії. Виявлення та розділення іонів з використанням реакцій осадження	4
4	Практична контрольна робота: «Якісний аналіз суміші катіонів дробним методом»	4
5	Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води. Комплексометричне визначення загальної твердості води	4
6	Перманганатометричне визначення феруму(II)	2
7	Потенціометричне визначення оцтової кислоти	4
8	Фотометричне визначення купруму(II)	4
Усього 30 год.		

1.6. Самостійна робота

№ п/п	Назва теми	Кіль- кість годин
1	Систематичні та дробні методи якісного аналізу. Загальна характеристика s-, p-, d-елементів	2
2	Розрахунок рН при гідролізі солей за катіоном та аніоном	4
3	Органічні реагенти в аналітичній хімії. Гіпотеза аналогій Кузнєцова. Основні органічні реагенти, що застосовуються у аналізі з метою розділення елементів методом екстракції	4
4	Схема утворення осаду. Залежність структури осаду від умов осадження (природа та концентрація осаджуваного іону та осаджувача, сольовий склад розчину та рН, температура). Старіння осадів. Забруднення осадів	4
5	Методи розділення, що базуються на осадженні. Способи розділення шляхом встановлення різних значень рН, утворення комплексних сполук, застосування окислювально-відновних реакцій	4
6	Сорбційні процеси в аналітичній хімії. Неорганічні та органічні сорбенти, іонообмінні смоли	4
7	Екстракція. Класифікація екстракційних процесів у хімічному аналізі. Умови екстракції неорганічних та органічних сполук. Особливості складу речовин, який треба враховувати при їх вилученні в органічну фазу	4
10	Розрахунки в гравіметрії	6
11	Помилки титрування обумовленні вимірюванням об'ємів, різницею між точкою стехіометричності та кінцевою точкою титрування, неврахуванням іонної сили розчину. Індикаторні помилки.	4
12	Осадова титриметрія	2
13	Особливості атомно-емісійного та атомно-абсорбційного методів аналізу. Галузі їх застосування	4
14	Розрахунки в спектрофотометрії	4
15	Відхилення від закону світлопоглинання	4
16	Потенціометричне титрування. Способи виявлення кінцевої точки титрування в реакціях: кислотно-основних, осадження, окислювання-відновлення, комплексоутворення	4
17	Кондуктометрія	4
18	Електроди 1-3 родів	2
Усього 60 год.		

1.7. Методи контролю та розподіл балів, які отримують студенти

Поточне тестування студентів здійснюється шляхом:

- опитування студентів на лабораторних заняттях (**УО**);
- тестового контролю знань з кожного змістового модуля (**ЗМК**);
- оцінювання письмових контрольних робіт (**КР**);
- оцінювання якості виконання та теоретичного осмислення лабораторних робіт (**ЛР**);
- контролю самостійної роботи студентів (**СР**).

Рівень знань студента з кожного модуля оцінюється за 100–бальною шкалою. Наведена таблиця визначає питому вагу оцінки з кожного модуля у загальній оцінці по дисципліні.

Поточне тестування та самостійна робота									Підсумковий модуль (залік)	Сума балів
Змістовий модуль I Якісний аналіз				Змістовий модуль II Кількісний аналіз					Додаткові	
48				52					10	100
ЛР 4 · по 0,5 б.)	КР (3 · по 4 б.) Завдання по 1 б	СР (1 · по 9 б.) Завдання по 1 б.	ЗМК (1 · по 25 б.) Завдання по 1 б.	ЛР (4 · по 0,5 б.)	КР (2 · по 5 б.) Завдання по 1 б	СР (1 · по 5 б.) Завдання по 1 б.	УО (2 · по 5 б.)	ЗМК (1 · по 25 б.) Завдання по 1 б.		
2	12	9	25	2	10	5	10	25		

РЕЙТИНГОВА ОЦІНКА ЗНАНЬ

Якість засвоєння студентом дисципліни оцінюється за 100-бальною шкалою. З них: 100 рейтингових балів становить максимальна оцінка навчальної роботи студента протягом семестру, 35 рейтингових балів – максимальна оцінка на підсумковому тестуванні.

Мінімальна сума балів за семестр становить 60 балів.

Проміжних етапів оцінки знань студентів (рубіжний контроль) у семестрі – п'ять. 2, 4, 6, 8, 9 тижні семестру відповідають контрольним точкам. Не пізніше, ніж за 2 тижні, студенти одержують інформацію про дату, форму проведення випробування на контрольній точці й зміст матеріалу, що виноситься на перевірку. Інформація про результати перевірки знань доводиться до відома студентів протягом тижня після проведення контрольного заходу (контрольної точки).

Неявка студента на проміжний контроль у встановлений строк без поважної причини оцінюється нульовим балом. Повторна здача не дозволяється. Додаткові дні звітності для студентів, що пропустили контрольну точку з поважної причини, підтвердженої документально, установлюються кафедрою.

Для одержання заліку необхідно:

- 1. Відробити весь лабораторний практикум.***
- 2. Набрати загальну суму балів у семестрі не менш 60.***

Лабораторні роботи, пропущені без поважної причини, повинні бути відпрацьовані протягом відповідного модуля і оцінюються в 0,5 балів.

Шкала перерахування рейтингових балів:

Від 60 до 73 – “задовільно” (3). Від 74 до 89 – “добре” (4). Від 90 до 100 – “відмінно” (5).

1.8. Перелік питань для підсумкового контролю

1. Предмет аналітичної хімії. Основні аналітичні проблеми. Сучасний стан і тенденції розвитку аналітичної хімії.
2. Основні хімічні теорії і закони, які застосовуються в аналітичній хімії.
3. Основні типи реакцій і процесів в аналітичній хімії: кислотно-основні, комплексоутворення, окислювання-відновлення, осадження-розчинення.
4. Хімічна рівновага. Кінетична та термодинамічна константи рівноваги.
5. Активна концентрація. Іонна сила розчину.
6. Стан електролітів і неелектролітів у розчинах. Іонний стан елементів у розчинах в залежності від ступеня окислення та рН.
7. Кислотно-основна рівновага. Протолітична теорія кислот і основ. Кислотні та основні властивості розчинників.
8. Обчислення рН водних розчинів сильних та слабких електролітів.
9. Буферні розчини. Навести приклади.
10. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії.
11. Класифікація комплексних сполук. Константа стійкості.
12. Теоретичні основи взаємодії органічних реагентів з неорганічними іонами.
13. Окислювально-відновні реакції в аналітичній хімії. Визначення повноти і напрямку їх перебігу.
14. Фактори, які впливають на напрямок окислювально-відновних реакцій. Константа рівноваги окислювально-відновної реакції.
15. Добуток розчинності. Розрахунки розчинності малорозчинних

речовин. Фактори, які впливають на розчинність.

16. Гравіметричний метод аналізу. Прямі та непрямі методи гравіметричного аналізу.
17. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі. Загальна схема визначення елементів.
18. Механізм утворення осадів. Старіння осадів. Забруднення осадів.
19. Осаджувальна і гравіметрична форми. Обчислення в гравіметрії. Гравіметричний фактор.
20. Методи виявлення та ідентифікації іонів. Хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи виявлення (якісний аналіз).
21. Характеристики аналітичних реакцій. Селективні й специфічні реакції, реагенти.
22. Класифікація катіонів і аніонів, розподіл їх на аналітичні групи. Дробний і систематичний хід аналізу.
23. Схеми якісного аналізу суміші іонів.
24. Мікрокристалоскопічний аналіз. Крапельний аналіз.
25. Методи виділення, розподілу і концентрування.
26. Класифікація екстракційних процесів у хімічному аналізі. Типи екстракційних систем. Головне правило екстракції.
27. Хроматографія. Класифікація хроматографічних методів.
28. Теоретичні основи титриметричного методу аналізу. Вимоги до реакцій, які використовуються в титриметрії. Класифікація титриметричних методів. Індикатори титриметричного методу, правила їх вибору.
29. Точка стехіометричності та кінцева точка титрування. Помилки титрування.

30. Методи кислотно-основного, окислювально-відновного, осаджувального і комплексометричного титрування. Їх сутність. Навести приклади.
31. Первинний та вторинний стандарти. Вимоги до них. Приклади стандартизації речовин.
32. Твердість води. Види твердості води та методи їх визначення.
33. Класифікація оптичних методів аналізу. Особливості молекулярних спектрів поглинання.
34. Абсорбційна спектроскопія. Оптична густина розчинів. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
35. Фотометричні методи визначення неорганічних і органічних речовин. Вибір оптимальних умов проведення фотометричних реакцій.
36. Види електродів. Склоаний електрод.
37. Електрохімічні методи аналізу. Загальна характеристика методів. Потенціометрія. Пряма потенціометрія. Потенціометричне титрування.

Правила оформлення лабораторних робіт

Після виконання експерименту треба записати в робочий зошит методику експерименту, хімічні рівняння реакції в повному і скороченому іонному вигляді, спостереження, всі отримані дані та розрахунки.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1

II. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

*Не можна допустити, щоб люди
направляли на своє власне знищення
ті сили природи, які вони зуміли
відкрити і підкорити*

(Жоліо-Кюрі Фредерік)

2.1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ТЕОРІЇ ТА ЗАКОНИ.

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

При розгляді законів хімічної рівноваги слід розрізняти ідеальні та реальні системи. В ідеальних системах іони та молекули не відчувають впливу зі сторони інших часток і повністю показують свою хімічну природу. Але на практиці таких систем не існує, тому що в реальних системах іони та молекули внаслідок впливу сторонніх часток, не здатні повною мірою до хімічних реакцій.

Для опису поведінки іонів в реальних системах замість дійсної концентрації використовують активну концентрацію або активність (a), яка характеризує їх ефективну концентрацію у розчині. В ідеальних системах $a = C = [A]$, в реальних системах $a < C$. До ідеальних систем наближаються розведені розчини та розчини молекулярних речовин внаслідок ослаблення міжіонних взаємодій. Відхилення поведінки іонів від ідеальної можуть спричиняти електростатичні та хімічні взаємодії.

Вплив електростатичних взаємодій вимірюється величиною іонної сили розчину (μ), яка дорівнює півсумі добутку концентрацій іонів C_i , що присутні в розчині, на квадрати їх зарядів z_i^2 :

$$\mu = 0,5 \cdot \sum C_i z_i^2$$

Іонна сила визначає величину коефіцієнта активності іонів f_i і пов'язана з ним залежністю, яку у 1923 р. встановили П. Дебай та Е. Хюккель (для розведених розчинів при $C \leq 0,01$ М):

$$-\lg f_i = 0,512 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Коефіцієнт активності показує відхилення реальної системи від ідеальної і зв'язує рівноважну $[A]$ та активну a_A концентрації іона:

$$a_A = f_A [A]$$

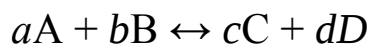
При обчисленнях величини f_i можна використовувати таблиці, в яких приведені значення для 1-, 2-, 3-, 4-зарядних іонів.

Вплив хімічних взаємодій в розчинах набагато більший, ніж дія електростатичних сил, тому коли протікають побочні реакції приймають, що $\mu = 0$, $f_i = 1$. В розчинах іони можуть взаємодіяти з іншими іонами та молекулами, в тому числі і з молекулами розчинника. У результаті в розчині присутні різноманітні форми одного компонента, між якими встановлюється рівновага. Концентрація кожної форми називається рівноважною $[A]$, а загальна концентрація всіх форм – загальною або аналітичною C_i . Рівноважна концентрація кожної форми зв'язана з загальною концентрацією речовини за допомогою коефіцієнту α_A :

$$[A] = \alpha_A C_A$$

де α_A – мольна доля кожної форми речовини А.

Теорія хімічного аналізу базується на законах хімічної рівноваги, тому що більшість реакцій, які використовують в аналізі, є оборотними. Для реакції:



матиматичний вираз **закону діючих мас (ЗДМ)** має вигляд:

$$K^T = \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d},$$

де K^T — **термодінамічна константа ЗДМ** або **термодінамічна константа рівноваги**.

В розведених розчинах активності хімічних частинок приблизно дорівнюють їх рівноважним концентраціям, і рівняння ЗДМ можна записати у вигляді концентраційних констант рівноваги:

$$K^p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \qquad K^y = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

де K^p – реальна константа рівноваги, яка залишається сталою величиною лише при $T, p, \mu = \text{const}$. K^y – умовна константа рівноваги, вона є сталою величиною при постійній концентрації речовин, які вступають в побічні реакції з основними елементами, при $T, p, \mu, \alpha = \text{const}$. Термодінамічна константа описує рівновагу в будь-якій системі (ідеальній і реальній).

Приклади розв'язання типових задач:

Приклад 1. Обчисліть активну концентрацію a_{Cl^-} у розчинах:

- 1). 0,1 М HCl;
- 2). 0,1 М HCl у присутності 0,05 М Na₂SO₄;
- 3). 0,1 М HCl у присутності 0,5 М NaCl

Розв'язання

1). Розрахуємо іонну силу у 0,1 М розчині HCl

$$\mu = 0,5 \cdot (C_{H^+} z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2) = 0,5 \cdot (1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2) = 0,1$$

Знайдемо f_i для однозарядного іону за формулою $-\lg f_i = 0,512 z_i^2 \sqrt{\mu}$ або, користуючись довідником, знаходимо $f_{Cl^-} = 0,81$;

$$\text{Тоді } a_{Cl^-} = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081 \text{ моль/л}$$

2). Розрахуємо іонну силу у 0,1 М розчині HCl у присутності 0,05 М Na₂SO₄:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}; C_{Na^+} = 2 \cdot 0,05 \text{ моль/л}; C_{SO_4^{2-}} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\mu = 0,5 \cdot (1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 1 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2 + 2 \cdot 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot (-2)^2) = 0,25$$

Знайдемо f_{Cl^-} за таблицею для однозарядного іону при даній іонній силі розчину: $f_{Cl^-} = 0,7$

$$\text{Тоді } a_{Cl^-} = 0,1 \cdot 0,7 = 0,07 \text{ моль/л}$$

3). Розрахуємо іонну силу у 0,1 М розчині HCl у присутності 0,5 М NaCl:

$$C_{H^+} = C_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}; C_{Na^+} = 0,5 \text{ моль/л};$$

$$\mu = 0,5 \cdot (1 \cdot 10^{-1} \cdot 1^2 + 6 \cdot 10^{-1} \cdot (-1)^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,6$$

Знайдемо f_{Cl^-} за таблицею для однозарядного іону при даній іонній силі розчину: $f_{Cl^-} = 0,87$

$$\text{Тоді } a_{Cl^-} = 0,6 \cdot 0,87 = 0,522 \text{ моль/л}$$

2.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА

Кисотно-основні реакції можуть використовуватись як на етапі розчинення та підготовки проби, так і на етапі вимірювання аналітичного сигналу (кисотно-основне титрування). Це найбільш

поширені рівноваги у водяних розчинах, бо ж сама вода є амфолітом, тобто і кислотою, і основою. В кислотно-основних реакціях приймають участь *протоліти* – речовини, що приєднують чи відщеплюють іон водню H^+ (протон). За Бренстедом, *кислота – частинка, здатна відщеплювати іон водню, основа – частинка, здатна його приєднувати*.

Застосовуючи до рівняння дисоціації води ($H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$) ЗДМ, отримаємо константу дисоціації води:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$[H_2O]$ – концентрація недисоційованих молекул води, що перебувають у рівновазі з іонами водню та гідроксид-іонами; в 1 л води концентрація $[H_2O]$ стала величина ($1000 : 18 = 55,55$ моль/ л). Тоді

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

$[H^+] \cdot [OH^-]$ – величина стала при сталій температурі і називається *іонним добутком води*. Значно зручніше оперувати не концентрацією водневих іонів, яка виражається малим числом, а показником степені концентрації водневих іонів. Тому на початку ХХ ст. було запропоновано кислотно-лужні властивості розчину характеризувати величиною рН (водневий показник):

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

Аналогічно вміст гідроксид-іонів виражають через показник степені концентрації гідроксид-іонів:

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

У чистій воді концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іонів:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Якщо до води додати розчин кислоти, основи або солі, здатної до гідролізу, то стан іонної рівноваги води порушиться. Збільшення концентрації іонів водню веде до зменшення концентрації гідроксид-іонів. Тобто водні розчини бувають кислі, нейтральні та лужні.

Для нейтрального водного розчину (NaCl , K_2SO_4)

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Для кислого розчину (HCl , HNO_3 , NH_4Cl)

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} < 7 \quad (0 - 6)$$

Для лужного розчину

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} > 7 \quad (8 - 14).$$

Величина pH розчинів залежить від сили та концентрації розчинених кислот чи основ. При обчисленні pH розчину слід мати на увазі:

- 1) У водяних розчинах сильної кислоти з молярною концентрацією $c(\text{H}^+) > 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л можна вважати, що

$$[\text{H}^+] = C(\text{H}^+),$$
$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+).$$

- 2) У водяних розчинах лугу з молярною концентрацією вище $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л можна вважати, що $[\text{OH}^-] = C(\text{OH}^-)$. Тоді

$$[\text{H}^+] = K_w / C(\text{OH}^-),$$
$$\text{pH} = -\lg K_w + \lg C(\text{OH}^-).$$

- 3) При більш низьких концентраціях сильної кислоти чи лугу треба враховувати внесок дисоціації води у $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$; обчислення зручно вести за методом балансу реакції.

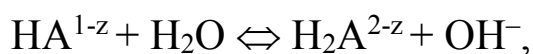
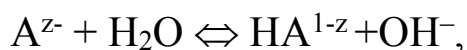
4) Наявність у розчині сильної кислоти пригнічує дисоціацію слабкої кислоти.

5) Константи ступінчастої дисоціації багатоосновних кислот знаходяться у послідовності:

$$\lg K_{a1} > \lg K_{a2} > \lg K_{a3} > \dots > \lg K_{an}.$$

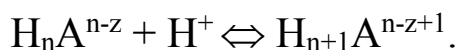
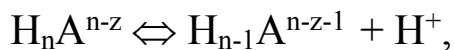
Іони водню, що утворились на попередньому ступені дисоціації, пригнічують дисоціацію за наступними ступенями. Для обчислення $[H^+]$, як правило, досить розглянути дисоціацію кислоти лише за першим ступенем. Виняток можуть складати деякі органічні кислоти з близькими значеннями послідовних констант дисоціації.

6) Основи Бренстеда у водяних розчинах гідролізуються у відповідності з рівняннями:

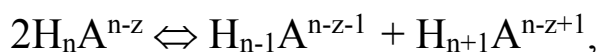


Іони OH^- , що утворилися за першим ступенем гідролізу, пригнічують гідроліз за наступними ступенями. Тому для обчислення рН розчину, що містить основу Бренстеда, досить, як правило, розглянути лише рівновагу реакції гідролізу за першим ступенем.

7) Амфолітом називають частинку H_nA^{n-z-} , що здатна бути і кислотою, і основою:

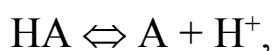


Сумарне рівняння реакції:



дає змогу за методом балансу реакції обчислити рівноважні концентрації частинок $[H^+]$ і $[OH^-]$ у розчині амфоліту.

8) Для створення заданого і постійного значення рН у розчинах застосовують **буферні системи** – це розчини суміші слабкої кислоти (або слабкої основи) та її солі. В них низька рівноважна концентрація іонів H^+ підтримується за рахунок хімічної реакції, в загальному вигляді



де HA – кислота, A – супряжена з нею основа (заряди частинок не наведено). Прикладами супряжених пар кислота-основа є: оцтова кислота і ацетат натрію; $H_2PO_4^-$ і HPO_4^{2-} ; NH_4^+ і NH_3 .

В такому розчині, згідно з ЗДМ:

$$pH = \lg K_H + \lg .$$

Зсув рівноваги зменшує вплив зовнішніх чинників на рівноважну концентрацію H^+ . Коли до буферного розчину потрапляють додаткові іони H^+ , вони зв'язуються основою A , втрата іонів H^+ (внаслідок додавання лужних реагентів чи адсорбції) поповнюється зсувом рівноваги (2) вправо. Концентрації супряжених кислоти і основи мають бути досить високими, тоді вони практично не змінюються при зсуві рівноваги:

$$[HA] = c_{HA}; [A] = c_A,$$

тож не змінюється і значення рН:

$$pH = \lg K_H + \lg .$$

Здатність буферного розчину підтримувати постійне значення рН характеризують величиною **буферної ємності** w :

$$w = - \frac{dc_{H^+}}{dpH},$$

вона показує, на скільки треба змінити загальну концентрацію іонів водню, щоб значення рН змінилося на одиницю.

Розрахунки рН в водних розчинах протолітів

<i>Система</i>	<i>Формула</i>
Сильна кислота	$pH = - \lg C_{\text{к-ти}}$
Сильна основа	$pH = 14 + \lg C_{\text{осн.}}$
Слабка кислота	$pH = 1/2 pK_{\text{к-ти}} - 1/2 \lg C_{\text{к-ти}}$
Слабка основа	$pH = 14 - 1/2 pK_{\text{осн.}} + 1/2 \lg C_{\text{осн.}}$
Кисла соль	$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$
<i>Солі, що гідролізуються</i>	
Соль сильної основи та слабкої кислоти	$pH = 7 + 1/2 pK_{\text{к-ти}} + 1/2 \lg C_{\text{солі.}}$
Соль слабкої основи та сильної кислоти	$pH = 7 - 1/2 pK_{\text{осн.}} - 1/2 \lg C_{\text{солі.}}$
Соль слабкої основи та слабкої кислоти	$pH = 7 + 1/2 pK_{\text{к-ти}} - 1/2 pK_{\text{осн.}}$
<i>Буферні розчини</i>	
Складається із слабкої кислоти та її солі	$pH = pK_{\text{к-ти}} - \lg C_{\text{к-ти}} / C_{\text{солі}}$
Складається із слабкої основи та її солі	$pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg C_{\text{осн.}} / C_{\text{солі}}$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Визначити рН у 0,002 М розчині HNO_3 та порівняти концентрацію іонів H^+ у розчині з їх активністю.

Розв'язання

HNO_3 – сильна кислота, тому користуючись формулами таблиці 1, знаходимо: $\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ти}} = -\lg 0,002 = 2,7$. $[\text{H}^+] = C_{\text{к-ти}} = 0,002$.

Знайдемо активну концентрацію іонів водню a_{H^+} . Для цього розрахуємо іонну силу розчину:

$$\mu = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot (-1)^2) = 0,002$$

$$f_{\text{H}^+} = 0,95$$

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] = 0,95 \cdot 0,002 = 0,0019 \text{ (моль/л)}$$

$$\text{Відносна помилка становить } (0,002 - 0,0019) \cdot 100 / 0,002 = 5 \%$$

Приклад 2. Чому дорівнює концентрація іонів гідроксонія і гідроксила у водному розчині з $\text{pH} = 5,20$?

Розв'язання

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \lg [\text{H}^+] = -\text{pH}; \quad \lg [\text{H}^+] = -5,20$$

$$[\text{H}^+] = 6,30 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 6,30 \cdot 10^{-6} = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Приклад 3

Розрахуйте pH та pOH розчину з молярною концентрацією ацетату натрію 0,2 моль/л.

Розв'язання

CH_3COONa – соль, що складається з слабкої кислоти CH_3COOH та сильної основи NaOH . Користуючись формулами таблиці знаходимо:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_{\text{к-ти}} + 1/2 \lg C_{\text{солі}}$$

$$\text{Із довідника: } \text{pK } \text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \cdot \lg 0,2 = 9,03$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9,03 = 4,97$$

Приклад 4

До 9 мл 0,5 М розчину оцтової кислоти додано 1 мл 2 М розчину ацетату натрію. Визначіть рН отриманого розчину.

Розв'язання

Концентрація оцтової кислоти у розчині стала дорівнювати:

$$C_{CH_3COOH} = 0,5 \cdot 9 / (9 + 1) = 0,45 \text{ моль/л } (C_1V_1 = C_2V_2)$$

Концентрація ацетату натрію:

$$C_{CH_3COONa} = 2 \cdot 1 / (9 + 1) = 0,2 \text{ моль/л}$$

При додаванні до розчину слабкої кислоти розчину її солі отримуємо буферну систему.

$$pH = pK_{к-ти} - \lg C_{к-ти} / C_{солі}$$

$$pH = 4,76 - \lg 0,45 / 0,2 = 4,25$$

Приклад 5

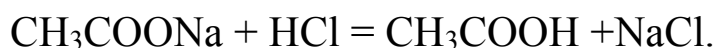
Обчисліть рН буферної суміші CH_3COOH і CH_3COONa , яка містить по 0,1 моль кожної речовини. Покажіть, як зміниться рН при додаванні до 1 л суміші а) 0,01 моль HCl ; б) 0,01 моль $NaOH$; в) при розведенні суміші водою у 100 разів.

Розв'язання

Оскільки для оцтової кислоти $pK = 4,76$, маємо для буферної системи:

$$pH = 4,76 - \lg 0,1 / 0,1 = 4,76$$

Якщо до 1 л ацетатного буферного розчину додати 0,01 моль сильної кислоти HCl , то 0,01 моль CH_3COONa перетворюється у рівне число молей CH_3COOH :

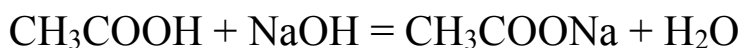


$$\text{Отже } \nu(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg 0,11 / 0,09 = 4,67$$

Подібним чином при додаванні до 1 л суміші 0,01 моль NaOH рівну кількість молей CH_3COOH буде перетворено в CH_3COONa



$$\text{Отже } \nu(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg 0,09 / 0,11 = 4,84$$

При розведенні у 100 разів:

$\text{pH} = 4,76 - \lg 0,001 / 0,001 = 4,76$. Таким чином, буферні суміші здатні підтримувати практично постійний pH при додаванні до них невеликих кількостей кислот, лугів, а також при розведенні буферного розчину.

Лабораторна робота № 1

Проведення реакцій методом якісного хімічного напівмікроаналізу.

Аналітичний ефект реакції. Умови виконання аналітичних реакцій

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на **макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди** аналізу.

При **мікроаналізі** використовують 0,5-1,0 г речовини або 20-50 мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осаді відділяють фільтруванням через фільтри, наприклад, паперові.

При **мікроаналізі** використовують, як правило, від 0,01 до 0,001 г речовини або від 0,05 до 0,5 мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,1 г сухої речовини або 0,5-5,0 мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

З чималого різноманіття хімічних і фізичних процесів, у яких може взяти участь елемент, для аналітичних цілей використовують лише ті, які супроводжуються *аналітичним ефектом*, який дозволяє

одержати інформацію про наявність і кількість відповідного елементу. Такі процеси (реакції) називають *аналітичними*.

Аналітичний сигнал (зовнішній ефект), що виникає при взаємодії визначаємого іона з реагентом, може реєструватися візуально-хімічні методи, або за допомогою приладу фізико-хімічні методи. У цих методах аналізу використовують властивості елементів, що залежать головним чином від валентних електронів. У фізичних методах прилади реєструють аналітичні сигнали, пов'язані з індивідуальними властивостями аналізованих речовин, які залежать від електронів внутрішніх шарів і ядерних рівнів атома.

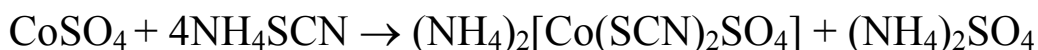
Оскільки речовини, що аналізують, можуть перебувати у твердому, рідкому й газоподібному станах, якісні аналітичні реакції виконують «сухим» і «мокрим» способами (газометричне визначення частіше застосовують у кількісному аналізі).

Аналіз «сухим» способом проводять за допомогою таких прийомів як проба на забарвлення полум'я, одержання кольорових стекол («перлів») і розгляд металевих «корольків». Ці прийоми називаються пірохімічними.

Виконуючи проби на забарвлення полум'я, досліджувану речовину на петлі платинового дротика вносять у безбарвне полум'я пальника. По характерному кольору полум'я довідуються про присутність того або іншого елемента. Забарвленні перлини готують сплавкою досліджуваної речовини з бурою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у вушку платинового дроту над полум'ям. Забарвлення перлів вказує на присутність того або іншого металу. Наприклад, хром фарбує перли в зелений колір, кобальт – у синій, марганець – у фіолетовий.

Корольки металів одержують при прожарюванні вивчаємих мінералів на деревному вугіллі за допомогою паяльної трубки. По їх зовнішньому вигляді можна судити про сполуку випробуваного матеріалу.

Метод розтирання порошків застосовується в тих випадках, коли при розтиранні порошків утворюються забарвлені сполуки або виділяються газоподібні речовини. Наприклад, при розтиранні в фарфоровій ступці декількох кристалів сульфату кобальту(II) із твердим тіоціанатом амонію з'являється синє забарвлення комплексної солі $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_2\text{SO}_4]$:



При розтиранні суміші солі амонію із $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виділяється аміак, який виявляють за характерним запахом.

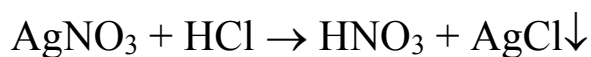
Аналіз сухим способом використовують головним чином у польових умовах для якісного або напівкількісного дослідження мінералів і руд.

У лабораторних умовах найбільше застосування одержали реакції, що відбуваються в розчинах. Досліджувана речовина повинна бути спочатку переведена в розчин, у якому виявляють ті або інші іони - «мокрый» спосіб.

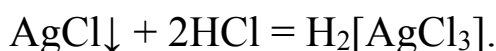
АНАЛІТИЧНИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ

1. Утворення осаду

– **Реакція іонів Ag^+ з хлорид-іонами:** Катіони II аналітичної групи (за кислотно – основною класифікацією) з HCl утворюють осадки білого кольору.



Осад аргентум хлориду розчиняється в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексного іону:



Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину аргентум нітрату додають однаковий об'єм розчину HCl.

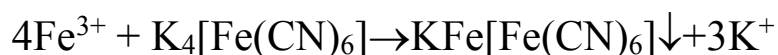
– **Реакція іонів Ba^{2+} із сульфат-іонами.** H_2SO_4 і розчинні у воді сульфати утворюють із Ba^{2+} білий кристалічний осад:



BaSO_4 – малорозчинна сіль сильної кислоти, не розчинна в сильних кислотах.

Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі барію додають 2-3 краплі розведеної сірчаної кислоти. Випробовують отриманий осад стосовно дії HCl.

– **Реакція іонів заліза (III) з гексацианофератом (II) калію.** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у кислому середовищі утворює із Fe(III) темно-синій осад «берлінської лазури»:

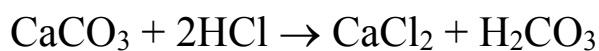


Реакція специфічна. Проведенню реакції заважають окислювачі, що окисляють реактив. Луги розкладають «берлінську лазур» з виділенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

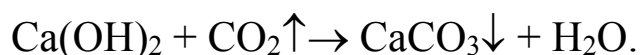
Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі Fe(III) додають рівний об'єм розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2. Виділення газоподібних речовин

– **Реакція аніонів CO_3^{2-} з кислотами.** Сильні мінеральні кислоти розкладають карбонати з виділенням CO_2 :



CO_2 можна виявити за помутнінням вапняної або баритової води, тобто насичених розчинів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



При тривалому насиченні розчину CO_2 помутніння може зникнути:

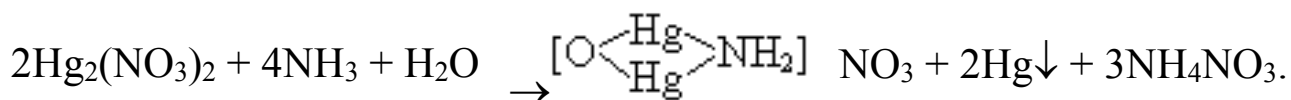


Виконання реакції. У пробірку поміщають 5-6 крапель розчину, що містить карбонат-іони, і доливають приблизно рівний об'єм 2 М розчину HCl . Відразу ж закривають пробірку пробкою, у яку вставлена запаяна трубка з отвором. У трубку попередньо поміщають 1-2 краплі $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

– **Реакція іонів NH_4^+ з лугами.** Під дією лугів із розчинів амонієвих солей при нагріванні виділяється газоподібний аміак:



Аміак, що виділяється, може бути виявлений за посинінням лакмусового або почервонінням фенолфталеїнового паперів, змочених дистильованою водою і внесених в пари, а також за почорнінням фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату ртуті(I):



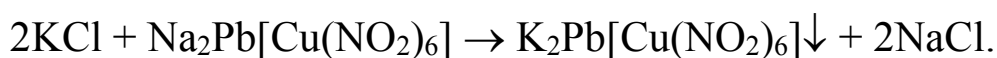
Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину, що містить іони амонію, додають 2-3 краплі розчину лугу та нагрівають.

До отвору пробірки підносять попередньо змочений дистильованою водою індикаторний папір, та спостерігають зміну його забарвлення.

3. *Утворення кристалів. Мікрокристалоскопічні реакції*

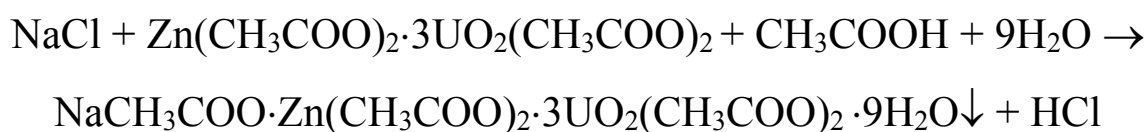
– Реакція іонів K^+ з гексанітрокупратом (II) натрію – свинцю.

Потрійний нітрит – гексанітрокупрат(II) натрію-плюмбуму $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ утворює в нейтральному або слабнокислому (рН 5) середовищі чорні або коричневі кубічні кристали $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$:



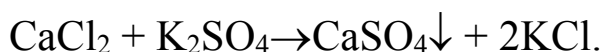
Виконання реакції. На предметне скло наносять краплю розчину солі калію та випаровують досуха. Поміщають поруч краплю реактиву і змішують паличкою із сухим залишком. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів.

– Реакція іонів Na^+ із цинк – ураніл ацетатом. З розчинів солей натрію, підкислених оцтовою кислотою, цинк-ураніл ацетат $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3UO_2(CH_3COO)_2$ осаджує зеленувато-жовті тетраедри ацетату натрій – цинку – уранілу:



Виконання реакції. На предметне скло наносять краплю розчину солі натрію, випарюють досуха, поміщають поруч краплю розчину реактиву й кінцем скляної палички з'єднують із сухим залишком. Через 2-3 хвилини розглядають під мікроскопом форму і кольори кристалів.

– Реакція іонів Ca^{2+} з розчинними сульфатами. Іон SO_4^{2-} осаджує Ca^{2+} з досить концентрованих розчинів його солей:

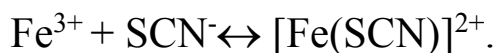


CaSO_4 нерозчинний в кислотах і лугах. При проведенні мікрокристалоскопічної реакції CaSO_4 утворює білі голчасті зібрані в пучки кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це відрізняє Ca^{2+} від Ba^{2+} та Pb^{2+} .

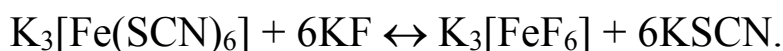
Виконання реакції. До краплі розчину солі кальцію на предметному склі додають краплю розчину K_2SO_4 і упарюють до появи окантовки по краю краплі. Розглядають під мікроскопом форму та забарвлення кристалів.

4. *Зміна кольорів розчину*

– *Реакція іонів Fe^{3+} з тіоціанатом амонію або калію.* NH_4SCN або KSCN у кислому середовищі утворює із іонами Fe^{3+} комплексні тіоціанати заліза, що забарвлюють розчин у кроваво-червоний колір:



Склад комплексу, що утворюється, непостійний і може залежно від концентрації іонів Fe^{3+} і SCN^- коливатися від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. При надлишку реактиву рівновага цієї оборотної реакції зрушується вправо та забарвленість розчину підсилюється. Появі забарвлення заважають речовини, що утворюють комплекси з Fe^{3+} , наприклад, фториди:



Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину, що містить Fe^{3+} , додають 1-2 краплі розчину тіоціанату (NH_4SCN або KSCN). Спостерігають за зміною забарвлення розчину. Вивчають дію надлишку KF на розчин.

5. *Проба на забарвлення полум'я*

Виконуючи проби на забарвлення полум'я, досліджувану речовину (у вигляді солі) на петлі платиного дротика вносять у безбарвне полум'я пальника. За характерним забарвленням полум'я довідуються про присутність того або іншого елементу.

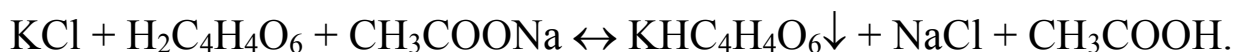
Забарвлення полум'я деякими елементами

<i>Іон</i>	<i>Забарвлення полум'я</i>	<i>Іон</i>	<i>Забарвлення полум'я</i>
Натрію	Яскраво-жовтий	Барію	Жовто-зелений
Калію	Фіолетовий	Літію	Малиновий
Кальцію	Цегляно-червоний	Купруму і бору	Яскраво-зелений
Стронцію	Карміново-червоний	Плюмбуму і арсенію	Блідо-голубий

УМОВИ ВИКОНАННЯ РЕАКЦІЇ

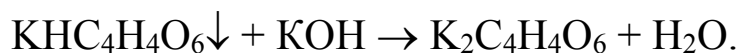
Виконуючи аналітичну реакцію, дотримуються умов, які визначаються властивостями продукту, що утворюється. При недотриманні цих умов результат не може вважатися достовірним. Найбільше важливо дотримуватися наступних умов: кислотності та концентрації розчину, порядку додавання речовин, температури, перемішування.

Розглянемо необхідність дотримання цих умов на прикладі реакції іонів K^+ з винною кислотою з утворенням малорозчинного калію гідротартрату:

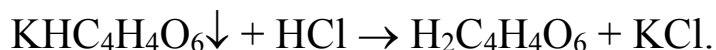


1. У міру проходження реакції у розчині накопичуються іони H^+ , за рахунок оцтової кислоти, внаслідок чого рівновага реакції зрушується у зворотний напрямок. Для запобігання вищесказаного до реагуючої

суміші додають декілька крапель натрію ацетату. Звичайно реакцію проводять при рН 5-7. У сильнолужному середовищі відбувається розчинення осаду з утворенням середньої солі:



У сильнокислому середовищі осад розчиняється з виділенням винної кислоти.



2. Концентрації аналізованого розчину і реактиву повинні бути високими.
3. Реакцію проводять при пониженій температурі, тому що розчинність калію гідротартрату збільшується з підвищенням температури розчину.
4. Калію гідротартрат здатний утворювати пересичені розчини, тому потирання стінок пробірки скляною паличкою прискорює утворення осаду.

Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину солі калію та додають 2 краплі розчину винної кислоти і 2-3 краплі ацетату натрію CH_3COONa . Охолоджують під струменем холодної води та труть скляною паличкою об стінки пробірки. Через деякий час спостерігають утворення білого кристалічного осаду. Вивчають і записують властивості осаду, що випав:

- розчинність у холодній і гарячій воді;
- відношення до дії мінеральних кислот і лугів;
- відношення до оцтової і винної кислот.

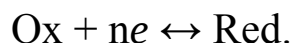
2.3. ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Багато методів хімічного аналізу засновані на використанні окислювально-відновних реакцій, у яких відбувається взаємодія речовин, що супроводжується передачею електронів. Відновники при цьому окислюються, віддаючи електрони, окислювачі – відновлюються, приймаючи їх. Число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, прийнятих окислювачем. Відновник при віддачі електронів перетворюється у свою окислену форму; окислювач при їхньому прийомі – у свою відновлену форму.

Сполуки, у яких даний елемент перебуває у найвищій ступені окислення, можуть проявляти тільки властивості окислювачів. Якщо в сполуці елемент перебуває в нижчому ступені окислювання, така сполука може бути тільки відновником. Сполуки, що містять елементи в проміжних ступенях окислювання, можуть проявляти як окислювальні, так і відновні властивості, залежно від умов проведення реакції.

У розчині, що містить окислену (Ox) і відновлену (Red) форми деякого компонента, існує рівновага:



Форми Ox і Red складають редокс-пару.

У передачі електронів буде приймати участь занурений у розчин металевий електрод (з інертного металу, наприклад, із платини або з металу, що є відновленою формою). На електроді виникає потенціал, що відображає здатність системи приймати чи віддавати електрони.

Цей потенціал, виміряний відносно стандартного електроду порівняння (водневий електрод), називається **електродним потенціалом** або **потенціалом системи** (E). При $E > 0$ в системі переважають окислювальні властивості (рівновага зсунута вправо), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага зсунута вліво).

Потенціал системи залежить від складу розчину, температури, природи речовин у відповідності з рівнянням Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

де a_{Red} і a_{Ox} – активності відновленої і окисленої форм;

n_e – кількість електронів у напівреакції;

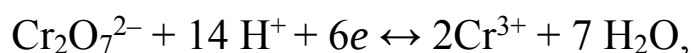
E° – стандартний потенціал; він дорівнює потенціалу системи, в якій активності відновленої і окисленої форм дорівнюють 1.

При 25 °C множник $\frac{2,303 RT}{n_e F}$ дорівнює 0,059 В при $n_e = 1$.

Рівняння Нернста часто застосовують у концентраційному вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} .$$

Вираз під знаком логарифма має такий же вигляд, як вираз ЗДМ для напівреакції в стандартному вигляді (приєднання електронів). Наприклад, для напівреакції:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{6F} \lg \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}} .$$

При запису рівняння Нернста, як і при запису рівнянь ЗДМ, активності конденсованої фази та розчинника вважаються постійними величинами, тож входять до значення E° .

Стандартний потенціал пов'язаний з константою ЗДМ напівреакції:

$$E^\circ = \frac{2,303RT}{n_e F} \lg K.$$

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Вос}}^0) \cdot n}{0,059},$$

де n – кількість електронів (найменше спільне кратне).

Якщо $\lg K > 0$, $K > 1$, то реакція іде в прямому напрямку.

Якщо $\lg K < 0$, $K < 1$, то реакція піде в зворотньому напрямку.

Якщо $K > 10^8$, то це свідчить, що реакція проходить практично повністю.

Порівнюючи електродні потенціали для різних пар Ох/Red, можна зробити висновки про можливість протікання окислювально-відновних реакцій. Якщо електрорушійна сила $EPC = (E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0) > 0$, то реакція іде в прямому напрямку.

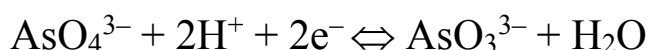
При виборі реагентів для окислювально-відновних перетворень досить порівняти значення стандартних потенціалів відповідних напівреакцій.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахувати формальний потенціал системи

$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ при $\text{pH} = 8$ ($E^\circ_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57\text{В}$)

Розв'язання



За рівнянням Нернста

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^\circ_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} [\text{H}^+]^2$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8 \quad [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ моль/л}$$

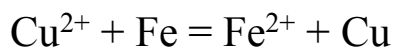
$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - 0,46 = 0,11 \text{ В}$$

Приклад 2. Визначте напрямок протікання ОВР між двома редокс-парами $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,47 \text{ В}$ та $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$

Розв'язання

Якщо $\text{ЕРС} = E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{Red}}^\circ > 0$, то реакція іде в прямому напрямку. Якщо порівняти E° для двох пар, то побачимо, що окислювачем повинен бути Cu^{2+} , а відновником Fe .

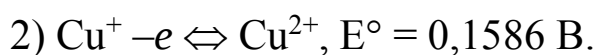
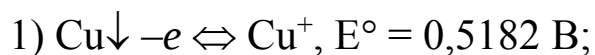
$$\text{ЕРС} = E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{Red}}^\circ = 0,34 - (-0,47) = 0,81 \text{ В} > 0. \text{ Тобто іде реакція}$$



Приклад 3. Для розчинення металів і сплавів застосовують розчини HCl , HNO_3 , H_2SO_4 або NaOH . Які розчинники можна застосувати для розчинення сплавів на основі міді? Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

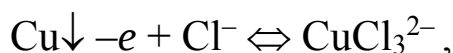
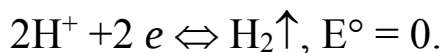
Розв'язання

Мідь розчиняється внаслідок окислення:



Розглянемо напівреакції, що зумовлюють розчинення в різних розчинниках.

У розчині HCl:



$$E^\circ = 0,5182 \text{ В} - 0,059 \lg \beta_3 = 0,1819 \text{ В}.$$

Окислення міді не відбудеться, оскільки

$$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{CuCl}_3^{2-}/\text{Cu}} = 0 - 0,1819 < 0$$

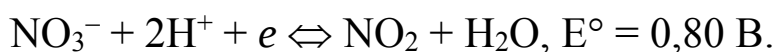
У концентрованій сірчаній кислоті:



Окислення міді теж не відбудеться, оскільки $E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2} < E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}\downarrow}$.

$$\text{EPC} < 0$$

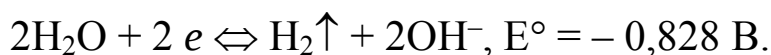
У концентрованій азотній кислоті:



Окислення міді відбудеться, оскільки

$$E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} > E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}\downarrow}. \quad \text{EPC} = 0,80 - 0,152 > 0.$$

У розчині NaOH:



$$E^\circ = 0,5182 \text{ В} + 0,059 \lg K_s = -0,349 \text{ В}.$$

Окислення міді не відбудеться, оскільки $\text{EPC} = -0,828 - (-0,349) < 0$.

Таким чином, сплави на основі міді слід розчиняти в HNO_3 .

Лабораторна робота № 2

Окислювально-відновні реакції для виявлення і розділення катіонів та аніонів

Для кожної окислювально-відновної реакції перевірте розстановку коефіцієнтів методом електронно-іонного балансу, визначте окисник та відновник.

РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ

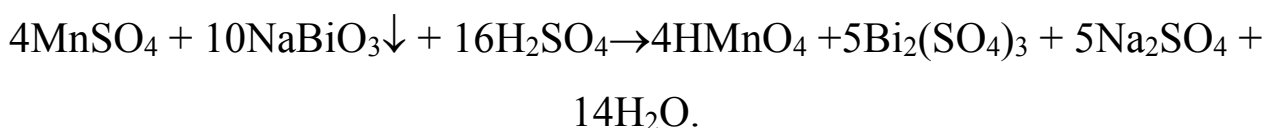
Реакції окислення-відновлення використовують найчастіше для визначення катіонів Mn^{2+} , Cr^{3+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , As(III) , As(V) .

Реакції іонів Mn^{2+}

При дії окислювачів Mn^{2+} в кислому середовищі окислюється до аніону MnO_4^- , що має в розчинах характерне малинове забарвлення.

Для визначення Mn^{2+} використовують наступні окисники:

– **вісмутат натрію**. Реакція проводиться в присутності сірчаної кислоти:



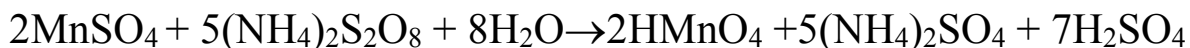
Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі Mn^{2+} додають 1-2 краплі концентрованої сірчаної кислоти та кілька крупинок вісмутату натрію.

– **діоксид плюмбуму**. Реакція проводиться в присутності нітратної кислоти при нагріванні:



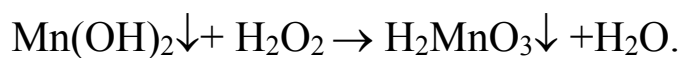
Виконання реакції. У пробірку вносять на кінці шпателью PbO_2 , а потім декілька крапель розведеної нітратної кислоти та нагрівають суміш на киплячій водяній бані. У нагріту суміш додають 1 краплю розчину солі Mn^{2+} і нагрівають 10-15 хвилин, струшуючи час від часу реакційну суміш.

– **персульфат амонію.** Реакція проводиться в кислому середовищі:



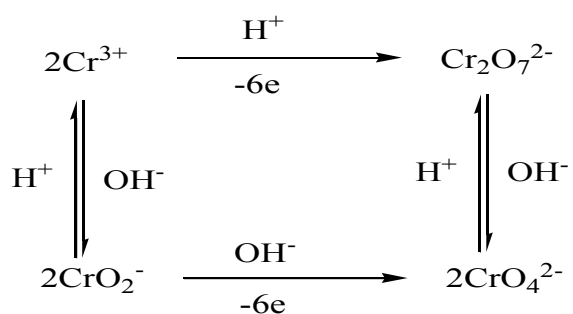
Виконання реакції. Реакція проводиться при нагріванні в присутності каталізатора AgNO_3 , який перешкоджає перетворенню MnSO_4 в бурий осад H_2MnO_3 .

В лужному середовищі Mn^{2+} окислюється з утворенням темно-бурого осаду H_2MnO_3 . В якості окислювача використовують пероксид водню:



Для Cr^{3+} характерні окислювально-відновні реакції $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{6+}$.

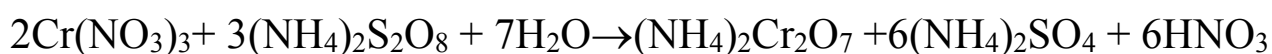
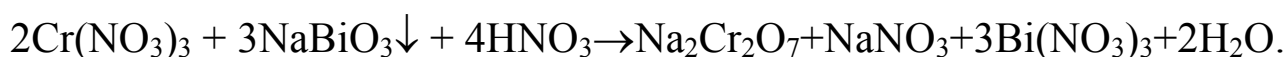
Стан іонів хрому у розчині:



Реакції іонів Cr^{3+}

– з **вісмутатом натрію** або з **персульфатом амонію**. При дії NaBiO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у присутності розведеної нітратної кислоти

зелені або фіолетові розчини хрому(III) окислюються в сполуки хрому(VI) – дихромати, забарвлені в жовто-гарячий колір ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



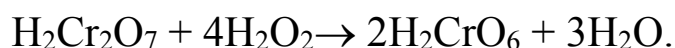
Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 3-5 крапель нітратної кислоти та вісмутат натрію на кінці шпателью.

– **з пероксидом водню.** При дії H_2O_2 у лужному середовищі іони Cr^{3+} окислюються в іони хрому(VI) (CrO_4^{2-}), забарвлені в жовтий колір:



Виконання реакції. У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину солі Cr^{3+} , додають 5 крапель H_2O_2 , 3 краплі 2 М КОН і нагрівають суміш до кипіння.

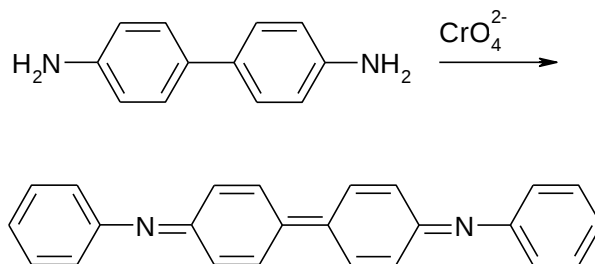
- **Реакція утворення надхромової кислоти.** При дії H_2O_2 на підкислені розчини хромату або дихромату утворюється надхромова кислота H_2CrO_6 , внаслідок чого розчин забарвлюється в синій колір:



У водному розчині надхромова кислота дуже нестійка. Вона розкладається з утворенням Cr^{3+} і синє забарвлення швидко переходить у зелене. При екстракції діетиловим етером або аміловим спиртом забарвлення органічного шару зберігається значно довше.

Виконання реакції. До отриманого в попередньому досліді розчину натрію хромату додають H_2SO_4 до кислої реакції, 0,5 мл амілового спирту і 2-3 краплі розчину H_2O_2 , перемішують.

- **Реакція іонів Cr(VI) з бензидином.** Бензидин окислюється іонами хрому(VI) у присутності оцтової кислоти з утворенням продукту синього кольору.



бензидинова синь

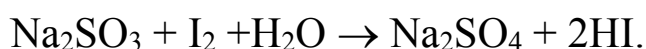
Виконання реакції. Краплю отриманого при реакції Cr^{3+} з H_2O_2 розчину хромату наносять на смужку фільтрувального паперу і діють на нього краплиною розчину ацетату бензидину. Пляма забарвлюється в синій колір.

РЕАКЦІЇ ВИЯВЛЕННЯ АНІОНІВ

Реакції окислення-відновлення використовуються для визначення аніонів SO_3^{2-} , Cl^- , I^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В якості окислювачів додають KMnO_4 , йодну або хлорну воду, в якості відновників – SnCl_2 , метали (Zn, Al).

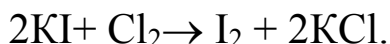
Виявлення аніонів дією окислювачів

– **Реакція іонів SO_3^{2-} з йодною водою.** Йодна або бромна вода окисляє сульфіти до сульфатів:



Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину сульфїт-іона додають 2-3 краплі йодної води.

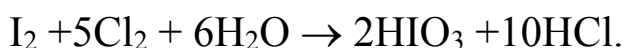
– **Реакція іонів I^- із хлорною водою.** Хлорна вода легко витісняє вільний йод з йодиду:



Якщо реакцію проводять у присутності хлороформу або бензолу, то I_2 , який виділився, забарвить органічний шар у фіолетовий колір. Реакцію проводять у кислому середовищі, тому що в лужному забарвлення йоду не відбувається:



Хлорну воду додають по краплях, тому що її надлишок окислює йод, що утворився, до йодноватої кислоти:



Виконання реакції. До 2 краплин розчину KI додають 2-3 краплі H_2O , 2-3 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і декілька краплин хлороформу або бензолу, потім по краплях хлорну воду, щораз добре збовтуючи вміст пробірки.

– **Реакція іонів Cl^- з $KMnO_4$.** У кислому середовищі хлориди при дії такого сильного окислювача, як $KMnO_4$, здатні окислюватись до вільного хлору Cl_2 :



Виділення вільного хлору легко виявити за посинінням йодид-крахмального папірця, до складу якого входять KI і крохмаль ($Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-$).

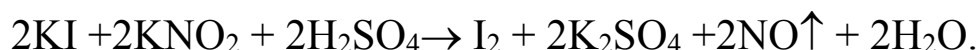
Виконання реакції. До 4-5 крапель розчину Cl^- додають 3-4 краплі 1 М H_2SO_4 , потім 4-5 крапель $KMnO_4$.

– **Реакція іонів NO_2^- з $KMnO_4$.** У сірчанокиислому середовищі $KMnO_4$ окислює нітрит-іон, що супроводжується знебарвленням розчину:



Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину KNO_2 додають 1-2 краплі 1 М розчину H_2SO_4 і 1 краплю розчину KMnO_4 . Пробірку нагрівають на водяній бані.

– **Реакція іонів NO_2^- з йодидом калію.** У кислому середовищі нітрит-іони окисляють йодид-іони до вільного йоду, що виявляють за посинінням розчину крохмалю:



Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину KI додають 1 краплю 1 М H_2SO_4 і 1-2 краплі розчину KNO_2 . Йод, який виділився, екстрагують декількома краплями бензолу або хлороформу.

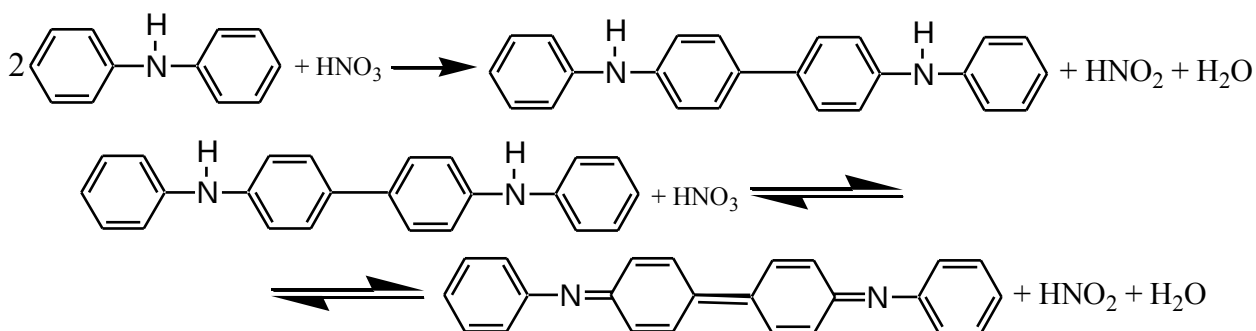
Виявлення аніонів дією відновників:

– **Реакція відновлення іонів NO_3^- .** При відновленні нітрат-іонів алюмінієм або цинком утвориться аміак, виділення якого виявляють за зміною кольорів вологого індикаторного паперу:



Виконання реакції. У пробірку з 3-4 краплями розчину нітрату натрію додають декілька крапель 2 М NaOH і 1-2 шматочки металевого Al . Пробірку закривають ватним тампоном для затримки бризок лугу. Поверх тампону поміщають смужку вологого індикаторного паперу і залишають на кілька хвилин. Пробірку можна злегка підігріти.

– **Реакція іонів NO_3^- з дифеніламіном.** Дифеніламін відновлює нітрати, окисляючись при цьому до дифенілбензидину та потім до дихинондиаміну, що має синій колір:



Виконання роботи. На предметне скло поміщають 2-3 краплі розчину дифеніламіну в концентрованому розчині H_2SO_4 . Вносять туди ж на кінчику скляної палички небагато випробуваного розчину нітрату і перемішують.

2.4. РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ В АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

В аналітичній хімії часто використовують реакції, в результаті яких утворюються нерозчинні речовини. Нерозчинними можна вважати ті речовини, розчинність яких менша від $1 \cdot 10^{-3}$ г/л. Для реакції в загальному вигляді



термодинамічний вираз закону діючих мас (**ЗДМ**) має вигляд:

$$K_s^T = a_{\text{M}}^m \cdot a_{\text{A}}^n$$

Отже, добуток концентрацій (активностей) іонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту при сталих температурі і тиску є величина стала. Останню називають добутком розчинності і позначають **ДР**.

$$\text{ДР} = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$$

Правило добутку розчинності осадів може застосовуватися тільки в певних межах, а саме тоді, коли концентрація насиченого розчину електроліту не перевищує 10^{-4} моль/л. В інших випадках треба користуватися величиною K_s^T , яка пов'язана з ДР співвідношенням:

$$\text{ДР} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{a_M^m \cdot a_A^n}{f_M^m \cdot f_A^n} = \frac{K_s^T}{f_M^m \cdot f_A^n},$$

де f – коефіцієнт активності катіона і аніона.

З рівняння ДР видно:

1. Зі збільшенням концентрації одного з іонів у розчині зменшується концентрація другого іона. Отже при додаванні до розчину реактиву, в якому міститься однойменний з осадом іон, розчинність осаду зменшується.

2. Якщо добуток концентрацій іонів в розчині не рівняється ДР, то осад повинен або розчинитися ($\text{ДР} > [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$), або утворитися ($\text{ДР} < [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$). Тому для розчинення осаду треба зменшити концентрацію одного з іонів осаду, наприклад, за допомогою побічних реакцій.

Розчинність речовини – це кількість її в даному об'ємі розчину. Розчинність (в моль/л) зв'язана з ДР співвідношенням:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}}{m^m \cdot n^n}}.$$

В реальних умовах на рівновагу гетерогенної системи впливають електростатичні та хімічні взаємодії. В присутності сторонніх іонів, які створюють навколо осаду іонну атмосферу, але не вступають з ними в хімічні реакції, а також при достатньо великих концентраціях однойменних іонів, розчинність осаду збільшується ($\mu \neq 0$).

Збільшення розчинності осаду в присутності сторонніх іонів називається сольовим ефектом.

До збільшення розчинності осаду приводить також протікання побічних реакцій з іонами, з яких складається осад.

В системі, що містить два осади зі спільним аніоном, рівноважні концентрації катіонів знаходяться у відношенні, яке визначається добутками розчинності цих осадів. Наприклад, у розчині над осадами BaSO_4 , $\lg K_s = -9,96$, та SrSO_4 , $\lg K_s = -6,50$, рівноважний склад має задовольняти двом рівнянням ЗДМ:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9,96}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6,5}.$$

Виключення спільного множника – рівноважної концентрації сульфату – приводить до відношення:

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{10^{-9,96}}{10^{-6,5}} = 10^{-3,46}$$

За цим співвідношенням можна визначити, який осад випаде першим при додаванні осаджувача до розчину, що містить обидва катіони. Для цього досить обчислити відношення початкових концентрацій обох катіонів.

Якщо $\frac{C(\text{Ba}^{2+})}{C(\text{Sr}^{2+})} > 10^{-3,46}$, то в процесі утворення першого осаду значення дробу повинно зменшуватись, тож першим випаде осад сульфату барію.

Якщо $\frac{C(\text{Ba}^{2+})}{C(\text{Sr}^{2+})} < 10^{-3,46}$, то в процесі утворення першого осаду значення дробу повинно збільшуватись. Для цього повинен

зменшитися знаменник дробу, тож першим випадке осад сульфату стронцію. В цьому випадку осад сульфату барію почне випадати лише тоді, коли концентрація Sr^{2+} зменшиться до значення

$$[\text{Sr}^{2+}] = 10^{-3,46} \cdot c(\text{Ba}^{2+}).$$

Аналогічно визначається черговість осадження осадів, що мають спільний катіон.

Обираючи умови осадження, слід мати на увазі, що на положення рівноваги розчинення, а, значить, і розчинність осаду, впливають температура, іонна сила розчину, надлишок осаджувача та конкуруючі реакції іонів осаду, зокрема, утворення гідроксокомплексів катіону M^{n+} і протонування аніону A^{m-} .

Реакції осадження використовуються для розділення та визначення катіонів та аніонів, а також в кількісному аналізі (гравіметрія, осаджувальна титриметрія і т. д.)

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Якою буде розчинність осаду CaCO_3 :

- 1) у воді;
- 2) в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,1 моль/л
- 3) при $\text{pH} = 5$
- 4) в присутствіи 0,01 М розчину CaCl_2 ?

Розв'язання

- 1) Реакція розчинення осаду:



$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S; [\text{CO}_3^{2-}] = S. \text{ДР} = S^2$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\text{ДР}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) Значення добутку розчинності в цьому рівнянні залежить від іонної сили розчину. При розчиненні осаду в розчині KNO_3 на коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} впливає іонна сила, яка дорівнює:

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

Обчислити коефіцієнти активності іонів осаду можна за формулою $-\lg f_i = 0,512 z_i^2 \sqrt{\mu}$, або за таблицею для двохзарядних іонів:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,33$$

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

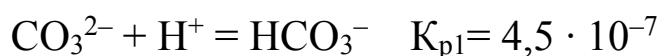
$$K_s^T = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot S^2$$

Звідси у розчині KNO_3 розчинність осаду

$$S = \sqrt{\text{ДР} / f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9} / (0,33)^2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Розчинність CaCO_3 в присутності електроліта збільшилася у 3 рази.

3) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f=1$. Разом з головною реакцією, проходить побічна реакція зв'язування CO_3^{2-} іонами водню, які присутні в розчині при $\text{pH} = 5$.



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 10^{-5}$$

$$\alpha = [\text{CO}_3^{2-}] / C_{\text{общ}} = K_{p1} \cdot K_{p2} / [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{p1} + K_{p1} \cdot K_{p2} = 2,25 \cdot 10^{-9}$$

$$S = \sqrt{\text{ДР} / \alpha (\text{Ca}^{2+}) \cdot \alpha (\text{CO}_3^{2-})} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9} / 2,25 \cdot 10^{-9}} = 1,5 \text{ моль/л.}$$

4) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f=1$.

Позначимо розчинність через S . Тоді в розчині буде по S молей Ca^{2+} та CO_3^{2-} . Однак іони Ca^{2+} утворюються також в результаті дисоціації CaCl_2 . Тоді $[\text{Ca}^{2+}] = S + 0,01$ моль/л

$$DP = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot (S + 0,01) = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Оскільки розчинність CaCO_3 дуже мала, величиною S у порівнянні з $0,01$ можна знехтувати, отже $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01$ моль/л.

$$DP = S \cdot 0,01$$

$$S = DP / [\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В присутності однойменних іонів розчинність осаду зменшилась.

Приклад 2. Добуток розчинності $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює $2 \cdot 10^{-29}$. Обчислити розчинність солі в г/л і концентрацію кожного з іонів в насиченому розчині.

Розв'язання



Якщо молярна концентрація розчину $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює x , то концентрація іонів: $[\text{Ca}^{2+}] = 3x$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$$

$$DP = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$108x^5 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$x = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Щоб обчислити концентрацію в насиченому розчині в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити на молярну масу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

$$S = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 310,18 = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 40 = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 95 = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$$

Приклад 3. Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,02 н розчину BaCl_2 з 5 мл 0,1 н розчину Na_2CO_3 ($\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$)

Розв'язання

Оскільки концентрація вихідних розчинів виражена через нормальність, потрібно обчислити молярні концентрації розчинів.

0,02 н розчин BaCl_2 відповідає 0,01 М розчину, а 0,1 н розчин Na_2CO_3 відповідає 0,05 М.

Після змішування розчинів, концентрації іонів будуть розраховуватися по формулі

$$[\text{A}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{заг}}}$$
$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$$

$1,35 \cdot 10^{-4} > 5,1 \cdot 10^{-9}$, тобто осад випаде.

Приклад 4

До розчину з молярними концентраціями Ag^+ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л і Pb^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л додають розчин з молярною концентрацією HCl 3 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

Розв'язання

Рівняння ЗДМ для осадів AgCl та PbCl_2 мають вигляд:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,74},$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 10^{-4,87}.$$

Для виключення спільного множника – рівноважної концентрації Cl^- – перше рівняння треба піднести до квадрату і почленно розділити його на друге рівняння:

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{(10^{-9,74})^2}{10^{-4,87}} = 10^{-14,61}.$$

Обчислимо відношення початкових концентрацій, аналогічне відношенню рівноважних концентрацій:

$$\frac{(c(\text{Ag}^+))^2}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Оскільки $\frac{(c(\text{Ag}^+))^2}{c(\text{Pb}^{2+})} > 10^{-14,61}$, першим випадє осад AgCl .

Рівноважна концентрація Ag^+ на початок утворення осаду PbCl_2 дорівнюватиме:

$$[\text{Ag}^+]^2 = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18},$$

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

2.5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

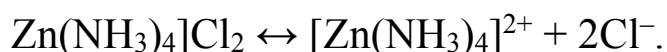
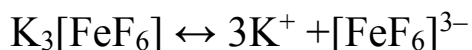
В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Складні іони, утворені різними іонами або іонами і молекулами, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються **комплексними**. Комплексними називають сполуки, що утворюють у твердому стані кристалічну решітку, вузли якої містять комплексні іони (останні існують і в розчині).

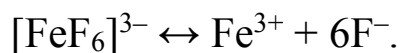
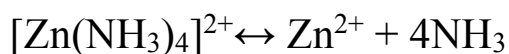
Атом (іон) металу, який приєднує до себе протилежно заряджені іони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний іон, називається **атомом – комплексоутворювачем** або **центральною атомом**. А іони або молекули, які безпосередньо з ним зв'язані, називаються адендами або **лігандами**.

Координаційним числом називають кількість хімічних зв'язків, які витрачає комплексоутворювач на приєднання лігандів. Так як ліганд може утворювати з центральним іоном декілька зв'язків, то не завжди можна визначати координаційне число як кількість лігандів, координованих навколо центрального іона. Центральний атом комплексу та ліганди утворюють внутрішню сферу. А протііони комплексу (якщо вони є) – зовнішню сферу. Заряд комплексу дорівнює алгебраїчній сумі зарядів простих іонів, що його складають.

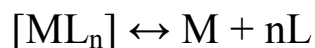
У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють на прості й комплексні іони практично повністю:



Подальша дисоціація комплексного іону відбувається незначною мірою:



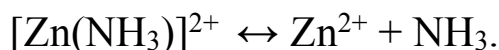
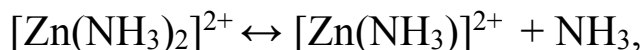
Їх дисоціація підлягає закону діючих мас і кількісно оцінюється **константою нестійкості ($K_{нест.}$)** або її **оберненою величиною – константою стійкості ($\beta = 1/K_{нест.}$)**. В аналітичній хімії часто використовують константу рівноваги реакції дисоціації або розпаду комплексних іонів – **константою нестійкості комплексу $K_{нест.}$**



$$\hat{E}_{\text{іаїіò.}} = \frac{[\text{İ}]\cdot[\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}.$$

$K_{\text{нест.}}$ залежить від природи комплексу та температури.

Дисоціація комплексних іонів відбувається ступінчате:



Кожному рівнянню дисоціації відповідає своя константа нестійкості (ступінчата константа нестійкості).

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки з органічними лігандами. Органічні реактиви, взаємодіючи з неорганічними іонами, утворюють комплекси за рахунок електровалентних (водень органічного реактиву заміщується на метал) і координаційних зв'язків. Отже, органічна сполука може бути аналітичним реактивом тоді, коли до її складу входять солетворні групи, у яких водень може заміщуватися на метал ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $\equiv\text{C}-\text{SH}$), і комплексотворні групи, у яких виникають координаційні зв'язки з металом ($=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{C}=\text{S}$).

У цих випадках молекули реактиву приєднуються до центрального іона металу не одним, а кількома зв'язками, створюючи конфігурацію, подібну до клішні раку, тому такі комплекси називають *хелатними*.

Внутрішньокомплексними називають сполуки, в яких іон металу зв'язаний головним і додатковим зв'язками з однією і тією ж самою молекулою ліганду. У цих комплексах метал з реактивом

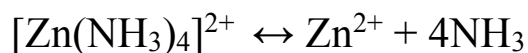
утворює один або кілька циклів. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів (хелатний ефект).

Властивості комплексних сполук (стійкість, інтенсивне забарвлення, мала розчинність, летючість та ін.) широко використовують для одержання інформації про якісний й кількісний склад проби, що лежить в основі багатьох хімічних і фізичних методів аналізу. Деякі комплексні сполуки металів з органічними аміносполуками є біологічними каталізаторами-ферментами. Це гемоглобін крові, хлорофіл, вітамін В₁₂.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити процент розпаду комплексу в 1 М розчині солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо $K_{\text{нест.}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання



Тому

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$$

Якщо позначити $[\text{Zn}^{2+}] = x$, то $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = C_{\text{заг}} - [\text{Zn}^{2+}] = 1 - x$,
 $[\text{NH}_3] = 4x$.

Тоді

$$K_{\text{нест.}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x}$$

x значно менше 1, тому величиною x у знаменнику можна знехтувати, тоді $256x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

$$X = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тобто $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4 \%$ комплексного іону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розпадеться в 1 М розчині.

Лабораторна робота № 3

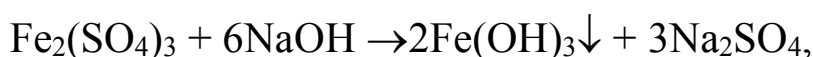
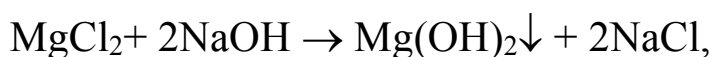
Виявлення й розділення іонів з використанням реакцій осадження та комплексоутворення

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЙ ОСАДЖЕННЯ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ І РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ

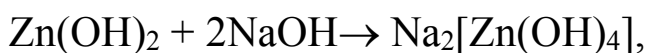
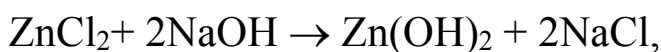
Осадження і розчинення гідроксидів. Велика група катіонів осаджується у вигляді гідроксидів, що використовується для розділення цих катіонів.

На підставі властивостей утворених гідроксидів виділяють наступні аналітичні групи:

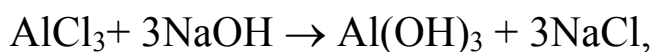
1. Катіони металів, які не осаджуються при дії лугів – Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .
2. Катіони металів, що осаджують у вигляді гідроксидів: – нерозчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .



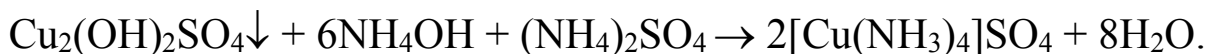
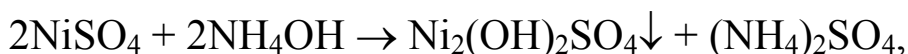
- розчинних у надлишку NaOH і NH_4OH – Zn^{2+} .



- розчинних у надлишку NaOH і нерозчинних у надлишку NH_4OH – Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} .

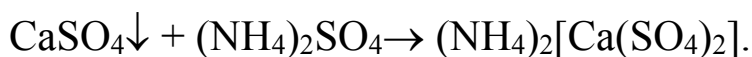
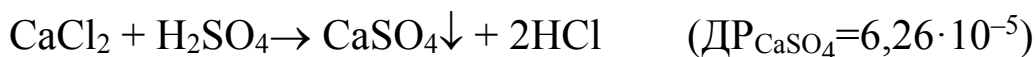
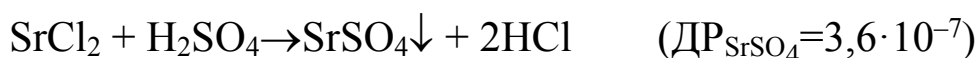
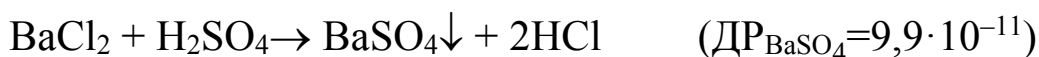


– розчинних у надлишку NH_4OH і нерозчинних у надлишку NaOH – Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} .



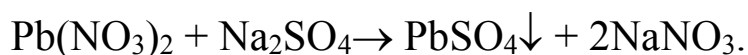
Виконання реакцій. До 2-3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2-3 краплі 2 М розчину NaOH . Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії розбавлених та концентрованих HCl , NH_4OH і надлишку NaOH .

Осадження і розчинення сульфатів. Катіони s^2 -елементів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} осаджуються сірчаною кислотою у вигляді сульфатів, нерозчинних у кислотах і лугах. Найменш розчинний барію сульфат; кальцію сульфат значно розчиняється у воді, тому його осаджують із спиртово-водних сумішей; кальцію сульфат розчиняється в концентрованому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з утворенням комплексного аніону $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.



Виконання реакції. Змішують у пробірці 2-3 краплі розчину солі металу з 3-4 краплями розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії CH_3COOH , HCl , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Сірчана кислота і розчинні сульфати також осаджують іони Pb^{2+} :



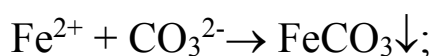
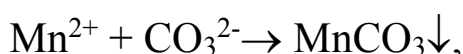
Осад розчинний при нагріванні з розчинами лугів:



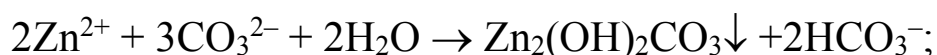
Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину солі свинцю додають 3-4 краплі розведеної сірчаної кислоти. Вивчають відношення осаду до дії лугів, HNO_3 .

Осадження та розчинення карбонатів. Карбонати натрію і калію осаджують катіони деяких s^1 - і s^2 -елементів (Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), ряду p – елементів (Pb^{2+}) і більшості d – елементів (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}). При взаємодії Na_2CO_3 і K_2CO_3 із солями катіонів утворюються карбонати, гідроксиди і основні солі. Це пояснюється гідролізом як катіону, так і карбонат – іону. Стосовно дії карбонатів Na_2CO_3 і K_2CO_3 катіони металів можна розділити на наступні групи:

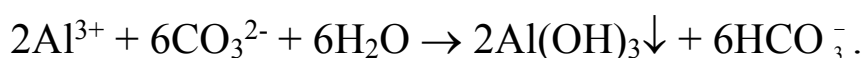
– катіони, карбонати яких менш розчинні, ніж гідроксиди, випадають в осад у вигляді карбонатів – Mn^{2+} , Fe^{2+} :



– катіони утворюють основні солі – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} :



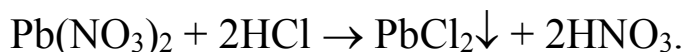
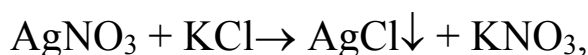
– катіони внаслідок гідролізу випадають в осад у вигляді гідроксидів – Ti^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} :



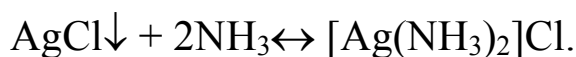
Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі металу (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) у пробірці додають 1-2 краплі

розчину Na_2CO_3 або K_2CO_3 . Вивчають дію HCl , CH_3COOH , NH_4OH на осад.

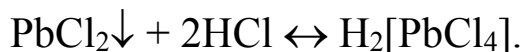
Осадження та розчинення хлоридів. У вигляді хлоридів осаджуються іони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} :



Осад AgCl розчиняється в надлишку розчину аміаку з утворенням хлориду діаміакату срібла:



Осад PbCl_2 розчинний у лугах, а також у надлишку HCl і хлориду лужного металу:



PbCl_2 розчинний у гарячій воді та при охолодженні розчину знову випадає у вигляді осаду.

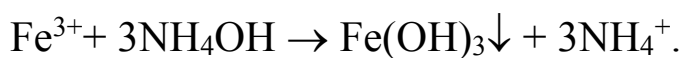
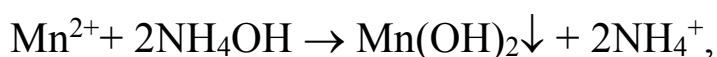
Виконання реакції. До 3-4 крапель солі металу у пробірці додають 3-4 краплі розведеної HCl . Вивчають відношення осадів до дії NaOH , NH_4OH , HCl , а також нагрівання.

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З УЧАСТЮ НЕОРГАНІЧНИХ ЛІГАНДІВ

Найбільше аналітичне значення мають наступні типи неорганічних комплексів.

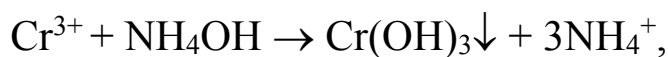
Амінокомплекси утворюють в основному іони d-елементів. Іони в ступені окислення +1 (Ag^+ , Cu^+) утворюють діамінові комплекси; в ступені окислення +2 і +3 – тетраамінові комплекси (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) і гексаамінові (Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+}). Утворення амінокомплексів з іонами d-елементів відбувається за рахунок неподіленої електронної пари атому нітрогену ліганду. Стійкість амінокомплексів зростає зі збільшенням заряду комплексоутворювача і зменшенням його радіуса. Утворення катіонами деяких металів амінокомплексів використовується для їх розділення. Так стосовно дії аміаку катіони металів можна розділити на наступні групи:

– катіони Mn^{2+} , Fe^{3+} осаджуються у вигляді гідроксидів, та не розчиняються в надлишку NH_4OH та NaOH :



Виконання реакцій. До 2-3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2-3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення осаду та вивчають відношення осаду до дії HCl , NaOH і надлишку NH_4OH ;

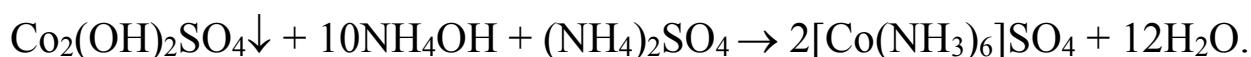
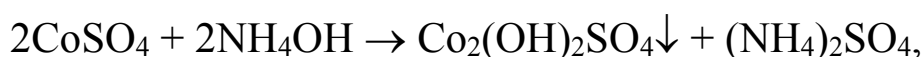
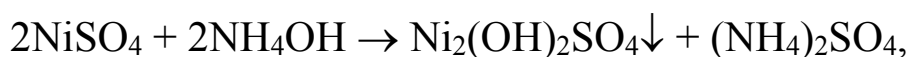
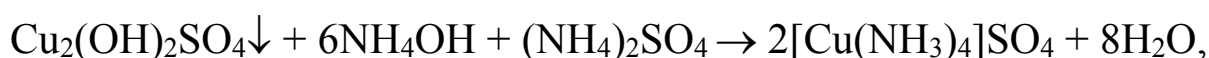
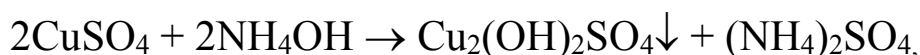
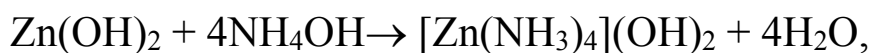
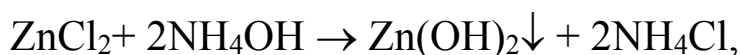
– катіони Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} осаджуються розчином аміаку у вигляді гідроксидів та не розчиняються в надлишку реактиву, але розчині в надлишку NaOH :



Виконання реакцій. До 2-3 крапель розчину солі відповідного металу додають 2-3 краплі розчину NH_4OH . Спостерігають утворення

осаду і вивчають відношення осаду до дії HCl, NaOH і надлишку NH₄OH.

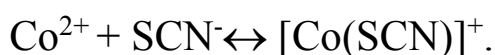
– катіони Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ осаджуються у вигляді основних солей, катіон Zn²⁺ – у вигляді гідроксиду, які розчиняються в надлишку NH₄OH з утворенням комплексних іонів – аміакатів:



Виконання реакцій. До 2-3 крапель розчину солі відповідного металу додають по краплях розчин NH₄OH. Спостерігають утворення осаду і наступне його розчинення;

Реакції комплексоутворення використовують для виявлення іонів.

– ***Наприклад, утворення комплексів Fe³⁺ та Co²⁺ з тіоціанатом амонію або калію.*** Реакція іонів Fe³⁺ з тіоціанатом амонію або калію. З іонами Co²⁺ NH₄SCN у слабнокислому середовищі утворюють комплексні тіоціанати кобальту, що забарвлюють водний розчин у рожевий колір:



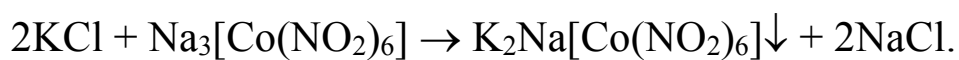
Склад комплексу, що утворюється, може коливатися від [Co(SCN)]⁺ до [Co(SCN)₄]²⁻.

Для збільшення чутливості реакції до отриманого розчину додають 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту). При збовтуванні з органічним розчинником роданідний комплекс розчиняється в ньому і спливає над водою, забарвлюючи верхній шар в інтенсивно синій колір.

Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину Co(II) додають рівний об'єм концентрованого розчину NH₄SCN та 0,5 мл органічного розчинника (діетилового етеру або амілового спирту).

В аналізі комплексні сполуки використовуються в якості аналітичних реагентів.

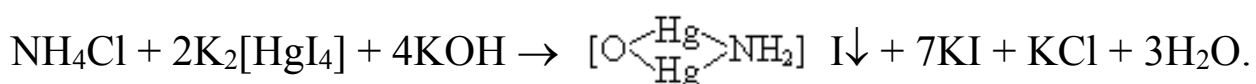
– ***Реакція іонів K⁺ з гексанітритокобальтатом (III) натрію.*** Na₃[Co(NO₂)₆] з розчинами солей K⁺ при pH 4-5 утворює жовтий осад:



Іон амонію дає аналогічний жовтий осад (NH₄)₂Na[Co(NO₂)₆] $\downarrow$ та заважає визначенню K⁺.

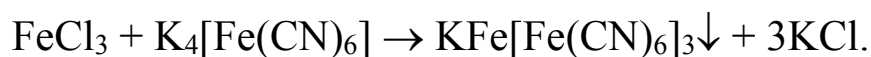
Виконання реакції. До краплі розчину солі калію із pH 4-5 додають 1-2 краплі розчину реагенту і, якщо осад не випадає, нагрівають.

– ***Реакція іонів NH₄⁺ з реактивом Неслера.*** Реактив Неслера (K₂[HgI₄] + KOH) утворює із розчинами солей амонію характерний червоно-бурий осад:



Виконання реакції. До краплі розведеного розчину солі амонію додають 2 краплі реактиву Неслера.

– ***Реакція іонів Fe³⁺ з гексаціанофerratом(II) калію.*** K₄[Fe(CN)₆] утворює із Fe(III) темно-синій осад “берлінської лазури”:



Луги розкладають “берлінську лазур” з виділенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі Fe^{3+} додають рівний об’єм розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

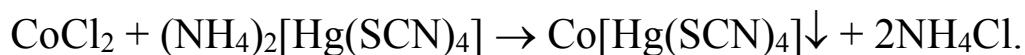
– **Реакція іонів Fe^{2+} з гексаціанофerratом(III) калію.** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ утворює із $\text{Fe}(\text{II})$ синій осад “турнбулевої сині”:



Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі Fe^{2+} додають рівний об’єм розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

– **Реакція іонів Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} з амонію тетратіоціанатомеркуріатом.** Вказані іони утворюють з $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ осад комплексних солей різного кольору: Co^{2+} – синього, Zn^{2+} – білого, Cu^{2+} – зеленуватого.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ утворює із розчинами солей кобальту осад синього кольору:



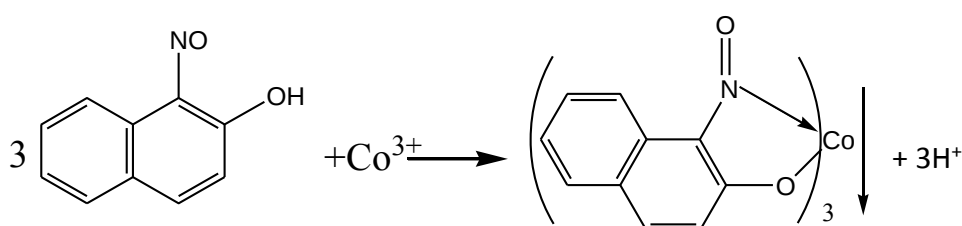
Виконання реакції. Поміщають у пробірку 2-3 краплі дуже розведеного (0,02 %-ного) розчину солі Co^{2+} і додають рівний об’єм $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Стінки пробірки потирають скляною паличкою. Аналогічно проводять реакцію з іонами Cu^{2+} .

РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З УЧАСТЮ ОРГАНІЧНИХ ЛІГАНДІВ

Органічні реагенти – це органічні сполуки, які в результаті хімічної взаємодії з іонами чи сполуками дозволяють їх виявити або кількісно визначити внаслідок утворення продуктів з різними аналітичними властивостями. Продуктами реакцій можуть бути комплексні сполуки або нові органічні речовини, що утворюються в результаті окислювально-відновної реакції чи синтезу, або ж інші форми самого реагенту.

Механізм взаємодії неорганічних іонів з органічними лігандами залежить від положення відповідних елементів у періодичній системі, від електронних структур іонів і будови молекул органічних речовин. Органічні реактиви, як правило, характеризуються високою чутливістю та дозволяють виявити порівняно малі кількості іонів. Крім того, органічні реагенти часто дають можливість виявляти окремі іони при сумісній присутності, без їхнього попереднього розподілу. Органічні реагенти численні й різноманітні.

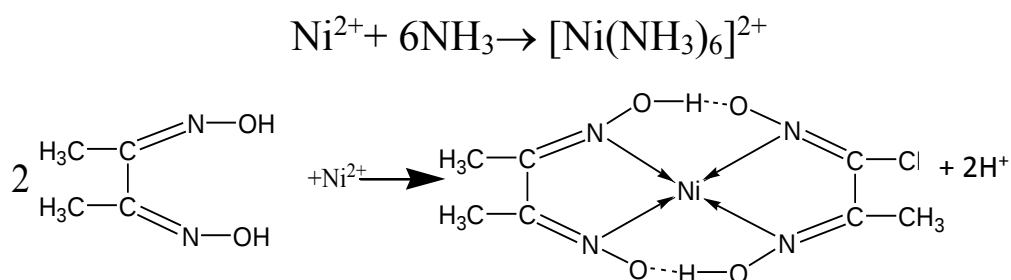
– **Реакція іонів Co^{2+} з α -нітрозо- β -нафтолом.** У кислому середовищі відбувається окислення Co^{2+} до Co^{3+} , який утворює з α -нітрозо- β -нафтолом внутрішньокмплексну сполуку червоного кольору, нерозчинну в хлороводневій кислоті:



Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} відбувається частково киснем повітря, частково – за рахунок нітрозогрупи реактиву. Кобальт(III), що утворюється, заміщує протони у гідроксильних (фенольних) групах трьох молекул ліганду. Осад об'ємистий, забарвлений в інтенсивно червоний колір (іноді – червоно-бурий). Реакції заважає присутність іону тривалентного заліза, що утворює із реактивом бурувато-чорний осад.

Виконання реакції. Поміщають у пробірку 2-3 краплі розчину солі кобальту, 1-2 краплі оцтової кислоти, 3 краплі розчину α -нітрозо- β -нафтолу і вміст пробірки нагрівають.

– **Реакція іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом.** Диметилгліоксим (реактив Чугаєва, 1905 р.) утворює із Ni^{2+} в аміачному середовищі характерний червоний осад хелату:

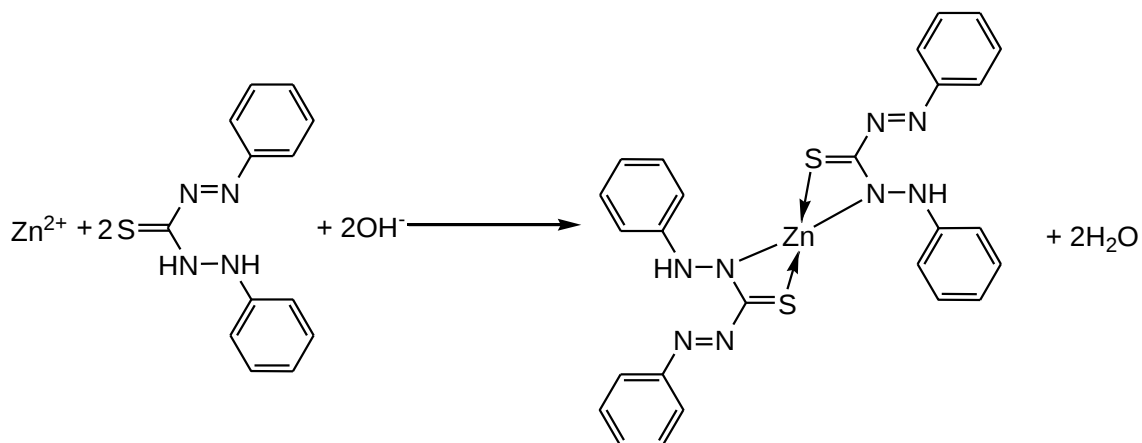


Повне осадження відбувається при рН 5-10. Реакції заважає іон Fe^{2+} , що утворює з диметилгліоксимом комплекс, забарвлений у червоний колір.

Виконання реакції. На фільтрувальному папері на краплю розчину солі Ni^{2+} діють краплею розчину диметилгліоксиму та краплею розведеного розчину NH_4OH .

– **Реакція іонів Zn^{2+} з дитизоном.** Дитизон (дифенілтіокарбазон) з катіонами Zn^{2+} утворює хелат, що забарвлює

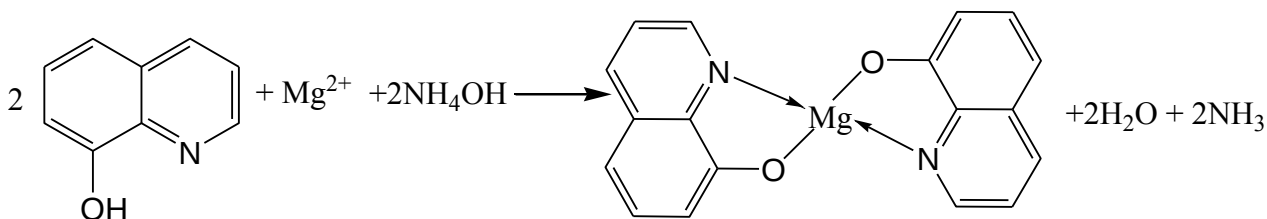
в лужному середовищі (pH = 10) шар органічного розчинника (хлороформу) у малиново-червоний колір:



Аналогічну реакцію дає Pb^{2+} .

Виконання реакції. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі цинку і краплину лугу. Отриману вологу пляму обводять по периферії капіляром з розчином дитизону в хлороформі.

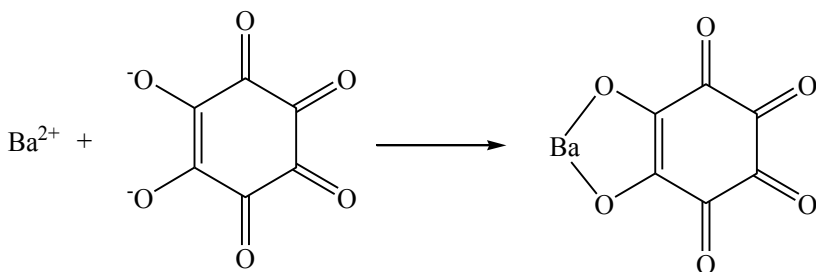
- **Реакція іонів Mg^{2+} і Al^{3+} з 8-оксихиноліном.** 8-оксихинолін з іонами алюмінію і магнію утворює комплексні малорозчинні сполуки (хелати) жовто-зеленого кольору. Оксихинолят магнію утворюється при pH 8-10 (аміачний буфер), оксихинолят алюмінію – при pH 5 (ацетатний буфер):



Виконання реакції. До краплі розчину солі відповідного металу додають по краплі розчинів NH_4Cl і NH_4OH у випадку Mg^{2+} або CH_3COONa і CH_3COOH у випадку Al^{3+} , а потім краплю розчину 8-оксихиноліну.

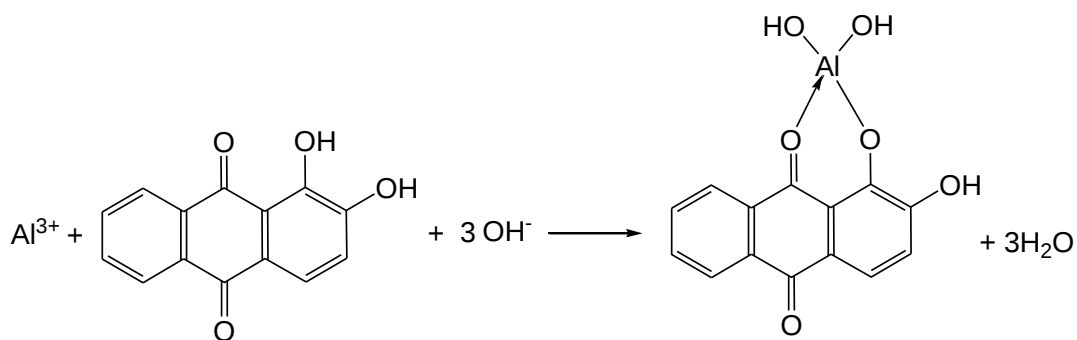
- **Реакція іонів Ba^{2+} з родизонатом натрію.** Родизонат натрію – реактив на іони лужноземельних металів. З іоном барію утворює

червоно-бурий осад родизонату барію, забарвлення якого не зникає при додаванні 0,5 М НСІ (стає яскраво-червоним), але зникає при додаванні Н₂SO₄ внаслідок руйнування солі і утворення BaSO₄.



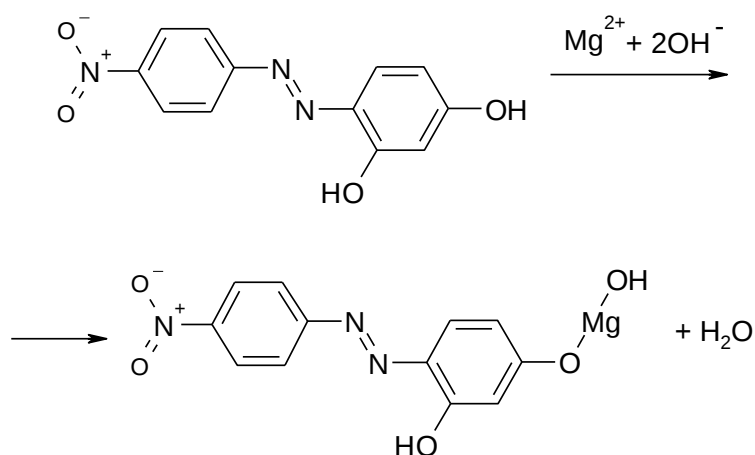
Виконання реакції. На фільтрувальний папір наносять краплю розчину солі барію та краплю розчину родизонату натрію. Вивчають відношення забарвлення до дії хлороводневої та сірчаної кислоти.

– **Реакція іонів Al³⁺ з алізарином.** Алізарин (1,2–дигідрокси–9,10–антрохинон) утворює з алюмінієм в лужному середовищі малорозчинний хелат червоного кольору, що називають “алюмінієвим лаком”.



Виконання реакції. До 1-2 крапель розчину солі алюмінію додають 2-3 краплі розчину алізарину та розчин аміаку до лужної реакції.

– **Реакція іонів Mg²⁺ з магнезоном.** Магнезон (*n*–нітробензолазорезорцин) здатний у лужному середовищі адсорбуватися на осаді Mg(OH)₂, міняючи при цьому червоно-фіолетове забарвлення на синє забарвлення осаду:



Залежно від кількості іонів магнію утворюється або синій осад, або розчин стає із червоно-фіолетового (колір *p*-нітробензолазорезорцину) синім. Якщо розчин став жовтим, значить, він має занадто кислу реакцію і рН потрібно підвищити. Якщо присутні іони амонію у великій кількості, їх треба видалити. Проведенню реакції заважають Fe^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , гідроксиди яких також забарвлюються магнезоном.

Виконання реакції. До 2-3 крапель розчину солі магнію додають 2-3 краплі розчину NaOH або KOH, потім додають 1-2 краплі розчину магнезону. У присутності іонів магнію розчин забарвлюється в синій колір або утворюється такого ж кольору осад.

2.6. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

Більшість об'єктів аналізу являють собою складні суміші, що викликає ускладнення при виявленні окремих речовин. Під час аналізу речовини користуються реакціями, характерними для того чи іншого іонів у присутності сторонніх іонів. У тих випадках, коли для якогось іону немає відповідних характерних реакцій, застосовують

попереднє розділення іонів. Для запобігання впливу на результат аналізу побічних речовин використовують два прийоми:

1. Введення в систему речовин, які зв'язують компоненти, що заважають визначенню (маскування).

2. Фізичне відділення компоненту, що заважає, шляхом переведення його в іншу фазу. В основі цього прийому лежить розподіл компонентів суміші між двома фазами, які потім відділяють одна від одної. Кількісно розподіл компонентів описується коефіцієнтом розподілу D :

$$D_A = \frac{C_{A(I)}}{C_{A(II)}}, \text{ де } C_A - \text{концентрація речовини } A \text{ в фазах (I) та (II)}$$

Повнота розділення речовин A і B характеризується коефіцієнтом розділення:

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B}$$

Для успішного кількісного розділення двох компонентів необхідно, щоб їх коефіцієнти розділення відрізнялись у 10^5 разів, але при цьому $D_A \cdot D_B \approx 1$.

Найбільш розповсюдженими і ефективними методами концентрування і розділення речовин є осадження, сорбція, екстракція та хроматографія.

Екстракцією називається процес розподілу речовини між двома рідинами, що не змішуються; часто це переведення речовини з водної фази в органічну. Для екстракції необхідно виконання ряду умов:

1. Речовина, що екстрагується, повинна бути гідрофобною.
2. Частки, що екстрагуються, повинні бути нейтральні.

3. Речовина, що екстрагується повинна добре розчинятися в органічному розчиннику.

4. Об'єм молекул, що екстрагуються, повинен бути великим.

Хроматографія заснована на розподілі речовин між двома фазами, одна з яких стаціонарна, а друга переміщується відносно першої (рухлива). Розділення речовин зв'язано з сорбційними процесами в динамічних умовах.

Осадження, сорбція – це розподіл речовин між твердою та рідкою (газоподібною) фазами.

В якісному аналізі для розділення аніонів і катіонів найчастіше використовують реакції осаження з використанням групових реагентів. Груповим реагентом називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи поділяються на окремі аналітичні групи, які можна відділити в ході аналізу. Найбільш відомі кислотно-лужна класифікація катіонів і класифікація аніонів, в основу якої покладена різна розчинність солей барію та срібла. Групові реактиви використовуються як для відокремлення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині, для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з іонів даної групи.

Розподіл катіонів за кислотно-лужною класифікацією

Група	Катіони	Груповий реактив	Сполуки, що утворюються	Групова характеристика
1	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає		Хлориди, сульфати та гідроксиди розчиняються у воді
2	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2 н розчин HCl	Осад AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Хлориди нерозчинні у воді та розведених кислотах
3	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	2 н розчин H_2SO_4	Осад CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4	Сульфати нерозчинні у воді та кислотах
4	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III) , As(V)	Надлишок 4 н розчину NaOH	Розчин ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_2^- , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}	Гідроксиди розчинні в надлишку NaOH
5	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Осад Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2	Гідроксиди нерозчинні в надлишку NaOH та NH_4OH
6	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Надлишок 25 % розчину NH_4OH	Розчин $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$	Гідроксиди розчинні в надлишку NH_4OH утворенням аміакатів

Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реагент	Характеристика
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BO_2^- , CrO_4^{2-}	BaCl_2 у нейтральному або слабколужному розчині	Солі барію нерозчинні у воді
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 у присутності HNO_3	Солі срібла нерозчинні у воді і розведених азотній кислоті
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Немає	Солі барія та срібла розчинні у воді

Лабораторна робота № 4

Практична контрольна робота: «Якісний аналіз суміші катіонів дробним методом»

Катіон	Реагент	Умови виконання реакції	Рівняння реакції	Спостереження	Висновки
NH₄⁺	Р-в Несслера				
	Луги				
	Маскування				
K⁺	Натрію гексанітрокобальтат(III)				
	Потрійний нітрит				
Na⁺	Цинк-ураніл-ацетат				
Ba²⁺	Хромат калію				
	Сірчана кислота				
	Родизонат натрію				
Ca²⁺	Оксалат амонію				
	Сірчана кислота				
Mg²⁺	Магнезон				
	8-оксиги-нолін				
Al³⁺	Алізарин				
	8-оксиги-нолін				
Pb²⁺	Йодид калію				
Cr³⁺	Перекис водню (одержання надхромової кислоти)				
	Бензидин				
Mn²⁺	Діоксид свинцю				
	Вісмутат натрію				
Fe²⁺	Калію гексаціаноферрат(III)				
Fe³⁺	Калію гексаціаноферрат(II)				
	Роданід амонію				
Cu²⁺	Амонію тетрароданомеркуріат(II)				
Ni²⁺	Реактив Чугаєва				
Co²⁺	Реактив Ільїнського				
Zn²⁺	Дитизон				
	Амонію тетрароданомеркуріат(II)				

ЗАПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДО I МОДУЛЯ

1. Дати визначення поняттю “Аналітична хімія”.
2. Дати визначення поняттю “Якісний аналіз”.
3. Дати визначення поняттю “Кількісний аналіз”.
4. Дати визначення поняттю “Елементний аналіз”.
5. Дати визначення поняттю “Функціональний аналіз”.
6. Дати визначення поняттю “Молекулярний аналіз”.
7. Дати визначення поняттю “Функціональний аналіз”.
8. Дати визначення поняттю “Фазовий аналіз”.
9. Для чого призначений структурний аналіз?
10. Коли використовується системний якісний аналіз?
11. На чому засновані хімічні методи аналізу?
12. Що використовують в інструментальних методах аналізу?
13. На які дві групи розділяють інструментальні методи?
14. Чим відрізняються хімічні, фізичні й фізико-хімічні методи аналізу?
15. На чому засновані біологічні методи аналізу?
16. Що є аналітичними індикаторами в біологічних методах аналізу?
17. Які реакції використовують у хімічних методах аналізу?
18. Що називається аналітичним реагентом?
19. Чим характеризуються хімічні методи аналізу?
20. Що називається реагентом?
21. На які методи ділиться аналіз залежно від кількості речовини, взятої для його проведення?
22. Яку кількість речовини беруть при макроаналізі?
23. Яку кількість речовини беруть при мікроаналізі?
24. Яку кількість речовини беруть при напівмікроаналізі?
25. Якими способами проводять аналітичні реакції залежно від агрегатного стану аналітичного реагенту і аналізованої проби?
26. Приведіть приклади аналітичного ефекту реакції.
27. Які реакції називаються специфічними?
28. Що називається відкриваємим мінімумом?

29. Що називається границею визначення?
30. Що називається граничним розведенням?
31. Якими двома методами можливе проведення якісного аналізу?
32. Коли використовують дробовий аналіз?
33. Які реакції називаються дробовими?
34. Що необхідно виконати при виборі й проведенні дробових реакцій?
35. Наведіть приклад проведення дробового аналізу.
36. Який аналіз називається систематичним?
37. Що називається груповим реагентом?
38. Наведіть приклад проведення аналітичної реакції “сухим методом”.
39. Які реакції придатні для використання в аналізі?
40. Перелічіть види аналізу.
41. На скільки аналітичних груп діляться аніони в систематичному аналізі?
42. Які катіони відносяться до I аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
43. Які катіони відносяться до II аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
44. Які катіони відносяться до III аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
45. Які катіони відносяться до IV аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
46. Які катіони відносяться до V аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
47. Які катіони відносяться до VI аналітичної групи відповідно з кислотно-основною класифікацією? Назвіть груповий реагент.
48. Які аніони відносяться до I аналітичної групи? Назвіть груповий реагент.
49. Які аніони відносяться до II аналітичної групи? Назвіть груповий реагент.
50. Які аніони відносяться до III аналітичної групи? Назвіть груповий реагент.

51. Дайте характеристику I аналітичній групі аніонів.
52. Дайте характеристику II аналітичній групі аніонів.
53. Дайте характеристику III аналітичній групі аніонів.
54. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Na?
55. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей K?
56. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Ca?
57. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Sr?
58. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Ba?
59. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Pb?
60. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей Cu?
61. Яке забарвлення приймає полум'я пальника при внесенні в нього солей B?
62. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Pb^{2+} і Zn^{2+} при їхній спільній присутності.
63. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Ba^{2+} і Al^{3+} при їхній спільній присутності.
64. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Ag^+ і Mn^{2+} при їхній спільній присутності.
65. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Cr^{3+} і Mn^{2+} при їхній спільній присутності.
66. Запропонуйте схему аналізу при виявленні $[Hg_2]^{2+}$ і Ba^{2+} при їхній спільній присутності.
67. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Cu^{2+} і Fe^{2+} при їхній спільній присутності.
68. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Zn^{2+} і Co^{2+} при їхній спільній присутності.

69. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Al^{3+} і Fe^{3+} при їхній спільній присутності.
70. Запропонуйте схему аналізу при виявленні Ag^+ і Pb^{2+} при їхній спільній присутності.
71. Запропонуйте схему аналізу при виявленні SO_4^{2-} і I^- при їхній спільній присутності.
72. Запропонуйте схему аналізу при виявленні SO_3^{2-} і Br^- при їхній спільній присутності.
73. Які елементи є комплексоутворювачами?
74. Форми існування іонів елементів у розчині в залежності від їх ступеня окиснення?
75. У якій формі існує елемент у водних розчинах зі ступенем окислювання +4 і вище?
76. Що впливає на форму існування елемента в розчині?
77. Що таке аквакомплекси? Наведіть приклади. Які іони їх утворюють?
78. Що таке гідроксокомплекси? Наведіть приклади. Які іони їх утворюють?
79. Що таке амінокомплекси? Наведіть приклади. Які іони їх утворюють?
80. Що таке ацидокомплекси? Наведіть приклади. Які іони їх утворюють?
81. Приведіть приклади впливу кислотності на сполуку аква- і гідроксокомплексів.
82. Що приводить до протонізації аніонів? Приведіть приклади.
83. У вигляді яких іонних форм існує Cr(III) у розчині?
84. У вигляді яких іонних форм існує Cr(VI) у розчині?
85. Як впливає кислотність на склад іонних форм Sn(IV) у розчині?
86. Які системи називаються ідеальними?
87. Який зв'язок між концентрацією іону і його активністю?
88. Якими унікальними властивостями володіє вода?
89. Що виражає іонна сила розчину?
90. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,15 М $\text{Al(NO}_3)_3$.
91. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,2 М K_3PO_4 .

92. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,01 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
93. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,25 М AlCl_3 .
94. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,15 М CuSO_4 .
95. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,05 М Li_2SO_4 .
96. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,22 М Na_3PO_4 .
97. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,05 М CaCl_2 .
98. Розрахувати іонну силу розчину, що містить 0,15 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
99. Сформулюйте закон діючих мас.
100. Які речовини називаються сильними електролітами?
101. Які речовини називаються слабкими електролітами?
102. Які речовини відносяться до слабких електролітів (привести приклад)?
103. Які речовини відносяться до електролітів середньої сили?
104. Що собою представляє ступінь дисоціації?
105. Як зв'язані між собою ступінь дисоціації й константа рівноваги?
106. При якому значенні K можна сказати, що реакція протікає до кінця?
107. У чому полягає фізичний зміст константи рівноваги?
108. Правила написання константи рівноваги.
109. Що таке pK ?
110. Яка константа називається термодинамічною?
111. Яка константа називається концентраційною?
112. Яка константа називається умовною?
113. При яких значеннях константи рівноваги процес буде протікати зліва направо? Повністю?
114. Укажіть типи констант рівноваги.
115. Які константи називаються константами утворення?
116. Які константи називаються константами дисоціації?
117. Які константи називаються константами стійкості?
118. Які константи називаються константами нестійкості?
119. Які константи називаються добутком розчинності?
120. Як зв'язані між собою константа рівноваги, напрямок і повнота протікання процесу?

121. В яких системах термодинамічна константа рівноваги буде дорівнювати концентраційній?
122. В яку сторону буде протікати процес, якщо константа його рівноваги дорівнює $K = 10^5$? Чому?
123. В яку сторону буде протікати процес, якщо константа його рівноваги дорівнює $K = 10^{-7}$? Чому?
124. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.
125. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{BaCl}_2 \rightarrow 6\text{KCl} + \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$.
126. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $\downarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
127. Вкажіть аналітичний ефект реакції: $\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.
128. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{BaCrO}_4 \downarrow_{\text{жовтий}}$.
129. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $\text{FeCl}_3 + 6\text{KSCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]_{\text{криваво-червоний}} + 3\text{KCl}$.
130. Вкажіть аналітичний ефект реакції:
 $\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{SCN})_6]_{\text{синій}}$.
131. Мінімум іонів Ag^+ , що відкривається, хлоридною кислотою дорівнює 0,1 мкг. Граничне розведення розчину дорівнює 10 000 мл/г. Обчислити мінімальний об'єм досліджуваного розчину.
132. Граничне розведення іонів Ca^{2+} у розчині дорівнює 50 000 мл/г, мінімальний об'єм розчину, необхідний для відкриття іонів Ca^{2+} дією оксалату амонію, дорівнює 0,03 мл. Обчислити відкриваємий мінімум.
133. Мінімум іонів Bi^{3+} , що відкривається з α -нафтиламином, становить 1,0 мкг. Мінімальний об'єм розчину солі вісмуту дорівнює 0,001 мл. Обчислити граничну концентрацію та граничне розведення досліджуваного розчину.
134. Гранична концентрація іонів Ca^{2+} у реакції з оксалатом амонію дорівнює 1:20 000. Мінімальний об'єм досліджуваного розчину

- 1·10⁻³мл. Обчислити відкриваємий мінімум іонів кальцію в даній реакції.
135. Реакція на катіон Cd^{2+} з тетрароданомеркуратором(II) амонію $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ вдається з розчином в 1·10⁻³мл. Граничне розведення дорівнює 1000 мл/г. Обчислити відкриваємий мінімум.
136. Гранична концентрація відкриття іона Ca^{2+} з пікриною кислотою становить 1:6500 г/мл, мінімум, що відкривається, дорівнює 0,3 мкг. Обчислити мінімальний об'єм.
137. Мікрокристаллоскопічна реакція у вигляді $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ характеризується відкриваємим мінімумом в 0,03 мкг Cu^{2+} у краплі, рівної 0,001 мл. Обчислити граничну концентрацію.
138. Відкриваємий мінімум реакції Ni^{2+} з диметилглюксимом дорівнює 0,16 мкг, граничне розведення становить 300 000 мл/г. Обчислити мінімальний об'єм.
139. Які уявлення лежать в основі теорії Арреніуса?
140. Які уявлення лежать в основі теорії Бренстеда-Лоурі?
141. Які уявлення лежать в основі теорії Льюїса?
142. Перелічіть основні теорії кислот і основ. В яких випадках вони використовуються?
143. Яка теорія кислотно-основної взаємодії знайшла найбільше поширення?
144. Які речовини називаються амфолітами?
145. Який процес називається протолізмом?
146. Напишіть вираження для іонного добутку води. Чому він дорівнює?
147. Які електроліти називаються сильними, а які слабкими?
148. Перелічіть всі сильні електроліти.
149. Які границі має рН водних розчинів?
150. Чому дорівнює рН водного розчину сильної кислоти?
151. Чому дорівнює рН водного розчину сильної основи?
152. Чому дорівнює рН водного розчину слабкої кислоти?
153. Чому дорівнює рН водного розчину слабкої основи?
154. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину HCl ?

155. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину H_2SO_4 ?
156. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину NaOH ?
157. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$?
158. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину CH_3COOH ? $\text{pK}_a = 4,76$.
159. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину NH_4OH ? $\text{pK}_b = 4,75$.
160. Що таке буферний розчин?
161. Що таке буферна ємність розчину?
162. Чому дорівнює рН кислотного буферу?
163. Чому дорівнює рН буферного розчину, виготовленого з 0,1 М розчину CH_3COOH та 0,01 М розчину CH_3COONa ? $\text{pK}_a = 4,76$.
164. Чому дорівнює рН 0,1 М розчину NaCl ?
165. Назвіть буферні системи в людському організмі.
166. Яке рН мають сироватка крові та апельсиновий сік?
167. Яке рН мають слина здорової людини і томатний сік?
168. Яке рН мають сеча здорової людини та морська вода?
169. Яке рН мають волога ока і шлунковий сік у здорової людини?
170. Чому дорівнює рН соку підшлункової залози та шкіри здорової людини?
171. Які з перерахованих нижче систем є буферними?

$\text{KF} + \text{HF}$	$\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_2$
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$	$\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_3$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	$\text{CsCl} + \text{HCl}$
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{HNO}_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
бензойна кислота + бензоат калію	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ + $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$
$\text{HCOONa} + \text{HCOOH}$	$\text{NaCl} + \text{NaOH}$
$\text{HCN} + \text{KCN}$	$\text{KCN} + \text{KCl}$
$\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$	$\text{KSCN} + \text{KNO}_2$
$\text{NaClO}_3 + \text{HClO}_3$	$\text{NaHS} + \text{H}_2\text{S}$
172. Яку реакцію називають окислювально-відновною, а яку кислотно-основною?
173. Чим відрізняється між собою електронний і протонний переноси?

174. Чим визначається напрямок і глибина протікання електронного і протонного переносу?
175. Що є мірою окисної здатності окислювача та відновної здатності відновлювача?
176. Що необхідно, щоб відновник віддав свої електрони?
177. Що собою представляє електрохімічний потенціал?
178. Які умови протікання окисно-відновних реакцій є стандартними?
179. Що називається нормальним електродним потенціалом системи?
180. Коли в даній окислювально-відновній парі виражені властивості окислювача, а коли відновника?
181. Які чинники впливають на проведення окислювально-відновних реакцій?
182. Напишіть рівняння Нернста. Коли воно використовується?
183. Як визначити напрямок протікання ОВР?
184. Що таке електрорушійна сила? Для чого вона використовується в ОВР?
185. Доведіть, що Fe^0 може витіснити мідь з розчинів її солей ($E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,44 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$), а Hg^0 цього не може ($E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} = +0,79 \text{ В}$).
186. Завершіть реакцію: $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{Mn}^{2+} + \dots$. У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$; $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,359 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
187. Завершіть реакцію: $\text{Cr}^{3+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \dots$. У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}$; $E^0_{\text{NaBiO}_3/\text{Bi}^{3+}} = +1,80 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
188. Завершіть реакцію: $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \dots$. У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$; $E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = +1,43 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.

189. Завершіть реакцію: $\text{Mn}^{2+} + \text{NaBiO}_3 \downarrow + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Bi}^{3+} + \dots$.
У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$; $E^0_{\text{NaBiO}_3 / \text{Bi}^{3+}} = +1,80 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
190. Завершіть реакцію: $\text{I}^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{NO} \uparrow + \dots$. У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-} = +0,621 \text{ В}$; $E^0_{\text{NO}_2^- / \text{NO}} = -0,46 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
191. Завершіть реакцію: $\text{HNO}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \dots$. У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$; $E^0_{\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2} = +0,94 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
192. Завершіть реакцію: $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \dots$.
У яку сторону буде протікати реакція при стандартних умовах, якщо $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,52 \text{ В}$; $E^0_{\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,49 \text{ В}$? Розрахуйте електрорушійну силу процесу.
193. Який тип хімічного зв'язку в комплексах з неорганічними лігандами?
194. Чим відрізняються поняття комплексна сіль і комплекс? Що визначає координаційне число комплексоутворювача?
195. З чого складається внутрішня сфера комплексної сполуки? Навести приклади.
196. Що називається дентантністю?
197. Як визначити заряд комплексу?
198. Які метали є комплексоутворювачами? Як визначається їх координаційне число?
199. Які метали або не утворюють комплексні сполуки, або дають малостійкі комплекси?
200. Якими процесами супроводжується процес розчинення солей металів-комплексоутворювачів у воді?
201. Якими процесами супроводжується процес розчинення комплексних солей?

202. Як розрізняють комплексні сполуки за кінетикою їхнього утворення?
203. З чого утворюються функціонально-аналітичні групи органічних реагентів?
204. Які групи атомів називають солеутворюючими та комплексоутворюючими?
205. Які комплексні сполуки називаються лабільними, а які інертними?
206. Які сполуки називаються халатами?
207. Який ефект називається хелатним?
208. Які типи хімічного зв'язку у халатах? За яким механізмом вони утворюються?
209. Чим зумовлене забарвлення комплексних сполук?
210. Як варто розглядати процес утворення нової комплексної сполуки при введенні інших лігандів?
211. Написати вираження для ступінчатих і загальної (сумарної) констант стійкості для гексаціаноферату(II). Як ці константи залежать між собою?
212. Написати вираження для ступінчатих і загальної (сумарної) констант стійкості для гексанітрокобальтату(III). Як ці константи залежать між собою?
213. Написати вираження для ступінчатих і загальної (сумарної) констант стійкості для тетраїодовісмутату(III). Як ці константи залежать між собою?
214. Написати вираження для ступінчатих і загальної (сумарної) констант стійкості для гексаамінокобальту(II). Як ці константи залежать між собою?
215. Написати вираження для ступінчатих і загальної (сумарної) констант стійкості для тетратіоціанатокобальтату(II). Як ці константи залежать між собою?
216. Які процеси виникають при введенні надлишку ліганду при комплексоутворенні? Коли цей спосіб використовують у практиці аналізу?

217. Приведіть приклад використання реакції комплексоутворення для маскуванню іону, що заважає.
218. Для чого використовуються органічні реагенти в аналітичній хімії? Приведіть приклади.
219. Які групи в органічних реагентах відповідають за їх кислотні та основні властивості? Наведіть приклади.
220. Для чого використовуються реакції комплексоутворення в аналітичній хімії? Навести приклади.
221. Що називається функціонально-аналітичним угрупованням?
222. Як впливає кількість членів, що втримуються в циклах халатів, на їхню стійкість? Приведіть приклади.
223. За допомогою яких аналітичних реакцій з використанням органічних реагентів можна визначити іони Ni^{2+} і Al^{3+} при спільній присутності в пробі? Приведіть реакції. Які умови проведення аналізу?
224. За допомогою яких аналітичних реакцій з використанням органічних реагентів можна визначити іони Co^{2+} і Zn^{2+} при спільній присутності в пробі? Приведіть реакції.
225. За допомогою яких аналітичних реакцій з використанням органічних реагентів можна визначити іони Mg^{2+} і Ba^{2+} при спільній присутності в пробі? Приведіть реакції. Які умови проведення аналізу?
226. За допомогою яких аналітичних реакцій з використанням органічних реагентів можна визначити іони Al^{3+} і Zn^{2+} при спільній присутності в пробі? Приведіть реакції. Які умови проведення аналізу?
227. За допомогою яких аналітичних реакцій з використанням органічних реагентів можна визначити іони Co^{2+} і Mg^{2+} при спільній присутності в пробі? Приведіть реакції. Які умови проведення аналізу?
228. Яка властивість сполук покладена в основу поділу елементів за кислотною схемою? Приведіть приклади.
229. Які системи називають гомогенними, а які гетерогенними?
230. Який розчин називається насиченим?

231. Яка константа характеризує властивість речовини розчинятись?
232. Як впливає введення однойменних іонів на розчинність малорозчинного електроліту?
233. Назвіть умову утворення осаду малорозчинного електроліту.
234. Як впливає рН на осадження малорозчинних гідроксидів металів? Назвіть приклади.
235. Як впливає рН на осадження малорозчинних солей слабких кислот? Назвіть приклади.
236. Як впливає рН на осадження малорозчинних солей сильних кислот? Назвіть приклади.
237. Назвіть приклади застосування реакцій осадження в якісному аналізі.
238. Назвіть приклади дробового осадження.
239. Який процес називається екстракцією?
240. Основне правило екстракції.
241. Який процес характеризує константа розподілу? Приведіть її математичне вираження.
242. Як можна підвищити вибірковість екстракції?
243. Чого треба строго дотримуватися в ході систематичного аналізу, на відміну від дробового аналізу?
244. Як часто використовуються сірководневі методи стосовно безсірководневих? Чому?
245. Назвіть основні методи розділення.
246. Який процес називається хроматографією?
247. По яких ознаках характеризують хроматографічні методи?
248. Чим відрізняється газова хроматографія від рідинної?
249. Чим відрізняється колоночна хроматографія від тонкошарової й паперової?
250. Який вид хроматографії називається іонообмінною?
251. Якими бувають іонообмінники?
252. Які угруповання містять катіонообмінники? Якими бувають катіонообмінники?
253. Які угруповання містять аніонообмінники? Якими бувають аніонообмінники?

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2

ІІІ. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Метод важливіше відкриття

(Лев Ландау)

3.1. ОДИНИЦІ ВИМІРЮВАНЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Стехіометричні розрахунки пов'язані з поняттям кількості речовини. **Кількість речовини – це фізична величина, що характеризує розмір порції речовини чисельністю частинок, що містяться в ній.** Частинками – структурними елементами речовини можуть бути молекули, атоми, іони, функціональні групи тощо. Кількість речовини позначається латинською буквою n , після якої в круглих дужках наводиться символ відповідного структурного елемента, наприклад:

$n(\text{S})$ – кількість речовини сірки; $n(\text{SO}_4^{2-})$ – кількість речовини іону сульфату; $n(\text{O}_2)$ – кількість речовини кисню тощо.

Одиницею вимірювання кількості речовини є моль, одна з семи основних одиниць Міжнародної системи одиниць фізичних величин (СИ).

Моль – це кількість речовини, що містить стільки ж структурних елементів (молекул, атомів, іонів, функціональних груп тощо), скільки атомів міститься в ізотопі вуглецю ^{12}C масою 0,012 кг; а саме $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів вуглецю.

Кількість речовини можна обчислити, знаючи масу порції речовини чи її об'єм (якщо речовина – газ):

$$n(\text{A}) = m(\text{A})/M(\text{A}),$$

де $m(A)$ – маса речовини A ; $M(A)$ – молярна маса речовини A .

$$n(A) = V(A) / V_m,$$

де $V(A)$ —об’єм речовини A ; V_m – молярний об’єм речовини або газу (за нормальних умов 22,4 л/моль).

Розрахунки, пов’язані з хімічними перетвореннями, ґрунтуються на стехіометрії хімічних реакцій. Кількості речовини реагентів, які вступили в реакцію або утворились в результаті реакції, пов’язані між собою простими співвідношеннями, які включають стехіометричні коефіцієнти з рівняння реакції. Для всіх реагентів, що беруть участь у реакції, **однаковим буде відношення кількості речовини реагенту до стехіометричного коефіцієнту**, що стоїть перед реагентом у рівнянні реакції. Результати хімічного аналізу, як правило, виражають відносними величинами. Найбільш поширеними з них є масова частка та молярна концентрація.

Масова частка $x(A)$ компоненту A – це відношення маси компоненту A до загальної маси m речовини, що містить цей компонент:

$$x(A) = \frac{m(A)}{m}, \quad \text{або} \quad x(A)\% = 100\% \cdot \frac{m(A)}{m}.$$

Молярна концентрація $C(A)$ компоненту A – це відношення кількості речовини компоненту A до об’єму V розчину, що містить цей компонент:

$$C(A) = \frac{n(A)}{V}.$$

Молярна концентрація еквівалентів $C(1/f_A)$ компоненту A – це відношення кількості еквівалентів речовини компоненту A до об’єму V розчину, що містить цей компонент:

$$C(1/f_A) = m(A) / M(1/f_A) V$$

f – число, що показує, яка доля молекули еквівалента в данній реакції дорівнює одному іону водню або електрону, і називається фактором еквівалентності.

Тітр – це маса розчиненої речовини в 1 мл розчину.

$$T = m(A) / V.$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 1

Із мінерала азуриту $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ масою 69,2 г добуто мідь. Обчислити масу міді.

Розв'язання

Мідь було добуто за схемою: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 3\text{Cu}$.

Звідси видно, що кількість речовини міді в 3 рази більше, ніж кількість речовини азуриту:

$$n(\text{Cu}) = 3n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2).$$

Обчислимо кількість речовини азуриту :

$$\begin{aligned} n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) &= m(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) / M(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = \\ &= 69,2 \text{ г} / 346 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}. \end{aligned}$$

$$\text{Тоді } n(\text{Cu}) = 3 \cdot 0,2 \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}.$$

Маса міді дорівнює:

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 38,4 \text{ г}.$$

Приклад 2. Скласти рівняння реакції окислення пероксиду водню H_2O_2 перманганатом калію KMnO_4 у кислому середовищі. Як

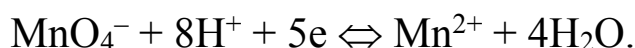
відносяться між собою кількості речовини реагентів, що вступили до реакції?

Розв'язання

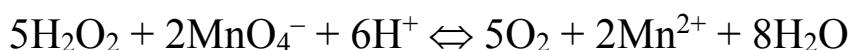
Рівняння напівреакції окислення пероксиду водню H_2O_2 :



Рівняння напівреакції відновлення перманганату в кислому середовищі:



Додамо ці рівняння, домноживши перше на коефіцієнт 5, а друге на коефіцієнт 2, щоб зрівняти кількість електронів:



Звідси

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2,$$

тобто кількість речовини H_2O_2 , що провзаємодіяла з MnO_4^- , в 2,5 рази більша кількості речовини MnO_4^- .

Приклад 3

Молярна концентрація розчину сірчаної кислоти $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5$ моль/л, густина розчину $\rho = 1,260$ г/см³. Обчислити масову частку H_2SO_4 в розчині.

Розв'язання

Масова частка H_2SO_4 дорівнює відношенню маси H_2SO_4 до маси m розчину, в якому вона знаходиться:

$$x(\text{H}_2\text{SO}_4)\% = 100\% \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m}.$$

Хай порція розчину має об'єм 1 л; тоді її маса дорівнює:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,260 \text{ г/см}^3 = 1260 \text{ г}.$$

В цьому розчині знаходиться 4,5 моль H_2SO_4 . Обчислимо масу цієї кількості речовини H_2SO_4 :

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5 \text{ моль} \cdot 98,08 \text{ г/моль} = 441,36 \text{ г.}$$

Звідси масова частка H_2SO_4 дорівнює:

$$x(\text{H}_2\text{SO}_4) \% = 100 \% \cdot 441,36 \text{ г} / 1260 \text{ г} = 35,03 \%.$$

Приклад 4

Масова частка гідроксиду натрію в розчині дорівнює 2 %. Густина розчину $1,020 \text{ г/см}^3$. Обчислити молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання

Молярна концентрація NaOH дорівнює кількості речовини NaOH в 1 л розчину. Обчислимо масу порції розчину об'ємом 1 л:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,020 \text{ г/см}^3 = 1020 \text{ г.}$$

Маса NaOH , що знаходиться в цьому розчині:

$$m(\text{NaOH}) = x(\text{NaOH}) \% \cdot m / 100 \% = 2 \% \cdot 1020 \text{ г} / 100 \% = 20,4 \text{ г.}$$

Тоді кількість речовини NaOH в 1 л розчину, а, значить, і молярна концентрація NaOH дорівнює:

$$c(\text{NaOH}) = 20,4 \text{ г} / \{39,997 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}\} = 0,5100 \text{ моль/л.}$$

Приклад 5 Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) сухий карбонат натрію Na_2CO_3 ;
- б) кристалогідрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- в) розчин з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 %;
- г) розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л?

Розв'язання

а) Розрахуємо масу карбонату натрію Na_2CO_3 , необхідну для приготування розчину. Кількість речовини Na_2CO_3 , що міститиметься в розчині, дорівнює:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V,$$

з іншого боку,

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V,$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 105,989 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,06 \text{ г}.$$

б) Для обчислення маси кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ скористаємось співвідношенням:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})},$$

звідки:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}),$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1,06 \text{ г} \cdot 286,142 \text{ г/моль} / 105,989 \text{ г/моль} = 2,86 \text{ г}.$$

Таким чином, для приготування розчину необхідно наважку Na_2CO_3 масою 1,06 г або наважку $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,86 г внести в мірну колбу місткістю 200 мл, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

в) Згідно з визначенням масової частки розчиненої речовини, маса необхідної порції вихідного розчину дорівнює:

$$m = 100 \% \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / x(\text{Na}_2\text{CO}_3) \%,$$

$$m = 100 \% \cdot 1,06 \text{ г} / 10,21 \% = 10,4 \text{ г}.$$

Розчин зважувати незручно, тому доцільно обчислити об'єм цієї порції. Необхідне значення густини розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % знаходимо в довіднику: $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$. Тоді об'єм дорівнює:

$$10,4 \text{ г} / 1,105 \text{ г/см}^3 = 9,41 \text{ см}^3.$$

г) Кількість речовини Na_2CO_3 , що міститиметься в розчині, можна виразити через концентрацію та об'єм як вихідного розчину, так і того, який треба приготувати:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V = c_{\text{вихідн.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{вихідн.}}$$

Звідси

$$V_{\text{вихідн.}} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V / c_{\text{вихідн.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

$$V_{\text{вихідн.}} = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 200 \text{ мл} / 1 \text{ моль/л} = 10 \text{ мл}.$$

Таким чином, щоб приготувати розчин, необхідно внести в мірну колбу місткістю 200 мл 9,41 мл розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % або 10 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

3.2. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

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

В гравіметричних методах відгонки компонент, якій визначають виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки.

При цьому можна визначати: 1) масу речовини, що відганяють (наприклад, масу CO_2 в CaCO_3 , після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – прямий метод відгонки; 2) масу речовини, що залишилась після відгонки леткої сполуки (масу компонента знаходять за різницею між масами проби до та після відгонки) – непрямий метод відгонки (наприклад, визначення кристалізаційної води).

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

Вимоги до осаджувальної та гравіметричної форм

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

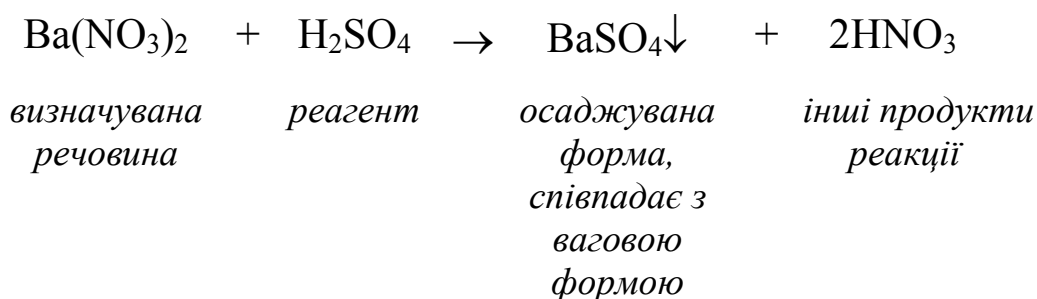
Основними етапами гравіметричного аналізу вважають:

- 1. Зважування:** маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається, та структури осаду.

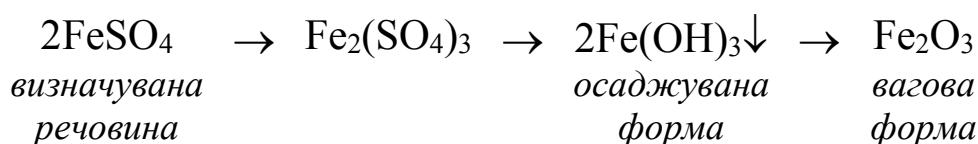
Залежність маси вагової форми від характеру осаду

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

Через те, що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



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



У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують **гравіметричний фактор (F)** – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (із урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

- для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W}$;
- для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор;
 W – приблизний склад визначаємої речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. Розчинення наважки

3. Осадження

Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що виділяється. В аналітичній практиці в залежності від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осад. В гравіметрії перевагу віддають кристалічним осадам, так як вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осад слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осад, як правило, відстоюються в матковому розчині протягом 4-24 год., аморфні – не відстоюються. Для деяких аморфних осадів виділення рекомендується проводити при високому перенасиченні (швидке зливання нагрітих

концентрованих розчинів), з негайним наступним розведенням системи з осадам водою для зменшення адсорбції домішок.

Подальша обробка осадів зводиться до:

4. *Фільтрування осаду*

5. *Промивання осаду*

6. *Переводу осаду в потрібну вагову форму* шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110\text{ }^{\circ}\text{C} \div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) або прожарювання в муфельній печі ($t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, який полягає у вимірюванні об'ємів розчинів двох реагуючих речовин в момент їх еквівалентності, при умові що концентрація одного з розчинів відома.

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву **стандартні**. Вони поділяються на **первинні** та **вторинні**.

Первинними стандартами – називають розчини, які можливо приготувати з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксоналу, та які не змінюють свою концентрацію довгий час. Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими, і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні;

- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції;
- бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як тетраборат натрію, щавлева кислота, сульфат магнію та деякі інші, які вказуються у наступних роботах. **Стандарт-титр (фіксанал)**– це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно відміряний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з двох наведених умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом.

Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву **аліквотна частина** або **аліквота**.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу

речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину по краплинах до розчину визначуваної речовини називається **титруванням**. Момент закінчення реакції має назву **точка стехіометричності (т. с.)**. Титрують до того моменту, поки від однієї краплини робочого розчину з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута **кінцева точка титрування**. При цьому дотримується рівність $C_{н1} V_1 = C_{н2} V_2$ ($C_{н1}$ та $C_{н2}$ – молярні концентрації еквіваленту титрованого розчину та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титрованого розчину та розчину визначуваної речовини, відповідно).

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

1) візуально:

- з введенням в розчин відповідного **індикатору**;
- або без індикатору;

2) за допомогою приборів (інструментально);

Обрана хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам:

- можливість реєстрування аналітичного ефекту реакції;
- не реалізуються побічні реакції;
- кількісна взаємодія між компонентами реакції;
- висока швидкість проходження реакції.

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу поділяються на групи:

Характеристики методів аналізу

Тип хімічної реакції	Характеристичні величини	Назва методу		Вторинні стандарти	Первинні стандарти
Реакція нейтралізації	pH	Метод нейтралізації (кисотно–основне титрування)	Ацидиметрія	HCl	Na ₂ B ₄ O ₇
			Алкаліметрія	NaOH	H ₂ C ₂ O ₄
Реакція окислення–відновлення	Е	метод окислення–відновлення	Перманганатометрія	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄
			Йодометрія	Na ₂ S ₂ O ₃ , I ₂	K ₂ CrO ₄
			Діхроматометрія	---	K ₂ Cr ₂ O ₇
Реакція осадження	ДР	метод осаджувального титрування	Аргентометрія	AgNO ₃	NaCl
			Меркуриметрія	Hg(NO ₃) ₂	NaCl
Реакція комплексоутворення	K _{ст.}	метод комплексоутворення	Трилонометрія	Трилон Б	MgSO ₄

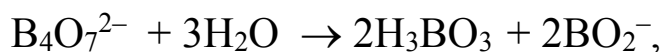
Приклади розв’язування задач

Приклад 1

Наважку бури Na₂B₄O₇·10H₂O масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 16,85 мл розчину хлороводневої кислоти. Обчислити молярну концентрацію HCl в розчині.

Розв’язок

Бура при розчиненні взаємодіє з водою:



і утворений метаборат титрують кислотою:



На 1 моль бури при титруванні витрачається 2 моль H⁺:

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{H}^+) / 2 .$$

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}),$$

а кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl та

об'єм розчину, який витрачено на титрування:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V.$$

Підставивши останні два вирази в рівняння для кількостей речовини, маємо:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCl}) \cdot V / 2,$$

$$\text{звідки } c(\text{HCl}) = 2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V.$$

В результаті обчислень одержуємо:

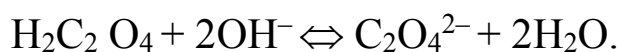
$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,3221 \text{ г}}{381,37 \text{ г / моль} \cdot 0,01685 \text{ л}} = 0,1002 \text{ моль / л}.$$

Приклад 2

Наважку кристалогідрату щавлевої кислоти масою 1,2922 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25 мл одержаного розчину витрачено 20,50 мл розчину гідроксиду натрію. Обчислити молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання

Титрування відбувається за рівнянням:



В точці стехіометричності виконується співвідношення:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{OH}^-) / 2.$$

Кількість речовини щавлевої кислоти, що титрується, дорівнює:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}}},$$

де $V_{\text{ал}}$ — об'єм аліквоти (частини розчину, взятої для титрування);

$V_{\text{к}}$ — місткість мірної колби, в якій розчинено наважку.

Кількість речовини гідроксиду натрію доцільно виразити через концентрацію та об'єм:

$$n(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \cdot V.$$

Одержані вирази для кількостей речовини щавлевої кислоти та гідроксиду натрію підставимо в стехіометричне відношення. Тоді маємо:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V}{2}.$$

Звідси концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V} = \\ &= \frac{2 \cdot 1,2922 \text{ г} \cdot 25 \text{ мл}}{126,066 \text{ г / моль} \cdot 0,250 \text{ л} \cdot 20,5 \text{ мл}} = 0,1000 \text{ моль / л}. \end{aligned}$$

Лабораторна робота № 5

Ацидиметричне визначення карбонатної (тимчасової) твердості води. Комплексонометричне визначення загальної твердості води

МЕТОД КИСЛОТНО–ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Сутність методу виражається реакцією нейтралізації $H^+ + OH^- = H_2O$. Цим методом можна визначити кислоти (алкаліметрія), луги (ацидиметрія) та солі, що гідролізуються. Як титранти використовують сильні кислоти (ацидиметрія) та луги (алкаліметрія). Реакція нейтралізації не супроводжується зміною забарвлення розчину, тому для встановлення кінцевої точки титрування використовують індикатори. Кислотно-основними індикаторами служать органічні кислоти або основи, забарвлення яких змінюється при зміні рН розчину, тобто молекулярна форма органічної речовини має інше забарвлення, ніж її іонна форма:



$$K_{Ind} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

Кислотно-основні індикатори характеризуються:

- інтервалом переходу індикатора – це інтервал рН розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, визначається формулою: $pH = pK_{ind} \pm 1$;
- показником титрування (pT) – це те значення рН у межах інтервалу переходу індикатора, при якому спостерігається різка зміна

забарвлення індикатора $pT \approx pK_{ind}$. Величина pT індикатора визначає значення pH в кінці титрування.

Розрахунковий спосіб вибору індикатору

1. Запис рівняння хімічної реакції, що відображає процес титрування.
2. Вибір речовини, яка визначає pH в точці стехіометричності (серед продуктів реакції).
3. Вибір необхідної формули для розрахунку pH в точці стехіометричності та розрахунок $pH_{т.с.}$.
4. Вибір індикатора, pT якого близький до величини $pH_{т.с.}$ ($pT \approx pH_{т.с.}$)

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатору	Колір		pT	Інтервал переходу (pH)
	у кислому середовищі	у лужному середовищі		
Метилловий оранжевий	Червоний	Жовтий	4	3-5
Метилловий червоний	Червоний	Жовтий	5	4-6
Лакмус	Червоний	Синій	7	6-8
Фенолфталеїн	Безбарвний	Малиновий	9	8-10

Для ацидиметричного титрування найчастіше використовують робочий розчин хлороводневої кислоти (вторинний стандарт).

Приготування розчину хлороводневої кислоти (вторинний стандарт)

Готують приблизно 0,1 моль/л розчин з концентрованої хлороводневої кислоти (густ. 1,19 г/мл) і потім установлюють молярну концентрацію еквіваленту цього розчину.

Для встановлення молярної концентрації еквівалента HCl застосовують розчин тетраборату натрію (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (первинний стандарт).

Кількість кислоти, яка необхідна для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину HCl , обчислюють так: за довідником визначають, що хлороводнева кислота густ. 1,19 г/мл приблизно 37 %-ва, тобто в 100 г такої кислоти втримується 37 г хлористого водню. Молярна маса еквіваленту хлороводневої кислоти 36,5 г/моль, тому для приготування 1 л 0,1 моль/л розчину потрібно взяти 3,65 г хлористого водню. Складаємо пропорцію:

$$\text{в } 100 \text{ г} - 37 \text{ г}$$

$$\text{у } x \text{ г} - 3,65 \text{ г}$$

$$\delta = \frac{3,65 \cdot 100}{37} = 10(\text{г}),$$

тобто 3,65 г HCl (газоподібного) утримується в 10 г кислоти густ. 1,19 г/мл. Концентровану кислоту зручніше відмірювати, ніж відважувати. Для визначення об'єму знайдену масу ділять на густину:

$$V = m/\rho = 10/1,19 = 8 \text{ (мл)},$$

де V – об'єм розчину кислоти, мл; ρ – густина кислоти, г/мл; m – маса кислоти, г.

Таким чином, для приготування 1 л приблизно 0,1 моль/л розчину кислоти відмірюють за допомогою мірного циліндра обчислений об'єм концентрованої кислоти, додають її в дистильовану воду та доливають водою до 1 л. Отриманий розчин ретельно перемішують, після чого приступають до визначення його молярної концентрації еквівалента (до четвертого знаку після коми, $1 \cdot 10^{-4}$ г).

Приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію (первинний стандарт)

Молярна маса еквіваленту $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дорівнює:

$$M_e = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ (г/моль)}.$$

$$C_n = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M_e \cdot V}$$

Для приготування 0,1 моль/л розчину тетраборату натрію в мірній колбі місткістю 250 мл розраховують необхідну масу наважки $m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = C_n \cdot M_e \cdot v = 0,1 \cdot 190,71 \cdot 0,25 = 4,7875 \text{ (г)}$.

Потім поміщають у бюкс (або на скло), попередньо зважений на технічних терезах, кількість тетраборату натрію (4...5 г), точно зважують бюкс із речовиною на аналітичних терезах. Далі обережно переносять тетраборат натрію через суху лійку в ретельно вимиту мірну колбу. Бюкс із крупинками, що залишилися в ньому, знову точно зважують і за різницею знаходять масу тетраборату натрію, насипаного в колбу. Струменем гарячої води із промивалки (у холодній воді тетраборат натрію розчиняється погано) добре змивають тетраборат натрію з лійки в колбу. Після розчинення наважки розчин охолоджують, доводять дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

Стандартизація хлороводневої кислоти

Вибір індикатора

1. Записують рівняння реакції



2. Визначають, від якого продукту реакції залежить рН у точці стехіометричності (у нашому випадку – це H_3BO_3 , слабка кислота).

3. Вибирають формулу для розрахунку рН розчину в точці стехіометричності. Вона буде дорівнювати рН слабкої кислоти (H_3BO_3):

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot \text{pK}^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3};$$

$$\text{pK}^1_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 9,24; C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Розраховують рН у точці стехіометричності:

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot 9,24 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 5,12.$$

4. Порівнюють отримане значення $\text{pH}_{\text{т.с.}}$ із значеннями рТ відомих індикаторів (табл. 3).

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий червоний, тому що його рТ = 5,0.

Реагенти: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, стандартний розчин; HCl , 0,1 моль/л розчин; індикатор метиловий червоний, 0,1 % спиртовий розчин.

Приготувавши потрібні розчини та вимивши за правилами посуд, приступають до титрування. В чисту конічну колбу переносять мірною піпеткою аліквотну частину стандартного розчину тетраборату натрію, додають 2-3 краплі метилового червоного та титрують розчином HCl до переходу забарвлення від жовтого до червоного кольору. Титрування повторюють 3 рази і зі збіжних результатів обчислюють середнє.

Результати аналізу

№ V_{HCl} , мл

$$V_{\text{HCl (серед.)}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

1

2 $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} =$

3 $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} =$

Молярну концентрацію еквіваленту розчину HCl визначають, за формулою:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{HCl (серед.)}}},$$

де C_{HCl} – молярна концентрація еквіваленту розчину хлороводневої кислоти [н]; $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – молярна концентрація еквівалента розчину тетраборату натрію [н]; $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм аліквотної частини розчину тетраборату натрію [мл]; $V_{\text{HCl (серед.)}}$ – середній об'єм розчину хлороводневої кислоти, витраченого на титрування [мл] .

Визначення карбонатної твердості води

Твердість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Відрізняють постійну та тимчасову (карбонатну) твердість води. Твердість води, яка обумовлена присутністю в ній сульфатів, нітратів і хлоридів кальцію та магнію, називається постійною.

Тимчасова (усувна) твердість залежить від присутності у воді гідрокарбонатів кальцію й магнію. Ця твердість майже повністю усувається при кип'ятінні води, тому що розчинені в ній

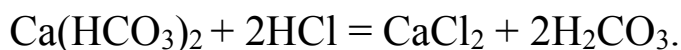
гідрокарбонати $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ переходять у карбонати, які випадають в осад за реакцією:



При розрахунку загальної твердості води, треба враховувати як постійну, так і тимчасову (усувну) твердості води. Твердість води виражають сумою міліграм-еквівалентів розчинних солей кальцію і магнію, що вміщуються в 1 л води [ммоль/л].

Усувну твердість визначають титруванням певного об'єму води робочим розчином хлороводневої кислоти в присутності індикатору.

Вибір індикатора



Продуктом реакції, що визначає рН у точці еквівалентності, є слабка вугільна кислота. Тому рН розраховуємо за формулою:

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \cdot \lg C_{\text{к-ти}}.$$

Так як H_2CO_3 – двухосновна кислота, то вона має дві константи дисоціації. Для розрахунків досить взяти тільки першу константу:

$$\text{pK}_1 = 6,25; C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH}_{\text{т.с.}} = \frac{1}{2} \cdot 6,25 - \frac{1}{2} \cdot \lg 0,1 = 3,76.$$

Висновок: для даного титрування варто взяти метиловий оранжевий, тому що його $\text{pT} = 4,0$.

Методика визначення карбонатної твердості води

Для визначення відбирають піпеткою в колбу для титрування 50 або 100 мл аналізованої води, додають 2-3 краплі індикатору

метилового оранжевого та потім титрують стандартизованим розчином HCl до переходу забарвлення розчину з жовтого в оранжево-рожевий. Титрування повторюють 2-3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

№	V_{HCl} , мл
1	
2	
3	

$$C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl(серед.)}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}}{V_{\text{H}_2\text{O}} =}$$

Тимчасову твердість розраховують за формулою:

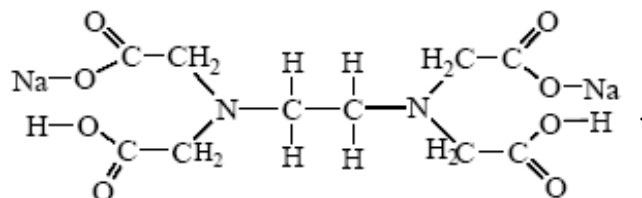
$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl (серед.)}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

де $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – карбонатна(тимчасова) твердість води, [ммоль/л]; C_{HCl} – молярна концентрація еквіваленту розчину хлороводневої кислоти, [н]; $V_{\text{HCl (серед.)}}$ – середній об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування аналізованої проби води, [мл]; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм аналізованої води, [мл].

КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

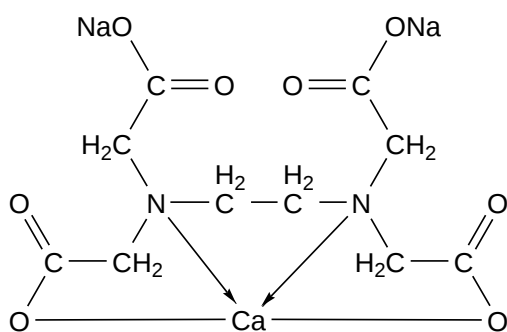
Зростаюча роль комплексних сполук в аналітичній хімії викликала швидкий розвиток хімії полідентатних реагентів. Найцікавішими і перспективними сполуками цього типу є комплекси, які утворюють із іонами більшості металів розчинні у воді комплекси. Розділ титриметрії, у якому в якості титрантів використовуються комплекси, одержав назву комплексонометрії (хелатометрії). Найбільш часто при цьому використовують

етилендіамінтетраоцтову кислоту (комплексон II, ЕДТО). У зв'язку з тим, що ЕДТО малорозчинна кислота у воді, то звичайно використовують її двозаміщену натрієву сіль (комплексон III, ЕДТА або трилон Б):



Схематично позначають молекулу трилону Б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Багато іонів металів здатні заміщати атоми водню карбоксильних груп ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних кілець. Будову комплексу з магнієм можна схематично представити таким чином:

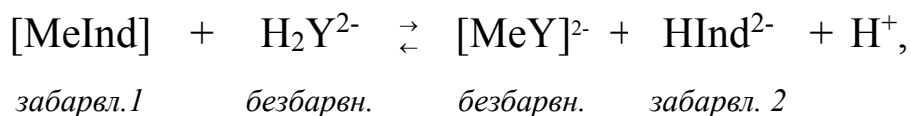


Важливо те, що з різними металами в різних умовах завжди утворюються стійкі та безбарвні комплексні сполуки, у яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів.

Індикатори методу комплексометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексометрії встановлюють за допомогою металохромних індикаторів, що утворюють з іонами металів розчинні забарвлені комплексні

сполуки, причому менш стійкі, ніж комплексонати цих металів. Комплексні сполуки металів з індикаторами відрізняються від самих індикаторів за кольорами.

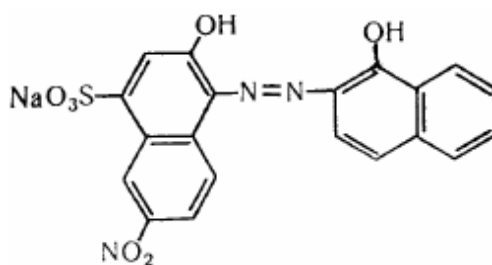


де H_2Y^{2-} – умовна позначка трилону Б.

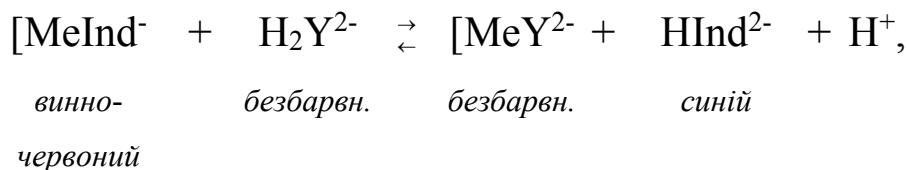
Розрізняють універсальні індикатори, які взаємодіють із багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид, тощо), і специфічні, які реагують із іонами тільки даного металу. Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх застосовують у вигляді суміші із хлоридом натрію в співвідношенні 1:100.

Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, проявляє кислотно-основні властивості, і залежно від рН середовища може існувати в трьох по-різному забарвлених формах: при $\text{pH} < 7$ реагент винно-червоний, при $\text{pH} = 7 \div 11$ – синій, а при $\text{pH} = 11,5$ – оранжево-жовтий. У слаболужному середовищі ($\text{pH} = 7 \div 11$) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, утворюючи забарвлені у винно-червоний колір комплексні сполуки.

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Механізм зміни забарвлення індикатора можна умовно зобразити так:



Така реакція можлива за умови, що константа стійкості комплексу $[\text{MeInd}]^-$ менша за константу стійкості комплексної сполуки $[\text{MeY}]^{2-}$. Аналогічні міркування застосовні для будь-якого іншого індикатора, наприклад, мурексиду.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють із ним більш стійкі комплексні сполуки, і в точці еквівалентності розчин здобуває синій колір, властивий еріохрому чорному Т при $\text{pH} = 7-11$.

Вплив рН середовища на комплексометричне титрування

При комплексометричному титруванні найбільш важливе значення має pH розчину, що титрується. При утворенні комплексу певного катіону металу з комплексом у результаті вищенаведеної реакції виділяються іони водню та pH розчину знижується. Щоб підтримати pH середовища на постійному і заданому рівні, необхідно проводити титрування в присутності аміачної буферної суміші ($\text{pH} = 8 \div 9$) або лугів. Для запобігання утворення осадів і з метою маскування окремих супутніх катіонів у розчин вводять комплексоутворюючі сполуки: тартрати, оксалати, фториди і т. п.

Приготування розчину трилону Б (вторинний стандарт)

Розчин трилону Б (0,05 М) готують точно за взятою на аналітичних терезах наважкою препарату (марки х. ч.). Його хімічна

формула $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, молярна маса – 372,2 г/моль. Для роботи готують 200-250 мл розчину трилону Б ($M_e = 186,1$ г/моль).

Трилон Б добре розчиняється у воді при нагріванні. Після розчинення його наважки в мірній колбі (1,0 л) в невеликому об'ємі води розчин прохолоджують і доводять дистильованою водою до мітки.

Стандартизація розчину трилону Б

Стандартизацію розчину трилону Б проводять за допомогою розчину сульфату магнію 0,05 моль/л (первинний стандарт) з індикатором еріохромом чорним Т.

Для цієї мети в колбу для титрування відбирають 10 мл розчину $MgSO_4$ 0,05 н, додають 10 мл аміачного буфера та 20-30 мг індикатора із кінчика шпателя. Титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення із винно-червоного в синє. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{\text{трБ}}, \text{мл}$
1	
2	
3	

$C_{MgSO_4} =$

$$V_{\text{трБ(серед.)}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

$V_{MgSO_4} =$

Визначають молярну концентрацію еквіваленту трилону Б за формулою:

$$C_{\text{трБ}} = \frac{C_{MgSO_4} \cdot V_{MgSO_4}}{V_{\text{трБ(серед.)}}},$$

де $C_{\text{трБ}}$ – молярна концентрацію еквіваленту трилону Б [н]; C_{MgSO_4} – молярна концентрацію еквіваленту стандартного розчину сульфату магнію [н]; V_{MgSO_4} – об'єм аліквотної частини стандартного розчину сульфату магнію [мл]; $V_{\text{трБ(серед.)}}$ – середній об'єм трилону Б, витраченого на титрування [мл].

Визначення загальної твердості води

Загальна твердість води обумовлена присутністю в ній всіх розчинних солей (гідрокарбонатів, нітратів, хлоридів) кальцію і магнію.

Методика визначення загальної твердості води

Реагенти: трилон Б, стандартизований розчин; аміачна буферна суміш, рН 8...9; індикатор – еріохром чорний Т, суха суміш із NaCl у співвідношенні 1:100.

Для визначення загальної твердості води за допомогою мірної піпетки відбирають 50 або 100 мл води, додають 10 мл аміачної буферної суміші та 20-30 мг індикатора еріохрому чорного Т із кінчика шпателя. Титрують із бюретки розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синій колір. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів розраховують середнє значення.

Результати аналізу

№	$V_{\text{трБ}}$, мл
1	
2	
3	

$C_{\text{трБ}} =$

$V_{\text{H}_2\text{O}} =$

$$V_{\text{ср}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

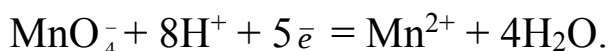
Визначають загальну твердість води за формулою:

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ(серед.)}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – загальна твердість води, [ммоль/л]; $C_{\text{ТрБ}}$ – молярна концентрація еквіваленту стандартизованого розчину трилону Б, [н]; $V_{\text{трБ (серед.)}}$ – середній об'єм трилону Б, витраченої на титрування аналізованої проби води, [мл]; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм аналізованої води, [мл].

3.4. ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ **ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ**

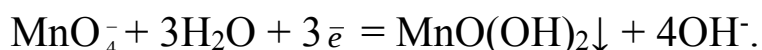
Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окислення відновників перманганат-іоном. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищі. В сильнокислому розчині марганець(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} :



Молярна маса еквіваленту перманганату калію дорівнює:

$$M(1/5 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г.}$$

При окисленні в нейтральному або лужному середовищі іон марганцю(VII) відновлюється до іону марганцю(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквіваленту перманганату калію дорівнює: $M(1/3 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,03/3 = 52,68 \text{ г.}$ Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$ вищий від $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59 \text{ В}$. Це означає, що окислювальна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

Крім того, при титруванні в кислому середовищі утворюються майже безбарвні іони Mn^{2+} , а в лужному середовищі темно-бурий осад дуже заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують KMnO_4 як окисник переважно в кислому середовищі. Індикатори не використовують, так як точку стехіометричності можна зафіксувати за зміною кольору самого перманганату калію. Більшість визначень проводять в присутності 1 М H_2SO_4 . При наявності хлороводневої кислоти (або хлоридів) можливе окислення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії супряженого окислення хлорид-іонів додають солі Mn^{2+} . Азотна кислота непридатна, оскільки також може спричинити ряд побічних процесів.

Лабораторна робота № 6

Перманганатометричне визначення феруму(II).

Приготування розчину перманганату калію (вторинний стандарт)

Перманганат калію KMnO_4 (вторинний стандарт), завжди містить домішки продуктів відновлення, наприклад, MnO_2 . Крім того, він легко розкладається під впливом органічних сполук, які попадають у воду з пилом тощо. Внаслідок цього концентрація розчину KMnO_4 зменшується. Світло та домішки діоксиду марганцю каталітично прискорюють реакцію окислення води:

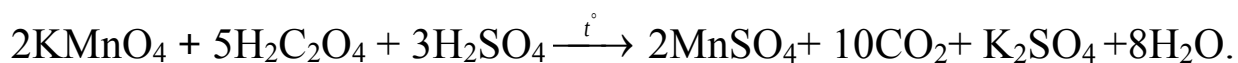


При тривалому зберіганні KMnO_4 змінює свою концентрацію, тому з KMnO_4 готують розчин вторинного стандарту, який зберігають у темному місці і стандартизують перед застосуванням.

Розчин перманганату калію готують спочатку приблизної концентрації (0,10–0,05 моль/л), найкраще в посудині з темного скла, дають відстоятися 7-10 днів (в темноті), після чого за допомогою сифона зливають розчин з осаду (або фільтрують через скляний фільтр). Перед використанням розчин KMnO_4 стандартизують за первинним стандартом (оксалатом натрію).

Стандартизація розчину перманганату калію за оксалатом натрію

Як первинні стандарти в перманганатометрії використовують $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалат натрію), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавлева / оксалатна, кислота). Процес взаємодії KMnO_4 і $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ складний, проходить у декілька стадій з утворенням Mn(VI) , Mn(IV) , Mn(II) і їхніх оксалатних комплексів. Безпосередня реакція MnO_4^- з $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ перебігає повільно. Для прискорення реакції застосовують нагрівання розчину або каталізатор:



(перевірте коефіцієнти реакції методом електронно-іонного балансу)

Стандартизація перманганату калію

Реагенти: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,1 моль/л розчин; H_2SO_4 , 2 моль/л розчин.

Аліквотну частину аналізованого розчину (25 мл) щавлевої кислоти переносять у колбу для титрування, додають 10 мл розчину H_2SO_4 (2 моль/л), нагрівають до температури 60°C (не даючи закипіти) і титрують повільно з бюретки по краплях перманганатом калію до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють 3 рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V_{KMnO_4} , мл
1	
2	
3	

$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} =$

$$V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} =$

Молярну концентрацію еквіваленту KMnO_4 розраховують за формулою:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})}},$$

де C_{KMnO_4} – молярна концентрація еквіваленту перманганату калію [н]; $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – об'єм аліквотної частини розчину щавлевої кислоти [мл]; $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ – молярна концентрація еквіваленту стандартного розчину щавлевої кислоти [н]; $V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})}$ – середній об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування [мл].

Перманганатометричне визначення заліза(II)

Перманганатометричне визначення заліза(II) має велике практичне значення для його визначення в сплавах, рудах, металах, солях, силікатах. Метод заснований на реакції:



(перевірте коефіцієнти реакції методом електронно-іонного балансу)

Методика визначення заліза(II)

Реагенти: KMnO_4 , стандартизований розчин; H_2SO_4 , 2 моль/л розчин.

Розчин задачі, який містить залізо(II), що знаходиться в мірній колбі, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Аліквотну частину отриманого розчину ($V_{\text{Fe}^{2+}} = 10$ мл) переносять у колбу для титрування, додають 5 мл розчини H_2SO_4 (2 моль/л) і титрують повільно із бюретки по краплях стандартизованим розчином перманганату калію до появи ярко-рожевого забарвлення, що не зникає. Титрування повторюють три рази, зі збіжних результатів беруть середнє значення.

Результати аналізу

№	V_{KMnO_4} , мл
1	
2	
3	

$$C_{\text{KMnO}_4} =$$

$$V_{\text{м.колби}} =$$

$$V_{\text{Fe}^{2+}} =$$

$$V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} =$$

Вміст заліза(II) визначають за формулою:

$$Q_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_{\text{KMnO}_4 (\text{серед.})} \cdot C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{м.колби}}}{V_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 1000},$$

де $Q_{\text{Fe}^{2+}}$ – вміст заліза(II) в аналізованій задачі [г]; $V_{\text{KMnO}_4(\text{н\ddot{a}д\ddot{а}а.})}$ – середній об'єм розчину перманганату калію, витраченого на титрування [мл]; $\tilde{N}_{\text{Fe}^{2+}}$ – молярна концентрацію еквівалента стандартизованого розчину перманганату калію [н]; $M_{\text{Fe}^{2+}}$ – молярна маса еквівалента заліза(II); $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{\text{Fe}^{2+}}$ – об'єм аліквотної частини розчину заліза(II) [мл].

3.5. ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

В основу методів осаджувального титрування покладені реакції утворення важкорозчинних сполук. Таких реакцій існує велика кількість, але тільки деякі з них можна використовувати в титриметричному аналізі. Це пояснюється тим, що утворення важкорозчинного осаду утруднює спостереження за зміною забарвлення індикаторів, осади утворюються повільно, особливо при досягненні кінцевої точки титрування. Крім того, осади здібні адсорбувати своєю поверхнею іони, які присутні в розчині, що аналізується.

Кінець титрування у методах осаджувального титрування можливо фіксувати за допомогою індикаторів або без них. Якщо індикатор не застосовують, то титрують до закінчення утворення осаду (або помутніння) в місці падіння краплі титранту. Слід визначити, що в цих методах немає загальних індикаторів: в кожному випадку вибирають індикатор в залежності від реакції, умов її проведення та порядку титрування.

Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є такі:

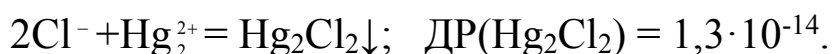
1. осад повинен бути практично нерозчинним;
2. осадження важкорозчинної сполуки повинно проходити достатньо швидко (утворення пересичених розчинів небажано);
3. результати титрування не повинні викривлятися явищем спів осадження;
4. можливість фіксування кінцевої точки титрування.

Назва методів осаджувального титрування виникає від назви робочих розчинів, які використовують. До них відносяться аргентометрія, тіоціанатометрія (роданометрія), меркуро- і меркуриметрія.

МЕРКУРОМЕТРІЯ

При застосуванні методу меркурометричного титрування необхідно дотримуватись обережності: солі ртуті(I) отруйні!

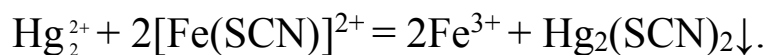
Меркурометричний метод заснований на титруванні розчинів хлоридів і йодидів робочим розчином нітрату ртуті(I) – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



Індикатори методу – розчин роданіду (тіоціанату) феруму(III) або розчин дифенілкарбазону.

Тіоціанат заліза(III) одержують безпосередньо в розчині галогеніду, що титрується, додаючи до нього 1 мл 0,05 моль/л NH_4SCN та 2 мл концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. З'являється червоне забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Червоне забарвлення розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходиться надлишок іонів галогеніду.

При повному їхньому зв'язуванні після точки еквівалентності в розчині з'являється надлишок титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Розчин знебарвлюється внаслідок осадження іонів SCN^- іонами Hg_2^{2+} у вигляді більш міцної сполуки:



При титруванні проводять контрольний дослід і віднімають від результатів титрування об'єм титранта, витраченого на взаємодію з індикатором. Індикатор дифенілкарбазон (2-3 краплі 1-2 %-ного спиртового розчину) додають до розчину галогеніду, що титрується, перед закінченням титрування. У точці еквівалентності з'являється осад інтенсивно синього кольору.

Дифенілкарбазон вважають адсорбційним індикатором. Дифенілкарбазон дозволяє провести визначення галогенідів, а також солей ртуті(I) у сильно кислому середовищі, а також у каламутних і забарвлених розчинах.

У якості робочого розчину в методі застосовують розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ із молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, який готують із нітрату ртуті(I), розчиняючи його в розчині HNO_3 із молярною концентрацією HNO_3 0,2 моль/л. Титр приготовленого розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ встановлюють за розчином хімічно чистого хлориду натрію.

При застосуванні меркуриметричного титрування необхідно дотримувати обережності, тому що солі ртуті отруйні.

IV. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Потенціометричний аналіз належить до електрохімічних методів аналізу. Метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним та стандартним електродами, які занурюють в досліджуваний розчин. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, співвідношення редокс-пар, їх природи та температури. Індикаторні електроди можуть бути скляними, іон-селективними мембранними та металевими. Значення реального електрохімічного потенціалу для металевого електроду визначається рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg [M^{n+}].$$

Електродний потенціал – це різниця потенціалів, яка виникає між металевою пластинкою та розчином його солі.

Якщо в розчині існують іони одного металу в різних ступенях окислення (тобто протікає окисно-відновна реакція), то використовують інертний металічний електрод (платиновий), потенціал якого залежить від співвідношення концентрацій окисленої та відновленої форм іонів:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n_e} \lg \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}.$$

Потенціал стандартного електроду в умовах даного експерименту – величина постійна, яка не залежить від концентрації речовини в розчині. Електродами зрівняння можуть бути хлорсрібляний, каломельний, водневий.

Потенціометрія існує в двох варіантах використання:

- **пряма потенціометрія** – використовується для кількісного визначення речовин за прямим вимірюванням потенціалу індикаторного електроду, частіш всього іоноселективного (визначення pH, pNa, pCl).
- **потенціометричне титрування**, при якому виникає різка зміна значення потенціалу (скачок титрування) поблизу точки стехіометричності, що пов'язано із зміною редокс-пар до і після точки стехіометричності. Об'єм титранту в точки стехіометричності визначають по кривій титрування, яку будують в координатах $E=f(V)$ або $pH=f(V)$.

Тип індикаторного електрода при потенціометричному титруванні залежить від типу хімічної реакції, яка протікає в розчині:

Тип реакції	Індикаторний електрод
Нейтралізація	Скляний
Осадження	Срібний
Комплексоутворення	Платиновий
Окислення-відновлення	Металеві, оборотній по іону метала

Лабораторна робота № 7

Потенціометричне визначення оцтової кислоти

У методі потенціометричного титрування точку еквівалентності визначають графічно за кривою титрування, яку будують у координатах $pH = f(V_{p-ну})$. Оцтова кислота – слабка ($K_d = 1,74 \cdot 10^{-5}$), на кривій титрування виходить один стрибок.

Методика визначення

Реактиви і прилади: йономір ЕВ-74; скляний електрод; склянка для титрування ємністю 50 мл; бюретка на 20-25 мл; магнітна мішалка; робочий розчин КОН, 0,1 моль/л.

Задачу, отриману в колбі місткістю 50 мл ($V_{\text{колби}}$), доводять до мітки дистильованою водою. Беруть аліквотний об'єм розчину (5 мл) для аналізу та вносять його у стаканчик для титрування. В останній опускають скляний і хлоридсрібляний електроди, додають дистильовану воду до об'єму ≈ 25 мл і титрують 0,1 моль/л розчином КОН, додаючи щораз по 0,5 мл. Записують у нижче наведену таблицю об'єм і одержуване значення pH, яке реєструє йономір. За даними титрування будують графік у координатах $pH = f(V_{\text{КОН}})$.

Результати аналізу:

$V_{\text{КОН}},$ мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
pH															

$V_{\text{КОН}},$ мл	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10
pH						

За отриманою кривою титрування графічним шляхом знаходять точку еквівалентності та визначають об'єм розчину гідроксиду калію (V_{KOH}), що пішов на титрування.

Вміст оцтової кислоти обчислюють за формулою:

$$Q_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{eCH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{м.колби}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

де $Q_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – вміст оцтової кислоти, [г]; C_{KOH} – молярна концентрація еквіваленту розчину гідроксиду калію, [н]; V_{KOH} – об'єм розчину гідроксиду калію, витраченого на титрування аналізованої проби води, [мл]; $M_{\text{eCH}_3\text{COOH}}$ – молярна маса еквіваленту оцтової кислоти; $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл]; $V_{\text{ал.}}$ – об'єм аліквотної частини аналізованого розчину [мл].

4.2. СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Колориметричні, фотоколориметричні та спектрофотометричні методи аналізу засновані на вимірюванні інтенсивності пучка світла, який пройшов крізь забарвлений розчин. В колориметрії та фотоколориметрії світловий пучок – поліхроматичний, в спектрофотометрії – монохроматичний (світло певної довжини хвилі). При проходженні крізь забарвлений розчин монохроматичного пучка світла (I_0), частина його поглинається $I_{\text{п}}$ (якщо розчин прозорий, не містить осаду, то світло не розсіюється і $I_{\text{р}} = 0$), а частина проходить крізь розчин (I), при цьому інтенсивність світла зменшується в I_0/I раз. Логарифм відношення початкової інтенсивності пучка світла до інтенсивності пучка світла, що

пройшов крізь усю товщину l забарвленого розчину називається оптичною густиною (інтенсивність забарвлення) $A = \lg I_0/I$.

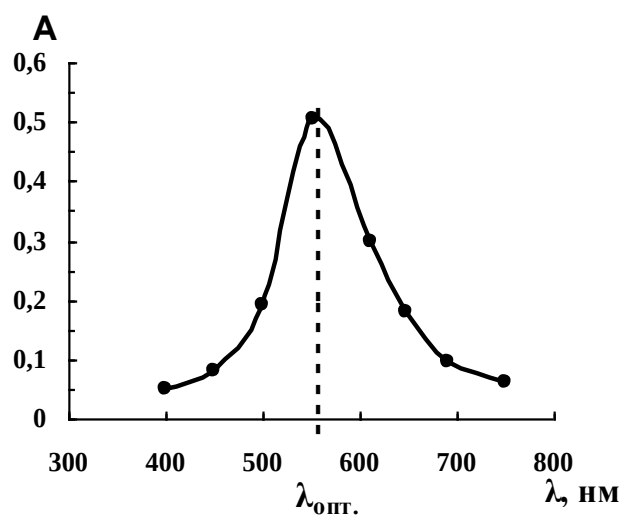
Залежність оптичної густини (A) забарвленого розчину від концентрації речовини (C , моль/л) та товщини поглинаючого шару (l , см) виражається основним законом світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

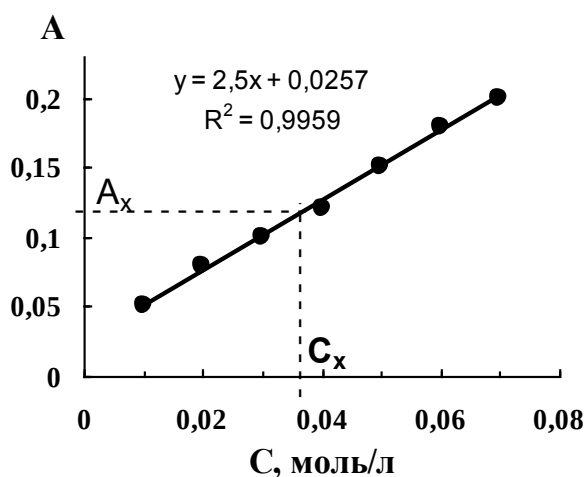
де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, величина якого постійна для кожної речовини і залежить від її природи, температури та довжини хвилі монохроматичного світла. Молярним коефіцієнтом світлопоглинання називають оптичну густину розчину з концентрацією 1 моль/л при товщині шару 1 см. Чим більше значення ε , тим інтенсивніше забарвлений розчин і тим меншу концентрацію можна визначити (більша чутливість визначення).

Для спектрофотометричного визначення потрібно:

- вибрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Потрібно, щоб продукт реакції мав сталий склад, який би відповідав певній хімічній формулі, був стійкий та не змінював свій колір у часі, розчини повинні бути прозорими та забарвленими з максимальним значенням ε .
- вибрати товщину кювети так, щоб значення A не перевищували $0,5 \div 0,6$.
- вибрати довжину хвилі $\lambda_{\text{опт.}}$ або номер світофільтру. Для цього будують спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі $A = f(\lambda)$.



Поглинання світла вимірюють на фотоелектроколориметрах або спектрофотометрах. Кількісне визначення проводять за методом градуювального графіку. Для цього готують серію стандартних розчинів з відомими концентраціями досліджуваної речовини, додають необхідні реагенти та вимірюють оптичну густину цих розчинів при оптимальних $\lambda_{\text{опт}}$ та l відносно розчину зрівняння. В якості розчинів порівняння використовують дистильовану воду (якщо всі реагенти не мають кольору) або розчин, який містить всі реагенти крім досліджуваного. Будують градуювальний графік в координатах $A=f(C)$ та за графіком визначають концентрацію досліджуваного розчину C_x .



Лабораторна робота № 8

Фотометричне визначення купрума(II) в розчині

Метод заснований на утворенні іонами міді(II) з водним розчином аміаку комплексної сполуки синього кольору:



Методика визначення

Прилади і реактиви: фотоколориметри – ФЭК–56М, ФЭК–60 або КФК; сульфат міді, стандартний розчин 0,5 мг/мл (готують розчиненням 1,9647 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у мірній колбі місткістю 1 л з додаванням 5 мл конц. H_2SO_4); водний розчин аміаку, 1:1.

Для побудови градуйованого графіку в ряд мірних колб місткістю 100 мл вміщують 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл стандартного розчину сульфату міді, нейтралізують розчином аміаку до появи слабкого помутніння, потім додають по 30 мл розчину аміаку, доводять до мітки та перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно води в кюветах з $l = 5$ см. За результатами вимірювань будують градуйований графік у координатах: оптична густина (А) – концентрація міді(II) ($C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл).

Результати аналізу

№ колби	V_i , мл	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл	А
1			
2			
3			
4			
5			
Задача		$C_x =$	$A_x =$

Досліджуваний розчин аналізують згідно з методикою, наведеною вище. Концентрацію міді(II) визначають графічним шляхом, та розраховують масу міді(II) за формулою:

$$m_{Cu^{2+}} = C_x \cdot V_{\text{м.колби}},$$

$m_{Cu^{2+}}$ – маса міді(II) [мг]; C_x – концентрація міді(II), яка знайдена за допомогою градуйованого графіку [мг/мл]; $V_{\text{м.колби}}$ – об'єм мірної колби [мл].

ЗАПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДО II МОДУЛЯ

1. Як поділяються методи кількісного аналізу?
2. На які групи розділяють гравіметричні методи аналізу за способом одержання продукту реакції?
3. На які групи розділяють волюмометричні методи залежно від агрегатного стану?
4. Назвіть основні поняття в кислотно-основній титриметрії.
5. Що таке первинний та вторинний стандарти? Вимоги до первинного стандарту.
6. Чому розчини NaOH і HCl не можна віднести до первинних стандартів?
7. Виділіть основні принципи кількісного визначення.
8. Чим відрізняється гравіметричний метод від титриметричного?
9. Назвіть основні титриметричні методи аналізу залежно від типу хімічної реакції.
10. Назвіть основні вимоги, пред'являються до реакцій, які використовуються в кількісних методах аналізу.
11. Чому фактор еквівалентності $KMnO_4$ різний? Розрахуйте його значення в різних середовищах.
12. Які одиниці вимірювання концентрації речовин використовують у титриметрії?
13. Що таке індикатори? Які вони бувають?

14. Що таке інтервал переходу забарвлення індикатора?
15. Які вимоги пред'являються до індикаторів?
16. Назвіть основні кислотно-основні, комплексонометричні та редоксметричні індикатори та визначите їхні характеристики.
17. Які методи називаються індикаторними, а які безіндикаторними? Які індикатори називаються специфічними?
18. Чим відрізняється первинний стандарт від вторинного? Який розчин називається робочим? Наведіть приклади.
19. Як визначається рН точки стехіометричності при титруванні слабкої основи розчином сильної кислоти?
20. Як визначається рН точки стехіометричності при титруванні слабкої кислоти розчином сильної основи?
21. Як визначається рН точки стехіометричності при титруванні багатоосновних кислот?
22. Як визначається рН точки стехіометричності при титруванні сильною кислотою розчином сильної основи?
23. Побудуйте криву титрування при титруванні 0,01 н розчину LiOH (100 мл) 0,01 н розчином HCl.
24. Побудуйте криву титрування при титруванні 0,1 н розчину HClO₄ (50 мл) 0,1 н розчином NaOH.
25. Чим відрізняється пряме титрування від зворотного та замісного? Поясніть на прикладах.
26. Чим відрізняється ацидометричне титрування від алкаліметричного, окисного і трилонометричного титрувань?
27. Назвіть основні методи окислювально-відновного титрування.
28. Як визначають точку еквівалентності при кислотно-основному титруванні?
29. Як визначають точку еквівалентності при окислювально-відновному титруванні?
30. Як визначають точку еквівалентності при комплексонометричному титруванні?
31. Як визначають точку еквівалентності при осаджувальному титруванні?

32. Які вимоги пред'являються до реакцій, використовуваних у редоксметричному титруванні? Дайте характеристику перманганатометрії.
33. Назвіть основні методи осаджувального титрування.
34. Які вимоги пред'являються до реакцій, використовуваних в осаджувальному титруванні?
35. Чим відрізняється редоксметрія від комплексонометрії, осаджувального, кислотного-основного титрувань?
36. Який титрант використовують в комплексонометрії?
37. Обчислити масову частку (%) Ag у сплаві, якщо з наважки сплаву масою 0,2466 г після відповідної обробки одержали 0,2675 г хлориду срібла.
38. Яку масу Fe_3O_4 варто взяти для одержання 0,200 г Fe_2O_3 ?
39. Обчислити гравіметричний фактор для обчислення маси HF, яка визначається за схемою: $\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2$.
40. Обчислити фактор перерахування для обчислення маси миш'яку, який визначається за схемою: $\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$.
41. Обчислити гравіметричний фактор для обчислення маси CaC_2 , який визначається за схемою: $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2$.
42. Наважку фосфорної кислоти масою 0,1182 г розчинили у воді та на її титрування за фенолфталеїном витратили 22,18 мл 0,1 М NaOH ($K=0,9519$). Визначити масову частку (в %) фосфорної кислоти.
43. Яку масу руди, що містить 60 % Fe_2O_3 , варто взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування отриманої солі Fe^{2+} витратити 20,00 мл 0,1 н розчину KMnO_4 ?
44. Яку масу KH_2PO_4 потрібно взяти на аналіз, щоб на титрування її з фенолфталеїном треба було 20,00 мл 0,1 М КОН?
45. Наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,600 г розчинили в мірній колбі місткістю 100,0 мл. На титрування 20,00 мл отриманого розчину витратили 18,34 мл NaOH. Визначити молярну концентрацію розчину NaOH і його титр за $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
46. На які методи ділиться гравіметричний метод аналізу залежно від використовуваних процесів?

47. У яких випадках застосовуються методи відгонки?
48. Дайте характеристику методу осадження.
49. У якій послідовності проводять гравіметрію?
50. Що таке вагова та осаджувальна форми?
51. У якому випадку вагова форма відповідає осаджувальній, а в якому ні? Приведіть приклади.
52. Чим аналітична проба відрізняється від первинної?
53. Приведіть умови осадження кристалічних осадів.
54. Приведіть умови осадження аморфних осадів.
55. Перелічіть інструментальні методи аналізу.
56. Чим відрізняються інструментальні методи від хімічних методів?
57. Які є види електромагнітного випромінювання з речовиною?
58. Чим відрізняються електрохімічні методи від спектроскопічних?
59. На чому засновані електрохімічні методи?
60. На чому засновані спектроскопічні методи?
61. Чим характеризуються електромагнітне випромінювання?
62. Чим обумовлене забарвлення сполук?
63. У якому випадку випромінювання випускається молекулами?
64. Що називається спектром?
65. У якому випадку випромінювання поглинається молекулою?
66. Яку інформацію несе характер спектру?
67. Із чого складається спектр?
68. Яку інформацію дає висота піків спектра?
69. Які спектроскопічні методи використовуються в аналітичній хімії?
70. Які зміни відбуваються в молекулі під дією електромагнітного випромінювання?
71. Вкажіть довжину хвилі, енергію/частоту, відповідні видимому світлу. Який перехід при цьому відбувається?
72. Вкажіть довжину хвилі, енергію/частоту, відповідні рентгенівським променям. Який процес при цьому відбувається?
73. Вкажіть довжину хвилі, енергію/частоту, відповідні радіохвилям. Який процес при цьому відбувається?

74. Вкажіть довжину хвилі, енергію/частоту, відповідні ультрафіолетовому випромінюванню. Який процес при цьому відбувається?
75. Вкажіть довжину хвилі, енергію/частоту, відповідні інфрачервоному світлу. Який процес при цьому відбувається?
76. Якому закону підкоряється поглинання світла в УФ- і видимій області?
77. Який фізичний зміст молярного коефіцієнта поглинання в рівнянні Бугера-Ламберта-Бера?
78. Укажіть максимальне значення коефіцієнта екстинції.
79. Укажіть нижню межу робочих концентрацій в УФ- і видимій спектроскопії. Чим вона обумовлена?
80. Яка довжина хвилі називається аналітичною?
81. Які хімічні причини відхилення від закону Бугера?
82. Які фізичні причини відхилення від закону Бугера?
83. Від чого залежить діапазон вимірювання концентрацій у спектроскопії?
84. Чим можна виключити вплив розчинника у спектроскопії?
85. Які прилади використовуються у видимій спектроскопії?
86. На чому засноване визначення міді(II) фотометричним методом?
87. Які прилади використовують у потенціометрії?
88. Яким способом визначають точку еквівалентності в методі потенціометричного титрування?
89. Чим відрізняється графік у потенціометричному титруванні від графіка у фотометричному визначенні міді?
90. Яка величина вимірюється в потенціометричних методах?
91. Як зв'язана концентрація речовини з потенціалом окислювально-відновної пари?
92. Як проводиться пряме потенціометричне титрування?
93. Які електроди використовуються в потенціометрії?
94. Чим відрізняються індикаторні електроди від електродів порівняння (або стандартних)?
95. Які реакції можуть бути використані в потенціометричному титруванні?

96. Які електроди називаються іонселективними? Назвіть приклади.
97. Чим відрізняється метод добавок від методу прямої потенціометрії?
98. Перелічите електрохімічні методи.
99. Що дозволяє визначити потенціометричне титрування?
100. Який графік будується у фотометрії?
101. Які електроди використовуються при рН-метрії?
102. Як розрахувати концентрацію оцтової кислоти при потенціометричному титруванні її розчину 0,1 М розчином КОН?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу: Навч. посібник. – Львів : Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. – 152 с.
2. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. – 2008. – 362 с.
3. Болотов В. В., Свечнікова О.С., Голік М.В. та ін. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний конспект лекцій / Под ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова книга, 2011. – 424с.
4. Болотов В. В. Аналітична хімія: Навч. посібник для студ. Вузів. – Нац. фармацевт. ун-т. Харків: Оригінал, 2004. – 479 с.
5. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс аналітичної хімії. Нав. посібник. Ч. 1 / Волинський ун-т ім. Лесі Українки, Ужг. нац. ун-т. – Луцьк : Вежа, 2004. – 256 с.
6. Болотов В. В., Сич Ю. В., Свечникова О. М. та ін. Практикум з аналітичної хімії: Навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Золоті сторінки, 2003. – 239 с.
7. Циганок Л.П., Бубель Т.О., Вишнікін А.Б., Вашкевич О.Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник /За ред. проф. Л.П. Циганок. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. – 252 с.
8. Рева Т.Д., Чихало О.М., Зайцева Г.М. та ін. Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник (ВНЗ III—IV р. а.) – Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина»,

2017. – 280 с.

9. Кичкирук О.Ю., Шляніна А.В., Кусяк Н.В. Аналітична хімія: навчальний посібник – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. – 242 с.
10. Кичкирук О.Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 160 с.
11. Болотов В.В., Жукова Т.В., Микитенко Е.Е. и др. Аналитическая химия в схемах и таблицах: справочник для студентов фарм. Вузов. / под редакцией В.В. Болотова. – Харків: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002 – 172 с.
12. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Fundamentals of Analytical Chemistry 9th Edition.- Cengage Learning, 2013. – 1072 p.
13. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В. Аналітична хімія. – Київ, 2003.
14. Базель Я. Р., Кормош Ж. О., Тирчо Ю. Б. Практикум з аналітичної хімії. - Ужгород, 1999.

Інформаційні ресурси

15. Основні підручники, практикуми та довідники по хімії // <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html>
16. Електронна бібліотека навчальних матеріалів по хімії//<http://www.chem.msu.su/elibrary/welcome.html> Сайт по експериментальній хімії //

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович

Рахлицька Олена Михайлівна

Гузенко Олена Михайлівна

Хома Руслан Євгенійович

Аналітична хімія

ПРАКТИКУМ

з дисципліни «Аналітична хімія»

для студентів біологічного факультету

спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія»

В авторській редакції

Підп. до друку 12.12.2021. Формат 60x84/16.

Ум.-друк. арк. 8,79. Тираж 18 пр.

Зам. № 2524.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна

Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua