

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

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**  
**РОЗРАХУНКИ ХІМІЧНИХ РІВНОВАГ**

*НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК*  
для студентів II курсу  
факультету хімії та фармації  
спеціальності 102 «Хімія»  
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

Видання 2-ге, доповнене

ОДЕСА  
ОНУ  
2019

УДК 543

T338

Рекомендовано до друку науково-методичною радою  
ОНУ імені І. І. Мечникова.  
Протокол № 5 від 13.12.2018 р.

**Рецензенти:**

**С. В. Щербаков**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри медичної хімії Одеського національного медичного університету;

**М. В. Шестакова**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри безпеки життєдіяльності, екології і хімії Одеського національного морського університету;

**О. І. Александрова**, кандидат біологічних наук, доцент кафедри органічних і фармацевтичних технологій Одеського національного політехнічного університету.

**Теоретичні** основи аналітичної хімії. Розрахунки хімічної рівноваги : навч.-метод. посіб. для студентів II курсу ф-ту хімії та фармації спец. 102 «Хімія» першого (бакалавр.) рівня вищої освіти / О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров, О. М. Гузенко, О. М. Рахлицька. – Вид. 2-ге, допов. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова», 2019. – 111 с.

ISBN 978-617-689-336-3

В основу матеріалу покладено застосування «Закону діючих мас» до чотирьох типів хімічних реакцій: протолітичних, окиснювально-відновних, осадження-розчинення та комплексоутворення. Мета посібника – надати методичну допомогу студентам у закріпленні знань з теоретичних основ аналітичної хімії, зокрема з питань хімічної рівноваги, та набутті навичок з вирішення задач, а також практичного застосування констант рівноваги для того щоб управляти хімічними реакціями.

Даний посібник вміщує навчальний матеріал з аналітичної хімії, розрахований на студентів II курсу факультету хімії та фармації.

УДК 543

ISBN 978-617-689-336-3

© Чеботарьов О. М., Топоров С. В.,  
Гузенко О. М., Рахлицька О. М., 2019

© Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова, 2019

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>I. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В ПРОТОЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЯХ</b> .....	6
1.1. Іонна сила розчину. Активність іонів .....	6
<i>1.1.1. Вплив електростатичних факторів</i> .....	7
<i>1.1.2. Вплив хімічних взаємодій компонентів розчину</i> .....	12
1.2. Обчислення рН водних розчинів протолітів .....	16
<i>1.2.1. Сильні протоліти</i> .....	18
<i>1.2.2. Слабкі протоліти</i> .....	20
1.3. Обчислення активності водневих і гідроксильних іонів у розчинах одноосновних кислот та однокислотних основ .....	24
<i>1.3.1. Розрахунок активності іонів <math>H^+</math> та <math>OH^-</math> у розчинах сильних електролітів</i> .....	24
<i>1.3.2. Розрахунок активності іонів <math>H^+</math> та <math>OH^-</math> у розчинах слабких електролітів</i> .....	26
1.4. Обчислення іонного складу розчинів багато основних кислот. Ступенева дисоціація .....	28
<i>1.4.1. Визначення іонного складу та розрахунок концентрації карбонат-іонів в розчинах карбонатної кислоти</i> .....	28
1.5. Обчислення рН водних розчинів солей, які гідролізуються .....	30
1.6. Протолітична рівновага у буферних системах .....	34
Задачі для самостійного вирішення .....	40

<b>II. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ.....</b>	<b>44</b>
2.1. Визначення напрямку протікання окиснювально-відновної реакції .....	47
2.2. Константи рівноваги окиснювально-відновних реакцій	51
Задачі для самостійного вирішення .....	54
<b>III. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ ОСАД – РОЗЧИН.....</b>	<b>57</b>
3.1. Добуток розчинності .....	57
3.2. Використання добутку розчинності в розрахунках .....	58
Задачі для самостійного вирішення .....	66
<b>IV. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В РЕАКЦІЯХ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ.....</b>	<b>70</b>
4.1. Комплексні сполуки та їх властивості .....	70
4.2. Константи утворення комплексних сполук .....	71
Задачі для самостійного вирішення .....	78
<b>V. ЗАДАЧІ ТА КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ .....</b>	<b>80</b>
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>101</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>103</b>

## ВСТУП

Теоретичною основою більшості методів хімічного аналізу є закон діючих мас, який встановлює кількісне співвідношення між речовинами, що беруть участь у зворотній хімічній реакції, після досягнення стану хімічної рівноваги.

В даному навчальному посібнику викладені методи визначення найважливіших констант та наведені приклади розрахунків рівноваг, які ґрунтуються на відомих хімічних реакціях і процесах. Знайомство з такими відомостями має важливе значення при підготовці кваліфікованих хіміків-аналітиків, тому що теоретичні розрахунки і обґрунтування розвивають правильне уявлення про хімічні рівноваги, їх взаємний вплив і складають об'єктивну основу для наукового прогнозування.

Не менш важливо вміти застосувати значення константи рівноваги для встановлення оптимальних умов проведення хімічних реакцій з подальшою розробкою методик кількісного визначення елементів (компонентів), а також для усвідомленого керування хімічними реакціями, змінювання їх швидкості та напрямку.

Без теоретичних знань щодо розрахунків іонних рівноваг та без вміння застосувати їх на практиці, неможливе успішне освоєння предмету «Аналітична хімія». Отже, вивчаючи теоретичні питання аналітичної хімії та виконуючи лабораторні та практичні роботи, студенти повинні для закріплення нового матеріалу самостійно розв'язувати завдання, які пов'язані з іонними рівновагами, і в першу чергу ті, які є в даному посібнику.

Для полегшення виконання завдань наведено довідкові дані по всіх розділах теоретичних основ аналітичної хімії, які вміщує даний навчально-методичний посібник.

# I. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В ПРОТОЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЯХ

## 1.1. Іонна сила розчинну. Активність іонів

Схему рівноваги сполуки АВ у розчиннику S можна представити наступним чином:

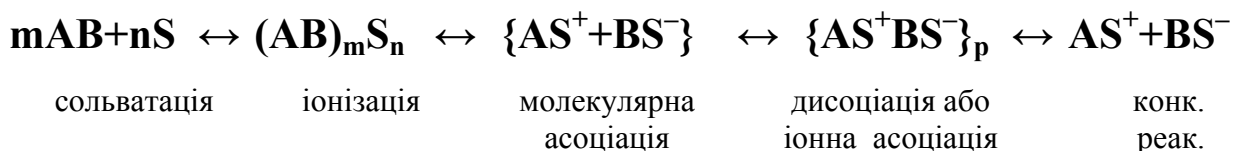


Схема може обірватися в деякому місці ланцюга в залежності від типу зв'язку в сполучі АВ, властивостей розчинника та наявності сторонніх компонентів. Для неелектролітів схема обірветься на стадії сольватації. Для електролітів у розчинниках з низькою діелектричною проникністю ( $\epsilon$ ) схема дійде до стадії іонізації, можливо з наступною асоціацією іонних пар. У розчинниках з високим значенням  $\epsilon$  можлива повна або часткова дисоціація, а отримані іони можуть вступати в конкуруючі реакції з сторонніми іонами та молекулами.

Найбільший вплив вчиняють рівноваги, які конкурують (наприклад, полімеризація та взаємодія з іншими компонентами), та які є головними інструментами управління реакціями. У відсутності конкуруючих процесів головними є взаємодія компонентів системи з розчинником і між собою. Слід пам'ятати, що більшість хімічних реакцій і процесів в аналітичній хімії перебігають у водних розчинах.

В цілому, фактори, що впливають на стан рівноваги можна розподілити на дві групи:

- 1) електростатичні взаємодії; 2) хімічні реакції.

### 1.1.1. Вплив електростатичних факторів

Іони, що знаходяться у розчинах, не здатні повною мірою до хімічних реакцій внаслідок заважаючого впливу асоціатів та іонної атмосфери. Тому ефективна концентрація іонів, які вступають до реакції, менша їх дійсної концентрації в розчині. З метою урахування впливу іонної атмосфери Г. Льюїс у 1901 р. запровадив поняття **активності** іонів, яка характеризує їх ефективну концентрацію в розчині. Активність іонів  $a$  та дійсна концентрація  $C$  пов'язані між собою через коефіцієнт активності  $f$ :

$$a = f \cdot C; \text{ при } C \rightarrow 0, \lim f = 1.$$

Активність іонів завжди є меншою від їх дійсної концентрації. При розведенні розчину внаслідок ослаблення міжіонної взаємодії активність іонів наближається до величини їх концентрації, а значення коефіцієнту активності до одиниці. У розведених розчинах активність іонів приймають рівною їх дійсної концентрації, а в розрахунках оперують значеннями концентрації розчинів. В концентрованих розчинах для розрахунків значеннями концентрацій іонів користуватись не можна внаслідок зниження їх активності.

Іонну атмосферу виміряють величиною іонної сили розчину  $\mu$ , що дорівнює пів сумі добутку концентрацій іонів  $C_i$ , що присутні в розчині, на квадрати їх зарядів  $z_i^2$ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2. \quad (1.1)$$

Між коефіцієнтом активності та іонною силою розчину існує залежність, яку в 1923 році встановили Л. Дебай і Е. Хюккель:

$$-\lg f_i = A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}, \text{ якщо } \mu \leq 0,01 \quad (1.2),$$

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}}, \text{ якщо } 0,01 < \mu < 0,1 \quad (1.3),$$

де  $A$  і  $B$  – константи, які залежать від діелектричної проникливості розчинника  $\epsilon$  та абсолютної температури  $T$  (для води при  $20^\circ\text{C}$   $A \approx 0,5$  і  $B \approx 0,3$ );  $a$  – відстань максимального наближення іонів.

Оскільки коливання в значеннях  $a$  несуттєві, рекомендоване постійне значення  $a = 3\text{\AA}$ .

Таким чином: 
$$-\lg f_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1.4)$$

Зменшення діелектричної проникливості розчинника веде до збільшення коефіцієнту  $A$ , що викликає зниження коефіцієнту активності. У розчинах з більш високою діелектричною проникливістю, навпаки, величина коефіцієнту активності стає більшою, тому що при цьому слабне міжіонна взаємодія та зменшується іонна сила розчину.

Коефіцієнт активності окремого іона неможливо виміряти експериментально, тому що неможливо отримати розчин, якій містить тільки позитивні або негативні іони.

Для будь-якого електроліту введено поняття *середнього коефіцієнту активності*, який визначається так:

– для бінарного електроліту  $AB$  
$$f_{\pm} = \sqrt{f_A \cdot f_B}; \quad (1.5)$$

– для електроліту типу  $A_n B_m$  
$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{f_A^n \cdot f_B^m}. \quad (1.6)$$



Середній коефіцієнт активності можна розрахувати теоретично, якщо використовувати формули Дебая і Хюккеля:

$$\lg f_{\pm} = A \cdot z_A \cdot z_B \sqrt{\mu}, \quad \text{якщо } \mu \leq 0,01 \quad (1.7),$$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{A \cdot z_A \cdot z_B \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}}, \quad \text{якщо } 0,01 < \mu < 0,1 \quad (1.8).$$

Оскільки коефіцієнти  $a$ ,  $A$  і  $B$  мають ті ж самі значення, що зазначені вище, отримаємо:

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 \cdot z_A \cdot z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (1.9)$$

При низькій іонній силі значення середніх коефіцієнтів активності, які розраховано з формул Дебая і Хюккеля та знайдено експериментально, задовільно співпадають. Це свідчить про можливість використання формул /1.2/ і /1.3/ для розрахунків значень  $f_{\pm}$  і активності електролітів. Ці ж самі формули використовують для розрахунків коефіцієнтів активності окремих іонів, хоча правильність цих розрахунків неможливо перевірити експериментально.

Для більш точного розрахунку коефіцієнтів активності до формул Дебая і Хюккеля вводять додаткові члени. Наприклад, рівняння Девіса дозволяє розраховувати коефіцієнти активності електролітів і окремих іонів для іонних сил  $\mu > 0,1$ . Рівняння Девіса для коефіцієнтів активності окремих іонів має вид:

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \mu \right) \quad (1.10),$$

для середнього коефіцієнта активності електроліту типу  $A_n B_m$ :

$$-\lg f_{\pm} = 0,5 z_A z_B \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \mu \right). \quad (1.11).$$

Знаючи коефіцієнти активності можна оцінити активність іона або електроліту в розчині. Для полегшення розрахунків можна користуватися такими допущеннями:

- 1) коефіцієнти активності іонів з однаковими зарядами незалежно від радіусу іонів приблизно рівні. Тому в довідниках наводяться усередненні значення для різних іонів з однаковим зарядом;
- 2) коефіцієнти активності нейтральних частинок у розведених розчинах електролітів вважаються рівними одиниці;
- 3) дуже розведені розчини електролітів, наприклад, насичений розчин малорозчинного електроліту, можна вважати ідеальним.

Для розчинів неелектролітів вважається, що їх іонна сила не впливає на активність неелектролітів. Але електроліти можуть впливати на рівновагу неелектролітів у розчинах, наприклад, зумовлювати висолуючий ефект.

### Приклад 1

Знайти активності іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  у 0,01 М розчині  $\text{NaCl}$ .

### Рішення

Іонна сила розчину  $\mu = 1/2 \cdot (1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01) = 0,01$ .

Коефіцієнти активності іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  приблизно рівні:

$$f_{\text{Na}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,89.$$

Отже, активність іонів:  $a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).

### Приклад 2

Чому дорівнюють активності іонів  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{Cl}^-$  у 0,05 М розчині  $\text{BaCl}_2$ ?

### Рішення

Дисоціація протікає за рівнянням:



Визначимо іонну силу розчину  $\mu = 1/2 \cdot (2^2 \cdot 0,05 + 1^2 \cdot 0,10) = 0,15$ . Коефіцієнти активності для іонів  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{Cl}^-$ , які розраховано за рівнянням Девіса, при цієї іонній силі дорівнюють:

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 0,32; f_{\text{Cl}^-} = 0,75.$$

Отже, активність іонів:

$$a_{\text{Ba}^{2+}} = C \cdot f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot n = 0,05 \cdot 0,32 \cdot 1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)},$$

$$a_{\text{Cl}^-} = C \cdot f_{\text{Cl}^-} \cdot n = 0,05 \cdot 0,75 \cdot 2 = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)},$$

де  $C$  - загальна концентрація солі;  $n$  - кількість іонів, що виникають під час дисоціації однієї молекули.

Активна концентрація іонів  $\text{Ba}^{2+}$  буде в  $0,075/0,016 \approx 4,7$  разів менше активної концентрації іонів  $\text{Cl}^-$ . Отже, і швидкість переміщення іонів  $\text{Ba}^{2+}$ , буде більш обмежена, ніж швидкість переміщення іонів  $\text{Cl}^-$ .

### Приклад 3

Обчислити активну концентрацію  $a_{\text{Cl}^-}$  у розчинах: а)  $0,01 \text{ M HCl}$ ;

б)  $0,01 \text{ M HCl}$  у присутності  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

### Рішення

а) у  $0,01 \text{ M HCl}$

$\mu = 1/2(1^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} + 1^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}) = 0,01$ . Такому значенню  $\mu$  відповідає

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,89 \text{ і } a_{\text{Cl}^-} = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)};$$

б) у  $0,01 \text{ M HCl}$  у присутності  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  іонна сила розчину

$\mu = 1/2(2^2 \cdot 0,05 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,05) = 0,15$ . Такому значенню  $\mu$  за рівнянням

Девіса відповідає  $f_{\text{Cl}^-} = 0,75$  і  $a_{\text{Cl}^-} = 0,01 \cdot 0,75 = 7,5 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).

Для того, щоб значення  $a_{Cl^-}$  залишилось попереднім, тобто  $8,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $f_{Cl^-} = 0,75$ , концентрація HCl у системі повинна збільшитись до:

$$C_{HCl} = a_{Cl^-} / f_{Cl^-} = 8,9 \cdot 10^{-3} / 0,75 = 0,012 \text{ (моль/л)}.$$

### 1.1.2. Вплив хімічних взаємодій компонентів розчину

Компоненти системи можуть брати участь одночасно в декількох рівновагах. При цьому одну з реакцій вважають головною, а інші – в якості побічних або конкуруючих. Внаслідок протікання конкуруючих реакцій хімічний елемент розподіляється між багатьма його формами. Концентрацію окремої форми в стані рівноваги називають *рівноважною*, а суму концентрацій відповідних рівноважних форм – *загальною* концентрацією.

Для описування складних рівноваг використовують рівняння матеріального балансу, яке пов'язує рівноважні та загальні концентрації хімічних форм елемента.

- *Рівняння матеріального балансу.* Кількість атомів даного типу в ізольованій системі незмінно (закон збереження маси). Наприклад, у розчині хлороводневої кислоти загальна концентрація всіх часток, які містять Hg(II), постійна і дорівнює:

$$C_{Hg} = [Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}] \quad (1.12).$$

Загалом, при написанні рівняння матеріального балансу слід враховувати стехіометричні коефіцієнти, які дорівнюють кількості атомів елемента в певній хімічній формі. Наприклад, для розчину, якій містить Cr(VI) у різних формах, рівняння матеріального балансу має наступний вигляд:

$$C_{Cr} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + [H_2CrO_4] + 2[Cr_2O_7^{2-}] + 2[HCr_2O_7^-] \quad (1.13).$$

Слід звернути увагу на коефіцієнти стехіометрії 2 перед концентраціями частинок, які містять по 2 атоми хрому. *Рівняння електронейтральності.* В ізольованій системі загальна кількість позитивних зарядів дорівнює загальній кількості негативних зарядів, включаючи заряди розчинника (закон зберігання зарядів):

$$\sum z_i[A_i] = 0. \quad (1.14)$$

Наприклад, для водного розчину  $Ca(HCO_3)_2$ , якій містять іони  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$  і  $OH^-$ , рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]. \quad (1.15)$$

Слід звернути увагу на те, що стехіометричний коефіцієнт перед кожним іоном дорівнює його заряду.

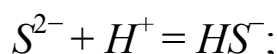
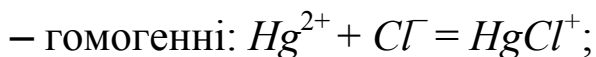
- *Молярна частка ( $\alpha$ -коефіцієнт).* Характеристикою глибини протікання конкуруючих реакцій можуть служити величини, які називають молярними частками або  $\alpha$ -коефіцієнтами. Вони дорівнюють співвідношенню між рівноважними концентраціями часток, які беруть участь у головній реакції з відповідними загальними концентраціями  $C_A$ :

$$\alpha_A = [A] / C_A. \quad (1.16)$$

Значення  $\alpha$ -коефіцієнтів можуть змінюватися від 0 до 1. Зазвичай, при відсутності конкуруючих реакцій  $C_A = [A]$  і  $\alpha_A = 1$ . Іноді для розрахунків більш зручною є величина, оборотна молярній частці, яка називається коефіцієнтом конкуруючої (побічної) реакції:

$$\alpha'_A = C_A / [A]. \quad (1.17)$$

Наприклад, у насиченому водному розчині HgS в присутності HCl існують чисельні рівноваги за участю іонів  $Hg^{2+}$  і  $S^{2-}$ :



Щодо наведеного прикладу, то вираження для  $\alpha$ -коефіцієнтів можна записати таким чином:

$$\alpha_{Hg^{2+}} = \frac{[Hg^{2+}]}{C_{Hg}} = \frac{[Hg^{2+}]}{([Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}])}, \quad (1.18)$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{C_S} = \frac{[S^{2-}]}{([S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S])}. \quad (1.19)$$

При розрахунках молярної частки атому, якій знаходиться у відповідній хімічній формі, необхідно враховувати стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, молярна частка хрому у вигляді частинці  $Cr_2O_7^{2-}$  дорівнює:

$$\alpha_{Cr} = \frac{2[Cr_2O_7^{2-}]}{C_{Cr}}. \quad (1.20)$$

• *Загальний підхід до розрахунків рівноважних складів хімічних систем.* Для того щоб розрахувати склад суміші в умовах рівноваги, необхідно записати й розв'язати систему алгебраїчних рівнянь, які пов'язують між собою концентрації реагуючих компонентів.

Загалом така система містить *рівняння трьох типів*:

- 1) вираз для *константи рівноваги*;
- 2) *рівняння матеріального балансу*;
- 3) *рівняння електронеутральності*.

Оскільки ці системи пов'язують між собою концентрації реагуючих речовин, тому треба використовувати вираження концентраційних констант та молярні частки. Розглянемо деякі важливі приклади розрахунку молярних часток в реальних умовах.

У розчині одноосновної кислоти НА рівняння матеріального балансу для частинки А можна записати як  $C_A = [HA] + [A^-]$ , а для

константи кислотної дисоціації як  $K_A = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$ .

Знайдемо  $[A^-]$  з цього рівняння та підставимо в рівняння матеріального балансу:  $C_A = \frac{[HA] + K_a [HA]}{[H^+]} = [HA] \left( 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$ .

Знайдемо  $[HA] = \frac{C_A \cdot [H^+]}{K_a + [H^+]}$  та для частинки  $A^-$

отримаємо  $[A^-] = \frac{C_A \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$ .

Відповідні молярні частки можна розрахувати за формулами:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_A} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}, \quad (1.21)$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_A} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}. \quad (1.22)$$

Слід зазначити, що знаменник у двох останніх формулах однаковий і це зручно для розрахунків.

Загалом для кислоти  $H_nA$  рівняння матеріального балансу записується наступним чином (для спрощення заряди частинок свідомо не наведено):

$$C_A = [A] + [HA] + \dots + [H_nA]. \quad (1.23)$$

Користуючись вираженнями для ступеневих констант кислотності, знайдемо рівноважні концентрації окремих форм через  $[A]$ :

$$[HA] = [A] \frac{[H^+]}{K_{a,n}}, \quad [H_2A] = [A] \frac{[H^+]^2}{K_{a,n} \cdot K_{a,n-1}} \quad \dots \quad [H_nA] = [A] \frac{[H^+]^n}{K_{a,n} \cdot K_{a,n-1} \cdot K_{a,1}}.$$

Якщо підставити отримані вираження в рівняння матеріального балансу будемо мати формулу для розрахунку молярної частки для форми  $A$ :

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a,n} \cdot K_{a,n-1} \cdot \dots \cdot K_{a,1}}} =$$

$$= \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,n}}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} \cdot [H^+] + \dots + K_{a,1} \cdot [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} \quad (1.24)$$

Для будь-якої форми кислоти, наприклад  $H_mA$ , молярну частку можна розрахувати за формулою:

$$\alpha_A = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot K_{a,n-m} \cdot [H^+]^m}{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} \cdot [H^+] + \dots + K_{a,1} \cdot [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} \quad (1.25).$$

## 1.2. Обчислення рН водних розчинів протолітів

При рішенні задач для слабких або сильних електролітів доцільно використовувати наступний алгоритм:

- 1) записати рівняння реакції дисоціації заданої сполуки;

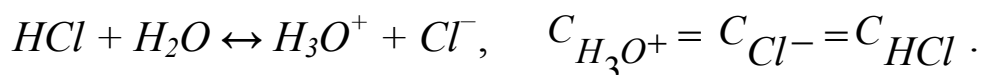


- 2) якщо в умові задачі розглядається слабкий електроліт, вивести формулу для розрахунку рН на прикладі даної сполуки;
- 3) при необхідності перерахувати масову концентрацію в молярну, оскільки при розрахунку рН величина  $[H^+]$  повинна бути виражена в моль/л;
- 4) у разі сильних електролітів необхідно розрахувати іонну силу розчину і визначити значення коефіцієнтів активності для іонів  $[H^+]$  і  $[OH^-]$ , після чого обчислити необхідне значення рН. Необхідно відзначити, що збільшення іонної сили розчину призводить до збільшення ступеня дисоціації слабких електролітів, а отже, і до зменшення тенденції іонів до взаємодій один з одним. Однак при розрахунку кислотно-основної рівноваги для аналітичних цілей коефіцієнтами активностей, як правило, нехтують. Це спрощує розрахунки, при цьому помилки не настільки великі, щоб привести до спотворення результатів.
- 5) у випадку слабких електролітів знайти в довіднику і записати значення констант іонізації ( $K_{дис.}$ ) або їх показників ( $pK_{дис.}$ ).
- 6) провести розрахунок величини рН, враховуючи те, що якщо розрахунок проводиться за спрощеною формулою, то помилка буде тим більше, чим менше концентрація кислоти (або основи) і чим більше  $K_{дис.}$ . Тому після закінчення розрахунків за спрощеною формулою необхідно зробити перевірку припущення про те, що значення вихідної концентрації кислоти набагато більше значення концентрації її дисоційованої частини, тобто величини  $[H^+]$ . Якщо порівняння зазначених величин покаже, що допущення привело до

значної помилки, то для розрахунку  $[H^+]$  необхідно використовувати повне квадратне рівняння.

### 1.2.1. Сильні протоліти

Якщо кислота або основа сильний протоліт, то її поведінка у розчині звичайно не описується константою, оскільки вона представляє собою таку значну величину, що дозволяє з точки зору протолітичної теорії вважати концентрацію продуктів реакції рівній концентрації вихідних речовин, наприклад, для протоліту  $HCl$ , який дисоціює за рівнянням:



Тобто для сильних кислот концентрація катіонів  $H_3O^+(H^+)$  дорівнює концентрації кислоти.

#### Приклад 1

Обчислити  $pH$  0,01 М розчину  $HCl$ .

#### Рішення

За відсутності конкуруючих реакцій та інших вагомих джерел протонів  $[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,01$  (моль/л).

Для обчислення  $pH$  слід врахувати іонну силу розчину, тому що  $pH = -\lg a_{H_3O^+}$ , де  $a_{H_3O^+} = C_{HCl} \cdot f_{H_3O^+}$ .

Значення іонної сили  $\mu = 1/2(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$ . Відповідно,  $f_{H_3O^+} = 0,89$ , тоді  $a_{H_3O^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3}$  (моль/л), звідси  $pH = -\lg 8,9 \cdot 10^{-3} = 2,05$ ;

### Приклад 2

Обчислити  $pH$  0,01 М розчину  $NaOH$ .

### Рішення

Для рівноваги  $NaOH \leftrightarrow OH^- + Na^+$ ,  $C_{OH^-} = C_{Na^+} = C_{NaOH}$ .

За тих же умов  $[OH^-] = C_{NaOH} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  (моль/л).

При іонної сили розчину  $\mu = 0,01$  маємо  $f_{OH^-} = 0,89$ , тоді  $a_{OH^-} = 8,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, звідси  $pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg C_{NaOH} \cdot f_{OH^-} = -0,01 \cdot 0,89 = 2,05$  та  $pH = 14 + \lg a_{OH^-} = 11,95$ .

У присутності в розчині речовини, що змінюють значення іонної сили, значення  $a_{H_3O^+}$  та відповідно  $pH$  змінюються.

### Приклад 3

Обчислити  $pH$  розчинів 0,01 М  $HCl$  та 0,01 М  $NaOH$ , якщо до них додали розчин 0,1 М  $KNO_3$ .

### Рішення

Враховуючи те, що дані іони однозарядні  $\mu = 0,11$ , а  $f_{H_3O^+} = 0,82$ . Тоді, у розчині  $HCl$ :  $a_{H_3O^+} = 0,01 \cdot 0,82 = 8,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л та  $pH = 2,09$ ; а у розчині  $NaOH$ :  $pH = 14 - pOH = 14 - 2,09 = 11,91$ .

**Якщо концентрація сильного електроліту менша, ніж 0,01 моль/л, іонну силу розчину можна не враховувати.**

Загалом такі обчислення справедливі лише в тому випадку, якщо розчини протолітів мають достатньо високу концентрацію, більшу ніж  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л і можна знехтувати автопротолізом розчинника.

Так, у наведеному вище прикладі:  $[H_3O^+]_{HCl} = 0,01$  моль/л, а  $[H_3O^+]_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

У розведених розчинах з концентрацією кислот або основ меншою ніж  $n \cdot 10^{-4}$  моль/л, слід враховувати інше джерело протонів – розчинник.

### 1.2.2. Слабкі протоліти

• *Однопротонні протоліти.* До слабких протолітів відносять ті речовини, для яких рівновага протонного переносу характеризується величиною  $K < 1 \cdot 10^{-3}$ , тобто в розчинах яких існують вихідні та кінцеві форми протолітичної реакції. Для обчислення  $a_{H_3O^+}$  та  $pH$  у таких розчинах слід використовувати величини термодинамічних констант кислотності  $K_a^T$  або основності  $K_b^T$ , які є константами дисоціації згідно з теорією Арреніуса. Для обчислення кількості протолітів  $[H_3O^+]$  або  $[OH^-]$  враховують іонну силу розчину.

Всі розрахунки незалежно від того, чи являються протоліти, за термінологією класичної теорії Арреніуса, кислотами, основами або солями, виконуються за єдиним принципом.

➤  $K_a^T$  ( $K_b^T$ )  $< 10^{-4}$ ;  $C > 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л

У цьому випадку для кислоти (НА):  $K_a^T = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$ .

Кислота достатньо слабка, тобто  $a_{HA} \approx C_{HA}$ , а оскільки вона однопротонна,  $a_{H_3O^+} = a_{A^-}$ .

Тоді  $K_a^T = \frac{a_{H_3O^+}^2}{C_{HA}}$ ,  $a_{H_3O^+} = \sqrt{K_a^T \cdot C_{HA}}$  і  $pH = -\lg a_{H_3O^+}$  або

$$pH = 1/2 \left( pK_a^T - \lg C_{HA} \right).$$

Для основи (B):  $K_b^T = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B}$ . При тих же умовах, що і для

кислоти, коли  $a_{BH^+} = a_{OH^-}$ :  $K_b^T = \frac{a_{OH^-}^2}{C_B}$ ,  $a_{OH^-} = \sqrt{K_b^T \cdot C_B}$ ,

$a_{H_3O^+} = K_{H_2O} \sqrt{K_b^T \cdot C_B}$ , при цьому  $pOH = -\lg a_{OH^-}$  або

$pOH = 1/2 \left( pK_b^T - \lg C_B \right)$  та  $pH = 14 - 1/2 pK_b^T + 1/2 \lg C_B$ .

#### Приклад 4

Обчислити рН розчинів 0,01 М розчину оцтової кислоти  $CH_3COOH$  та 0,1 М розчину амоніаку  $NH_3 \cdot H_2O$ .

#### Рішення

1) Розраховуємо активність іонів водню та рН 0,01 М розчину  $CH_3COOH$  ( $K_a^T = 1,78 \cdot 10^{-5}$ ).

$$a_{H_3O^+} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,22 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)},$$

тоді  $pH = 1/2(4,75+2,00) = 3,38$ .

2) Розраховуємо активність іонів гідроксилу, рОН та рН 0,1 М розчину аміаку ( $K_b^T = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

$$a_{OH^-} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

тоді  $pOH = 1/2(4,76+1,00) = 2,88$ ,

$pH = 14 - 1/2(4,76 + 1,00) = 11,12$  або  $pH = 14,00 - 2,88 = 11,12$ .

➤  $K_a^T (K_b^T) > 10^{-4}$ ;  $C > 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л

У цьому випадку константа не дуже мала, тому слід врахувати зменшення концентрації вихідного протоліту за рахунок переходу його у продукт реакції ( $a_{HA} \neq C_{HA}$  і  $a_B \neq C_B$ ).

Оскільки в процесі протонного переносу з однієї частинки вихідного протоліту утворюється одна частинка продукту реакції, то для кислоти  $a_{HA} = C_{HA} - a_{H_3O^+}$ , а для основи  $a_B = C_B - a_{OH^-}$ .

Якщо підставити вирази для  $a_{HA}$  та  $a_{OH^-}$  у формули для відповідних констант, отримаємо для кислоти та основи таке:

$$a_{H_3O^+} = 1/2 \left[ -K_a^T \pm \sqrt{(K_a^T)^2 + 4K_a^T \cdot C_{HA}} \right], a_{OH^-} = 1/2 \left[ -K_b^T \pm \sqrt{(K_b^T)^2 + 4K_b^T \cdot C_B} \right].$$

$$\text{Звідки } a_{H_3O^+} = \frac{2K_{H_2O}}{-K_b^T \pm \sqrt{(K_b^T)^2 + 4K_b^T \cdot C_B}}.$$

Цими формулами слід користуватись, наприклад, при обчисленні кислотності розчину хлороцтової кислоти ( $K_a^T = 1,41 \cdot 10^{-3}$ ), молочної кислоти ( $K_a^T = 1,38 \cdot 10^{-4}$ ) або аніліну ( $K_b^T = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ).

Наприклад, при  $C_{CH_2ClCOOH} = 0,01$  моль/л,  $a_{H_3O^+} = 3,05 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Розрахована за спрощеною формулою  $a_{H_3O^+} = 3,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

• *Багатопротонні протоліти.* Слабкі протоліти можуть бути і багатопротонними, тобто приймати або віддавати декілька протонів, відповідно маючи декілька констант кислотності та основності.

Якщо константи послідовного приєднання або віддачі протонів значно відрізняються  $K_1/K_2 \geq n \cdot 10^4$ , то при обчисленні  $pH$  у розчинах

таких протолітів, можна враховувати лише першу стадію протолітичної реакції. Якщо ж константи близькі, то слід враховувати, як правило, декілька джерел протонів, використовуючи рівняння електронейтральності.

Коли  $K_1/K_2 \geq n \cdot 10^4$ , то для будь-якої  $n$ -протонної кислоти існують наступні рівноваги:  $H_nA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_{n-1}A^-$ ;  $H_{n-1}A^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + H_{n-2}A^{2-}$  тощо, для яких враховується лише перша стадія цих процесів і всі обчислення виконуються відповідно за наведеними формулами для протонної слабкої кислоти з урахуванням  $K_1$ .

Наприклад, при обчисленні  $pH$  0,01 М розчину  $H_3PO_4$  достатньо врахувати першу стадію протонного переносу, тому що  $K_1 = 7,08 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$  і  $K_3 = 4,68 \cdot 10^{-13}$ , тобто  $K_1/K_2 = 1,15 \cdot 10^5$ .

Оскільки  $K_1 \geq n \cdot 10^4$ ,

тоді  $a_{H_3O^+} = 1/2 \cdot [-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{5,01 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}] = 5,59 \cdot 10^{-3}$  (моль/л),  $pH = 2,25$ .

### 1.3. Обчислення активності водневих і гідроксильних іонів

#### у розчинах одноосновних кислот та однокислотних основ

1.3.1. Розрахунок активності іонів  $H^+$  та  $OH^-$  у розчинах сильних електролітів.

##### Приклад 1

Визначити  $[H^+]$ ,  $a_{H^+}$ ,  $pH_C$  та  $pH_T$  для 0,015 М розчину  $HCl$  ( $pH_C = -\lg[H^+]$  – концентраційне та  $pH_T = -\lg a_{H^+}$  – термодинамічне значення  $pH$ ).

##### Рішення

$$[H^+] = C_{HCl} = \mathbf{0,015} \text{ моль/л; } pH_C = -\lg 0,015 = \mathbf{1,82}.$$

Для визначення активності водневих іонів обчислимо спочатку іонну силу розчину:  $\mu = 1/2(1^2 \cdot 0,015 + 1^2 \cdot 0,015) = 0,015$ . Якщо взяти коефіцієнт активності  $f_{H^+} = 0,90$ , знаходимо активність водневих іонів:  $a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+] = 0,09 \cdot 0,015 = \mathbf{1,35 \cdot 10^{-2}}$  (моль/л), звідки  $pH_T = -\lg a_{H^+} = -\lg 1,35 \cdot 10^{-2} = \mathbf{1,87}$ .

При такій значній концентрації хлороводневої кислоти (0,01 М) відносна помилка у розрахунку  $pH_C$  та  $pH_T$  складає:

$$\frac{pH_T - pH_C}{pH_T} \cdot 100\% = \frac{1,87 - 1,82}{1,87} \cdot 100\% = \mathbf{2,67 (\%)}$$

##### Приклад 2

Визначити  $pH$  у 0,002 М розчину  $HNO_3$  та порівняти концентрацію іонів  $H^+$  у розчині з активністю іонів водню.

##### Рішення

$$[H^+] = C_{HNO_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } pH_C = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,70}.$$



Якщо визначити іонну силу розчину, яка дорівнює концентрації кислоти ( $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ ), то  $f_{H^+} = 0,95$ ,  $a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+] = 0,95 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).  $pH_T = 2,72$ . Відносна помилка становить 0,74%.

### Приклад 3

Визначити  $a_{H^+}$ ,  $a_{OH^-}$ ,  $pH_T$  та  $pH_C$  в 0,0005 М розчині КОН ( $t = 25^\circ C$ ).

### Рішення

$$[OH^-] = C_{KOH} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

$$pH_C = 14 + \lg C_{KOH} = 14 - 3,30 = 10,70.$$

Обчислимо іонну силу розчину за формулою:

$$\mu = 1/2(i^2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} + i^2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}) = 5 \cdot 10^{-4}.$$

Коефіцієнт активності при цьому буде  $f_{OH^-} = 0,98$ , тоді

$$a_{OH^-} = f_{OH^-} \cdot [OH^-] = 0,98 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 4,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л),}$$

$$a_{OH^-} = K_{H_2O}(25^\circ C) / a_{OH^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} / 4,90 \cdot 10^{-4} = 2,04 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л) та}$$

$$pH_T = -\lg 2,04 \cdot 10^{-11} = 10,69. \text{ Відносна помилка становить 0,09\%.}$$

З наведених прикладів видно, що у сильних електролітів, які мають у розчині концентрацію меншу, ніж  $10^{-2}$  моль/л, активності іонів дуже близькі до їх концентрацій. Це обумовлено тим, що із зменшенням концентрації іонна сила розчину зменшується і коефіцієнти активності поступово наближаються до одиниці, тобто  $f \rightarrow 1$ . В цих умовах  $a_{H^+} \rightarrow [H^+]$ , а  $pH_C \approx pH_T$ . Навпаки, із збільшенням концентрації іонна сила розчину зростає, у зв'язку з чим, збільшується різниця між  $pH_C$  та  $pH_T$ .

1.3.2. Розрахунок активності іонів  $H^+$  та  $OH^-$  у розчинах слабких електролітів

Приклад 1

Визначити  $a_{OH^-}$  у 0,05 М розчині  $CH_3COOH$  ( $t = 25^\circ C$ ).

Рішення

У даному випадку  $C_{HA} = C_{CH_3COOH} = 0,05$  моль/л,

$K_{HA} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  ( $25^\circ C$ ), тобто  $C_{HA} \gg K_{HA}$ , тому обчислення проводимо за спрощеною формулою:

$$a_{OH^-} = K_{H_2O} / a_{H^+} = 1,0 \cdot 10^{-14} / \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 1,07 \cdot 10^{-11} \text{ (моль/л)}.$$

Приклад 2

Визначити рН у 0,15 М розчині  $CH_3COOH$ .

Рішення

Оскільки  $0,15 \gg 1,75 \cdot 10^{-5}$ , тобто  $C_{CH_3COOH} \gg K_{CH_3COOH}$ ,

$$\begin{aligned} \text{знаходимо } a_{H^+} &= \sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH}}, \text{ звідки } pH = -\lg a_{H^+} = \\ &= -\lg K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH} = 1/2(pK_{CH_3COOH} - \lg C_{CH_3COOH}) = \\ &= 1/2(4,76 - \lg 0,15) = 2,38 + 0,41 = \mathbf{2,79}. \end{aligned}$$

Раніше було показано, що для слабких електролітів, коли  $C_{HA}$  значно більше, ніж  $K_{HA}$ , можна без втрати точності прийняти, що  $[HA] \approx C_{HA} \approx a_{HA}$ . При розв'язанні наведеного вище прикладу вважали, що  $[CH_3COOH] \approx C_{CH_3COOH} \approx a_{CH_3COOH}$ .

Рівноважна концентрація оцтової кислоти прирівнювалась до активності, тому що константа надавалась термодинамічна. Якщо при обчисленні рН в 0,15 М розчині оцтової кислоти провести за більш точною формулою, з урахуванням рівноважної концентрації  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , то розбіжність з величиною рН, що була обчислена раніше за спрощеною формулою, виявляється незначною. Таким чином, такі спрощення в подібних розрахунках допустимі.

### Приклад 3

Визначити  $a_{\text{H}^+}$  та рН 0,1 М розчину  $\text{H}_2\text{S}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ ).

### Рішення

У разі слабкої двоосновної кислоти, якою є сірководнева, у розчині з точки зору створюваної кислотності практично має місце лише дисоціація за рівнянням:  $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$  з константою  $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ . За першого ступеня дисоціації утворюється переважна більшість водневих іонів.

Оскільки  $0,1 \gg 5,7 \cdot 10^{-8}$ , то  $K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HS}^-}}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$ ,

$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}}$ , отже, якщо  $[\text{H}_2\text{S}] \approx C_{\text{H}_2\text{S}}$ , тому  $a_{\text{H}^+} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-5}$  (моль/л), тоді  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 7,55 \cdot 10^{-5} = 4,12$ .

### Приклад 4

Визначити  $a_{\text{OH}^-}$ , рН та ступінь дисоціації (%) у 0,01 М водному розчині амоніаку ( $K_b^T = 1,79 \cdot 10^{-5}$ ).

## Рішення

Так як  $0,01 \gg 1,79 \cdot 10^{-5}$ , тобто  $C_B \gg K_b^T$ , то обчислення можна проводити за спрощеною формулою:

$$a_{OH^-} = \sqrt{K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л);}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 10,63.$$

Розраховуємо ступінь дисоціації амоніаку:

$$\alpha = \frac{a_{OH^-} \cdot 100}{f_{OH^-} \cdot C_{NH_4OH}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,97 \cdot 0,01} = 4,3\%.$$

## **1.4. Обчислення іонного складу розчинів багатоосновних кислот. Ступенева дисоціація**

### *1.4.1. Визначення іонного складу та розрахунок концентрації карбонат-іонів у розчинах карбонатної кислоти*

Для дисоціації вугільної кислоти:

– за першим ступенем  $H_2CO_3(к) \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$  (бікарб.)

$$\text{константа дисоціації } K_1 = a_{H^+} \cdot a_{\text{бікарб.}} / a_k = 4,31 \cdot 10^{-7};$$

– для дисоціації за другим ступенем  $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$  (карб.)

$$\text{константа дисоціації } K_2 = a_{H^+} \cdot a_{\text{карб.}} / a_{\text{бікарб.}} = 5,61 \cdot 10^{-11}.$$

Оскільки у даному випадку  $K_2 \ll K_1$ , то  $a_{H^+} \approx a_{\text{бікарб.}}$ ,  $a_{\text{карб.}} \approx K_2$ .

У насиченому розчині при  $t = 25^\circ\text{C}$   $C_K = 0,034$  моль/л,

$$\text{тому } a_{H^+} = \sqrt{K_1 \cdot C_K} = \sqrt{4,31 \cdot 10^{-7} \cdot 0,034} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л),}$$

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 1,21 \cdot 10^{-4} = 3,92.$$

Тепер розглянемо як буде змінюватись активність карбонат-іонів у водних розчинах карбонатної кислоти при зміні активності водневих іонів. Перемножуючи значення констант дисоціації  $K_1$  та  $K_2$  отримаємо:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{\text{бікарб.}}}{a_{\text{к.}}} \cdot \frac{a_{H^+} \cdot a_{\text{карб.}}}{a_{\text{бікарб.}}} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{\text{карб.}}}{a_{\text{к.}}} = \frac{(1,21 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 5,61 \cdot 10^{-11}}{0,034} = 2,42 \cdot 10^{-17}.$$

Приймаючи до уваги, що  $C_{\text{к}} \approx a_{\text{к}}$ , будемо мати:

$$(a_{H^+})^2 \cdot a_{\text{карб.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot a_{\text{к}} = 2,42 \cdot 10^{-17} \cdot 0,034 = 8,24 \cdot 10^{-19}.$$

Це співвідношення дає можливість обчислювати активності карбонат-іонів в залежності від активності іонів водню:

$$a_{\text{карб.}} = 8,24 \cdot 10^{-19} / (a_{H^+})^2 \text{ (моль/л)}.$$

У загальному вигляді формула для обчислювання  $a_{\text{А}}^{2-}$  у розчині дуосновної слабкої кислоти буде:

$$a_{\text{А}}^{2-} = K_1 \cdot K_2 \cdot C_{\text{к}} / (a_{H^+})^2.$$

### Приклад 1

Обчислити активність карбонат-іонів у насиченому розчині карбонатної кислоти, у присутності 0,01 М розчину  $HCl$ .

### Рішення

Розчинність вуглекислого газу у 0,01 М розчині  $HCl$  близька до його розчинності в чистій воді. Тому, якщо скористуємося попереднім співвідношенням, одержимо для  $\mu = 0,01$  та  $f_{H^+} = 0,89$  значення для  $a_{H^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3}$  (моль/л). При обчисленні

іонної сили розчину враховується лише концентрація  $HCl$ , оскільки концентрація  $CO_3^{2-}$  – іонів незначна.

$$\text{Тоді } a_{карб.} = 8,24 \cdot 10^{-19} / (a_{H^+})^2 = 8,24 \cdot 10^{-19} / (8,9 \cdot 10^{-3})^2 = 1,04 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}.$$

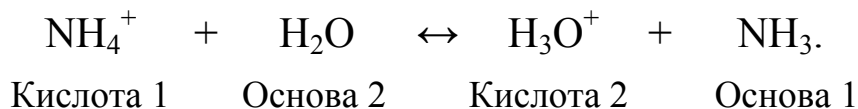
Таким чином,  $a_{карб.}$  від присутності в розчині карбонатної кислоти додатково  $0,01 \text{ M } HCl$  зменшилась у  $5,61 \cdot 10^{-11} / 1,04 \cdot 10^{-14} \approx 5400$  разів.

### 1.5. Обчислення рН водних розчинів солей, які гідролізуються

При вирішенні завдань для розрахунку значень рН в розчинах солей, які гідролізуються, рекомендується наступний алгоритм.

1. Записати рівняння реакції гідролізу в молекулярній та іонній формах.
2. На основі іонного рівняння вивести формули для розрахунку рН і ступеня гідролізу.
3. Провести розрахунок зміни концентрації розчину солі після розведення.
4. Розрахувати необхідні величини.
5. Розрахувати рН в заданому розчині солі, використовуючи положення протолітичної теорії.
6. Для впевненості у своїх розрахунках оцініть отримані результати відповідно до природи речовин, до їх хімічних властивостей, до констант рівноваги реакцій їх взаємодії і т. п.

Згідно з протолітичною теорією реакцію гідролізу можна представити як подвійну протолітичну рівновагу, в якій приймають участь дві супряжені кислотно-основні пари:



За протолітичною теорією іон амонію – слабка кислота, враховуючи це, для розрахунку концентрації іонів водню в цьому розчині необхідно використовувати відповідну формулу:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}.$$

### Приклад 1

Розрахувати рН 0,1 М розчину хлориду амонію.

### Рішення

Відповідно до протолітичної теорії кислот і основ константу кислотності  $K_a(\text{NH}_4^+)$  слабкої кислоти  $\text{NH}_4^+$  можна розрахувати на основі формули  $K(\text{H}_2\text{O}) = K_a \cdot K_b = K_a(\text{NH}_4^+) \cdot K_b(\text{NH}_3)$ , звідки:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = K(\text{H}_2\text{O})/K_b(\text{NH}_3) = 10^{-14}/1,75 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрацію іонів водню можна розрахувати за формулою:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,5 \cdot 10^{-6}, \quad (\text{моль/л})$$

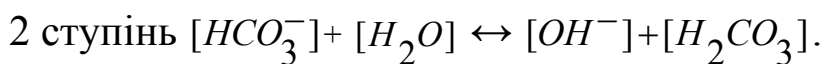
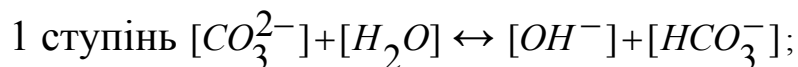
звідки рН = 5,12.

### Приклад 2

Розрахувати рН 0,1 М розчину карбонату натрію.

### Рішення

Гідроліз в розчині солі двоосновної кислоти типу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  протікає за ступенями:



Константи рівноваги цих реакцій по першій і другій ступенях (без урахування коефіцієнтів активності) дорівнюють:

$$K_{1p} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{і} \quad K_{2p} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

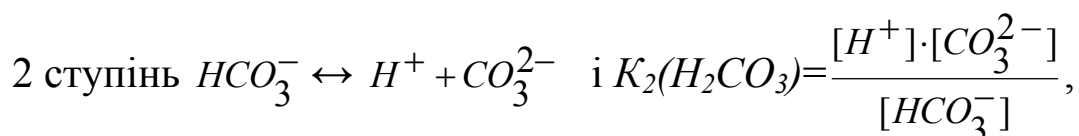
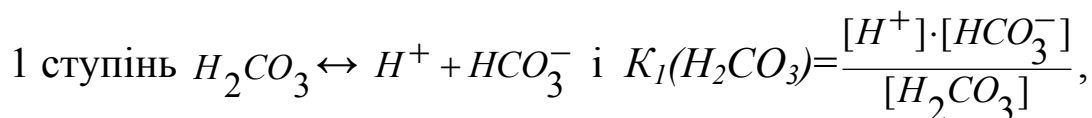
Оскільки концентрація води дуже велика та її концентрацію можна рахувати практично постійною, то:

$$K_{1p} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{1\Gamma} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{і} \quad K_{2p} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{2\Gamma} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Виразив концентрацію  $[\text{OH}^-]$  через константу води  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ,

$$\text{отримуємо: } K_{1\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]} \quad \text{і} \quad K_{2\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}.$$

Щоб уявити ці рівняння в зручній для розрахунку формі, можна порівняти їх з виразами для констант дисоціації вугільної кислоти, отриманими на підставі рівнянь її дисоціації:





$$\text{тоді } K_{1\Gamma} = \frac{K_{H_2O} \cdot [HCO_3^-]}{K_2(H_2CO_3)} \quad \text{і} \quad K_{2\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_1(H_2CO_3)}.$$

Для розрахунку рН в розчині карбонату натрію можна враховувати гідроліз тільки по першій ступені, так як  $K_{1\Gamma} \gg K_{2\Gamma}$ . Враховуючи рівняння реакції гідролізу можна вважати, що  $[OH^-] = [HCO_3^-]$ . Тоді рівняння реакції гідролізу по першій ступені слід записати таким чином:  $K_{1\Gamma} = [OH^-]^2 / [CO_3^{2-}]_{негідр.}$ .

$$\begin{aligned} \text{Оскільки } [CO_3^{2-}]_{негідр.} &= [CO_3^{2-}]_{вих.} - [CO_3^{2-}]_{гідр.} = \\ &= [CO_3^{2-}]_{вих.} - [OH^-] = C_{соли} - [OH^-], \quad K_{1\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{C_{соли} - [OH^-]} \end{aligned}$$

і для розрахунку  $[OH^-]$  необхідно вирішити повне квадратне рівняння. Як правило, величиною  $[OH^-]$  в знаменнику даного рівняння можна знехтувати. Тоді:

$$K_{1\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{C_{соли}}, \quad [OH^-] = \sqrt{K_{1\Gamma} \cdot C_{соли}}, \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_2(H_2CO_3)} \cdot C_{соли}}.$$

Після логарифмування:

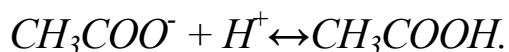
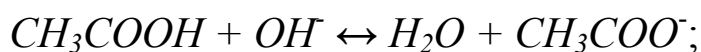
$$pOH = 1/2 pK_{H_2O} - 1/2 pK_2(H_2CO_3) + 1/2 \lg C_{соли}$$

$$\text{або } pH = 1/2 pK_{H_2O} + 1/2 pK_2(H_2CO_3) - 1/2 \lg C_{соли}.$$

Для солі з концентрацією 0,1 моль/л та  $pK_2(H_2CO_3) = 10,30$  отримаємо наступний результат:  $pH = 7 + 5,15 + 0,5 = 12,65$ .

## 1.6. Протолітична рівновага в буферних системах

До буферних відносять розчини речовин, що здатні зберігати постійне значення рН при додаванні до них невеликої кількості сильних кислот або основ, а також при розведенні. Буферний розчин містить або слабку кислоту та її сіль (*кислотні буферні системи*), або слабку основу та її сіль (*основні буферні системи*). Наприклад, в ацетатному буферному розчині, що містить оцтову кислоту та ацетат натрію, постійність рН забезпечується зміщенням рівноваги:



Аналогічні процеси проходять і в основних буферних системах. Наприклад, аміачний буферний розчин зберігає постійні значення рН завдяки зміщенням рівноваги:

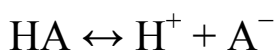


Значення рН у буферних системах визначається величиною констант іонізації слабкої кислоти або слабкої основи відповідно, а також у *кислотних системах* співвідношенням концентрацій слабкої кислоти  $C_{HA}$  та її солі  $C_C$ , в *основних системах* – співвідношенням концентрацій слабкої основи  $C_B$  та її солі  $C_C$ . Рівноважний стан в буферних системах можна сприймати як рівновагу процесу іонізації відповідних слабких кислот ( $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ ) або протонізації слабких основ ( $B + H^+ = BH^+$ ).

Якщо прийняти концентрацію кислоти  $[HA] = C_{HA}$ , а аніону  $[A^-] = C_C$  (аналогічно  $[B] = C_B$  та аніону  $[BH^+] = C_C$ ), тоді з констант

рівноваги можна одержати формули для обчислення рН у буферних розчинах:

**Кислотні буферні системи:**



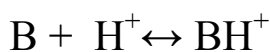
$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_{HA} \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_{HA} \cdot \frac{C_{HA}}{C_C},$$

та після логарифмування:

$$pH = pK_{HA} - \lg(C_{HA}/C_C)$$

**Основні буферні системи:**



$$K_{BH^+} = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[BH^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_B}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot [BH^+]}{K_B \cdot [B]} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_B}{K_B \cdot C_C},$$

та після логарифмування:

$$pH = pK_{H_2O} - pK_B + \lg C_B/C_C$$

При вирішенні завдань, в яких потрібно розрахувати рН буферних розчинів, необхідно використовувати наступний алгоритм.

1. Якщо при змішуванні розчинів можливе протікання обмінної реакції кислотно-основного типу, то необхідно записати їх рівняння в молекулярній та іонній формах.
2. Враховуючи, що речовини вступають у реакцію в еквівалентних кількостях, розрахувати концентрації продуктів і залишкові концентрації реагентів.
3. Якщо при змішуванні двох розчинів обмінна реакція не протікає, то для розрахунку концентрацій компонентів буферного розчину необхідно врахувати тільки розведення.
4. Записати рівняння домінуючої рівноваги та підібрати або при необхідності вивести формулу для розрахунку рН.
5. Знайти в довіднику значення відповідних констант дисоціації або їх показників.

6. Виконати розрахунок  $pH$  даного буферного розчину.
7. Для впевненості в своїх розрахунках оцінити, чи відповідають отримані результати природі речовин, до їх хімічних властивостей, до констант рівноваги реакцій їх взаємодії і т. п.

### Приклад 1

Обчислити  $pH$  буферної суміші, яка містить в 1 л по 0,1 моль оцтової кислоти та її солі. Показати як змінюється  $pH$  при додаванні до 1 л цієї суміші: а) 0,01 моль  $HCl$ ; б) 0,01 моль  $NaOH$ ; в) при розведенні суміші водою у 100 разів.

### Рішення

Оскільки для оцтової кислоти  $pK_{HA}=4,76$ , маємо:

$$pH = 4,76 - \lg(0,1/0,1) = \mathbf{4,76}.$$

а) якщо до 1 л суміші додати 0,01 моль  $HCl$ , в результаті взаємодії  $CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$  втрачається 0,01 моль  $CH_3COONa$  та утворюється 0,01 моль  $CH_3COOH$ , а тому

$$pH = 4,76 - \lg(0,11/0,09) = \mathbf{4,67}.$$

б) якщо до 1 л суміші додати 0,01 моль  $NaOH$ , в результаті взаємодії  $CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$  втрачається 0,01 моль  $CH_3COOH$  та утворюється 0,01 моль  $CH_3COONa$ , а тому

$$pH = 4,76 - \lg(0,09/0,11) = \mathbf{4,84}.$$

в) при розведенні розчину в 100 разів:

$$pH = 4,76 - \lg(0,001/0,001) = \mathbf{4,76}.$$

### Приклад 2

Обчислити  $pH$  буферної суміші, яка містить в 1 л по 0,1 моль водного розчину амоніаку та його солі. Показати, як змінюється  $pH$

при додаванні до 1 л цієї суміші: а) 0,01 моль HCl; б) 0,01 моль NaOH; в) при розведенні суміші водою у 10 разів.

### Рішення

Оскільки для водного розчину амоніаку  $pK_A = 4,75$ , маємо:

$$pH = 14,00 - 4,75 + \lg(0,1/0,1) = \mathbf{9,25}.$$

а) якщо до 1 л суміші додати 0,01 моль HCl в результаті взаємодії  $NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$ , втрачається 0,01 моль  $NH_4OH$  та утворюється 0,01 моль  $NH_4Cl$ , а тому

$$pH = 14,00 - 4,75 + \lg(0,09/0,11) = \mathbf{9,15}.$$

б) якщо до 1 л суміші додати 0,01 моль NaOH, в результаті взаємодії  $NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$ , втрачається 0,01 моль  $NH_4Cl$  та утворюється 0,01 моль  $NH_4OH$ , а тому

$$pH = 14,00 - 4,75 + \lg(0,11/0,09) = \mathbf{9,33}.$$

в) при розведенні суміші водою у 10 разів:

$$pH = 14 - 4,75 - \lg(0,01/0,01) = \mathbf{9,25}.$$

Таким чином, з наведених розрахунків стає зрозумілим, що при додаванні до буферних розчинів певної кількості сильних кислот або основ, а також при розведенні, буферні системи здатні підтримувати практично постійне значення pH розчинів.

Ця здатність називається *«буферна ємність»*, яка показує *найменшу кількість молей сильної кислоти або основи при додаванні якої pH розчину змінюється більш ніж на одиницю.*

Буферна ємність зростає при збільшенні концентрації компонентів та є найбільшою, якщо концентрації компонентів однакові. При розведенні буферна ємність зменшується.

### Приклад 3

До 9 мл 0,5 М розчину оцтової кислоти додано 1 мл 2 М розчину ацетату натрію. Визначити рН отриманого розчину та розрахувати активність іонів водню.

### Рішення

Оскільки об'єм розчину після зливання буде 10 мл, то  $C_{CH_3COOH} = 0,5 \cdot 9/10 = 0,45$  (моль/л),  $C_{CH_3COONa} = 2 \cdot 1/10 = 0,2$  (моль/л).

Далі можна розрахувати рН за формулою для кислотного буферного розчину:  $pH = 4,76 - \lg(0,45/0,20) = 4,41$ .

Для розрахунку активності іонів водню слід врахувати іону силу розчину, що утворився після зливання. Оскільки ацетат натрію є сильним електролітом, то іонна сила буде залежати від концентрації саме цієї солі. Враховуючи, що вона бінарна, то  $\mu = 0,2$ , а  $f_{H^+} = 0,87$ .

Тоді активність іонів водню можна розрахувати за формулою:

$$a_{H^+} = \frac{K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH}}{f_{H^+} \cdot C_{CH_3COONa}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,45}{0,87 \cdot 0,20} = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

### Приклад 4

У 0,2 М водному розчині аміаку міститься 0,1 моль/л  $NH_4Cl$ . Визначити рН отриманого цього розчину та розрахувати активності іонів гідроксилу та водню.

### Рішення

Іонна сила розчину обумовлена присутністю сильного електроліту  $NH_4Cl$ . Тому значення  $\mu = 0,1$  та  $f_{H^+} = f_{OH^-} = 0,83$ . Таким чином, активності гідроксил-іонів та водню можна розрахувати за формулами:

$$a_{OH^-} = \frac{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}}{f_{OH^-} \cdot C_{NH_4Cl}} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2}{0,83 \cdot 0,1} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л);}$$

$$a_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{a_{OH^-}} = 1 \cdot 10^{-14} / 4,3 \cdot 10^{-5} = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{Звідси } pH = -\lg a_{H^+} = -\lg 2,33 \cdot 10^{-10} = 9,63.$$

Якщо розрахувати рН за формулою для основного буферного розчину, отримаємо наступне:  $pH = 14,00 - 4,75 + \lg(0,2/0,1) = 9,55$ .

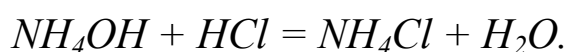
Відносна помилка яка обчислена з врахуванням іонної сили та не перевищує 1%, що є допустимим.

#### Приклад 5

До 40 мл 1 моль/л водного розчину амоніаку додано 35 мл 0,1 моль/л розчину хлороводневої кислоти. Визначити рН розчину, якій утворився.

#### Рішення

При зливанні розчинів протікає наступна реакція:



Після зливання об'єм розчину дорівнює 75 мл.

Оскільки гідроксид амонію взято в надлишку, то після проходження реакції утворюється хлорид амонію з концентрацією  $C_{NH_4Cl} = (35 \cdot 0,1) / 75 = 4,67 \cdot 10^{-2}$  (моль/л), та залишається певна кількість гідроксиду амонію з концентрацією:

$$C_{NH_4OH} = (40 - 35) \cdot 0,1 / 75 = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{Тоді } pH = 14,00 - 4,75 + \lg(6,67 \cdot 10^{-3} / 4,67 \cdot 10^{-2}) = 8,40.$$

### *Задачі для самостійного вирішення*

1. В 2 л води розчинили 7,3 г хлороводневої кислоти. Яку відносну похибку ми допустимо, якщо не врахуємо іонну силу при обчисленні  $pH$  цього розчину?
2. В 500 мл води розчинили 2,0 г гідроксиду натрію. Яку відносну похибку ми допустимо, якщо не врахуємо іонну силу при обчисленні  $pH$  цього розчину?
3. В 200 мл води розчинили 0,6 г оцтової кислоти ( $pK = 4,76$ ). Яку відносну похибку ми допустимо, якщо не врахуємо іонну силу при обчисленні  $pH$  цього розчину?
4. В 1 л води розчинили 5,35 г  $NH_4OH$  ( $pK = 4,75$ ). Яку відносну похибку ми допустимо, якщо не врахуємо іонну силу при обчисленні  $pH$  цього розчину?
5. В 500 мл води розчинили 6,8 г форміату натрію ( $pK_{HCOOH} = 3,75$ ). Яку відносну похибку ми допустимо, якщо не врахуємо іонну силу при обчисленні  $pH$  цього розчину?
6. До 100 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію додали 100 мл 0,2 М розчину оцтової кислоти. Як зміниться  $pH$  отриманого розчину, якщо до нього додати ще 0,05 моль гідроксиду натрію?
7. До 50 мл 0,2 М розчину хлороводневої кислоти додали 50 мл 0,2 М розчину гідроксиду амонію. Як зміниться  $pH$  отриманого розчину, якщо до нього додати ще 0,01 моль гідроксиду амонію?
8. До 40 мл 0,05 М бензойної кислоти ( $pK_{C_6H_5COOH} = 4,20$ ) додали 60 мл 0,05 М розчину бензоату натрію. Як зміниться  $pH$



- отриманого розчину, якщо до нього додати ще 0,01 моль хлороводневої кислоти?
9. До 100 мл 0,1 М розчину гідроксиду амонію додали 100 мл 0,05 М розчину оцтової кислоти. Як зміниться  $pH$  отриманого розчину, якщо до нього додати ще 0,025 моль оцтової кислоти.
  10. Обчисліть активність іонів  $S^{2-}$  у насиченому розчині сірководневої кислоти ( $C = 0,1$  моль/л) при  $pH = 2$  ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ).
  11. Обчисліть активність іонів  $SO_3^{2-}$  у насиченому розчині сірчаністої кислоти ( $C = 0,01$  моль/л) при  $pH = 3$  ( $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ).
  12. Розрахувати  $pH$  наступних розчинів:
    - а) гідроксиду калію з масовою часткою 0,08%;
    - б) до 50 мл 0,15 М розчину хлороводневої кислоти додали 25 мл 0,2 М розчину гідроксиду калію;
    - в) до 2 л води додали 1 мл нітратної кислоти ( $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>);
    - г) 12,2 г бензойної кислоти ( $C_6H_5COOH$ ) розчинили в 2 л води;
    - д) 1,12 л аміаку розчинили в 250 мл води;
    - е) 4,6 г мурашиної кислоти розчинили в 500 мл води;
    - є) до 250 мл води додали 0,05 мл розчину сульфатної кислоти ( $\rho = 1,78$  г/см<sup>3</sup>);
  13. Вкажіть, які з наведених сполук у водному розчині піддаються гідролізу, напишіть відповідні рівняння реакцій та розрахуйте  $pH$  їх 0,01 М розчинів:  $K_2S$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $NaCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaBr$ ,  $CH_3COONa$ ,  $BaCl_2$ ,  $KCN$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaNO_3$ .
  14. Розрахуйте концентрацію водневих іонів і  $pH$  у водних розчинах:

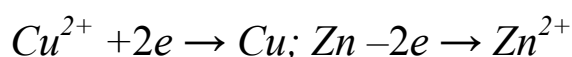
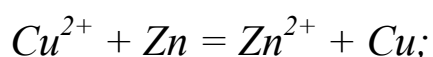
- а) розчин отримано розбавленням водою 20 мл 10%-ного розчину сірчаної кислоти, щільність якого 1,067 до 400 мл;
  - б) розчин, в 100 мл якого міститься 0,6 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - в) розчин отримано змішуванням 100 мл 0,2 М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  з 200 мл 0,1 М розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
  - г) розчин мурашиної кислоти з концентрацією 0,46% із щільністю, яка дорівнює 1;
  - д) розчин отримано змішуванням 100 мл 0,2 М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  з 200 мл розчину, якій містить 2,14 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
  - е) розчин отримано розчиненням 2 г  $\text{NaOH}$  в 500 мл 0,2 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - є) розчин отримано розбавленням водою 10 мл 5%-ного розчину сірчаної кислоти, щільність якого 1,032 до 100 мл.
  - ж) розчин отримано змішуванням 400 мл 0,1 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  із 100 мл 0,2 М розчину  $\text{NaOH}$ ;
- Розчин отримано розбавленням водою 10 мл 27%-ного розчину  $\text{KOH}$ , щільність якого 1,257 до 300 мл.
- з) розчин отримано змішуванням 80 мл 0,2 М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  з 20 мл 0,4 М розчину  $\text{HCl}$ .

15. Поясніть на прикладах, які наведені нижче, чому буферні розчини незначно змінюють концентрацію водневих іонів при додаванні до них невеликих кількостей сильних лугів або кислот. Напишіть рівняння реакцій та поясніть, утворення яких продуктів визначає напрямок реакції. Визначте концентрацію водневих іонів і  $pH$  буферних розчинів:

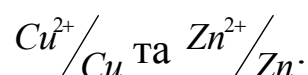
- а) амонійний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  і 0,1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- б) ацетатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
- в) форміатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{HCOOH}$  і 1 М  $\text{HCOONa}$ .
- г) фосфатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  і 0,01 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
- д) карбонатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{NaHCO}_3$  і 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- е) амонійний буферний розчин складу 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  і 0,1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- є) фосфатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і 0,1 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .
- ж) форміатний буферний розчин складу 1 М  $\text{HCOOH}$  і 0,1 М  $\text{HCOOK}$ .
- з) ацетатний буферний розчин складу 0,01 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
- и) карбонатний буферний розчин складу 0,1 М  $\text{KHCO}_3$  і 1 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

## II. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЯХ

Ознака окиснювально-відновної реакції (ОВР) – перебіг електронів та зміна ступеня окиснення елементів. Тут ми бачимо аналогію з протолітичними реакціями, ознакою котрих є перебіг протонів:



Кожна реагуюча речовина, атоми якої змінюють ступінь окиснення, утворює редокс-пару: окисник/відновник. Наприклад:



В кожній ОВР приймають участь не менш ніж дві редокс-пари (одну утворює відновник, другу – окисник). Продуктами реакції є нові, більш слабкі ніж вихідні, окисник та відновник. Можливість протікання ОВР залежить від хімічної активності редокс-пар, яка визначається величиною «стандартного» (нормального) окиснювально-відновного потенціалу ( $E^\circ$ ), який ще має назву електрохімічний або редокс-потенціал, та умов реакції. Значення  $E^\circ$  вимірюється при активності 1 моль/л відносно водневого електроду. Вони наведені в довідниках. Якщо значення активних концентрацій відрізняються від одиниці, то для розрахунків використовують рівняння Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (2.1)$$

де  $E^\circ$  – стандартний редокс-потенціал,  $V$ ;  $n$  – число електронів, що приймають участь в процесах окиснення або відновлення;  $a_{\text{ок}}$  і  $a_{\text{відн}}$  – активності окисненої та відновленої форм даної редокс-пари, відповідно.

Якщо речовина розчинна, то  $a = C$  (моль/л); якщо реагуюча речовина газоподібна, то  $a = p$  – парціальний тиск газу (атм); якщо одна з форм реагуючої речовини є твердою або чистою рідиною (розчинником), то  $a = 1$ . Це обумовлено тим, що концентрація твердої речовини або розчинника постійна, і в такому разі її вплив вираховується константою  $E^\circ$ .

Взагалі співвідношення активностей близьке до співвідношення концентрацій, якщо не має побічних процесів, які порушують їх. Тоді під знаком логарифму можна записати концентрації відповідних часток:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисник}]}{[\text{відновник}]} \quad (2.2)$$

В такому вигляді рівняння Нернста зручно використовувати для вирішення різноманітних практичних задач.

### Приклад 1

Розрахувати потенціал водневого електроду, якій занурено у розчин 0,1 М оцтової кислоти.

### Рішення

Потенціал водневого електроду можна розрахувати за формулою:

$$E(2H^+ / H_2) = 0,059/2 \lg [H^+]^2 = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{ pH}, \text{ тому що}$$

$E^\circ(2H^+ / H_2) = 0$ . Значення рН оцтової кислоти, як слабкої, можна обчислити за відповідною формулою:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{CH_3COOH} - \frac{1}{2} \lg C_{CH_3COOH} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88.$$

$$\text{Тоді } E(2H^+ / H_2) = -0,059 \cdot 2,88 = -0,17 \text{ В.}$$

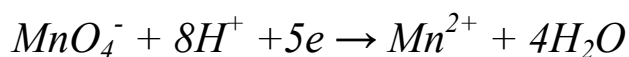
Якщо концентрації окисника та відновника дорівнюють 1 моль/л, а концентрації інших реагуючих речовин відрізняються від 1, то потенціал  $E$  має назву **формальний** ( $E_\phi$ ).

Якщо концентрації окисника та відновника теж не дорівнюють 1 моль/л, то маємо **реальний** потенціал ( $E_p$ ).

Наприклад, стандартний електрохімічний потенціал пари  $Ag^+ / Ag$  дорівнює  $E^\circ = 0,8 \text{ В}$ . Якщо концентрація  $Ag^+$  теж 1 моль/л, але змінюється середовище (додаємо  $HCl$ ), то значення  $E_\phi = 0,22 \text{ В}$  (внаслідок утворення осаду  $AgCl$  концентрація іонів  $Ag^+$  у розчині зменшується). Якщо ж початкова концентрація іонів  $Ag^+$  відрізняється від 1 моль/л, то будемо мати значення  $E_p$ .

### ***Припущення при використанні рівняння Нернста***

1. Стехіометричні коефіцієнти записують у рівняння Нернста як показники ступеня.
2. Якщо в ОВР приймають участь іони  $H^+$  або  $OH^-$ , то їх концентрацію також враховують, наприклад:



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

3. Якщо одна з форм є твердою фазою, то до рівняння Нернста вона не входить:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ , тоді  $E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]$ .

## 2.1. Визначення напрямку протікання окиснювально-відновної реакції

Напрямок перебігу реакції визначається електрорушійною силою ( $EPC$ ):

$$EPC = E_{ок}^{\circ} - E_{відн.}^{\circ} \quad (2.3)$$

Якщо  $EPC > 0$ , то реакція проходить у прямому напрямку. Чим більше значення  $EPC$ , тим енергійніше протікає реакція. Для прямої реакції потенціал окисника повинен бути більшим, ніж потенціал відновника.

### Приклад 1

Визначити напрямок протікання ОВР між двома редокс-парами з  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe\downarrow} = -0,47 \text{ В}$  та  $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu\downarrow} = 0,34 \text{ В}$ .

### Рішення

Якщо порівняємо значення  $E^{\circ}$  для двох пар, то побачимо, що окиснювачем повинен бути  $Cu^{2+}$ , відновником  $Fe$ , тому що потенціал другої пари більше. Для перевірки цього припущення обчислимо  $EPC$ :

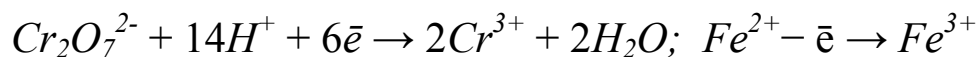
$EPC = 0,34 - (-0,47) = 0,81 \text{ В}$ . Оскільки  $EPC > 0$ , то реакція йде зліва направо.

### Приклад 2

Визначити напрямок ОВР між двома редокс-парами  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  ( $E^\circ = 1,33 \text{ В}$ ) та  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77 \text{ В}$ ) при: а) рН = 2; б) рН = 6, якщо концентрації усіх іонів дорівнює 0,1 моль/л.

### Рішення

Розглянемо рівняння напівреакцій:



Оскільки в напівреакції  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  іони водню не приймають участі, то перераховувати значення електрохімічного потенціалу не треба, він не залежить від концентрації  $H^+$ . Інший випадок – напівреакція  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ , в якій приймають участь іони водню. В такому разі відповідне рівняння Нернста буде мати вигляд:

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

а) якщо рН = 2, то  $[H^+] = 0,01$  моль/л, тоді:

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1 \cdot (0,01)^{14}}{(0,1)^2} = 1,06 \text{ В},$$

а значення  $EPC = 1,06 - 0,77 = 0,29 \text{ В} > 0$ , тобто реакція йде зліва направо;

б) якщо рН = 6, то  $[H^+] = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, тоді:

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,1 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^{14}}{(0,1)^2} = 0,51 \text{ В}.$$

У цьому випадку  $EPC = 0,51 - 0,77 = -0,26 \text{ В}$ . Оскільки  $EPC < 0$ , то реакція піде в зворотньому напрямку.

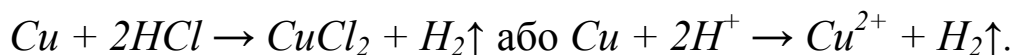


### Приклад 3

Навести докази того, що металева мідь не має розчинятися у хлороводневій кислоті, але буде розчинятися в нітратній кислоті.

### Рішення

Припустимо, що мідь розчиняється в хлороводневій кислоті. В цьому випадку реакція повинна протікати за рівнянням:



Тобто  $H^+$  повинен бути окисником, а  $Cu$  – відновником.

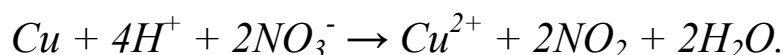
$$\text{Тоді } EPC = E^\circ_{2H^+/H_2} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0 - 0,34 = -0,34 \text{ В} < 0$$

Висновок: протікання реакції в такому напрямку неможливе.

Розглянемо розчинення міді в концентрованій нітратній кислоті:



або



В цьому випадку  $EPC = E^\circ_{NO_3^-/NO_2} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ В} > 0$ .

Висновок: реакція буде протікати зліва направо, тобто мідь буде розчинятися в концентрованій нітратній кислоті.

Аналогічні розрахунки можна зробити для розведеної азотної кислоти ( $E^\circ_{NO_3^-/NO} = 0,96 \text{ В}$ ).

На напрямок протікання *ОВР* впливають також побічні процеси, наприклад, реакції утворення осаду або комплексних сполук, які суттєво змінюють значення електрохімічного потенціалу. Це обумовлено тим, що утворення осаду або комплексу помітно зменшує концентрацію окисника чи відновника, які приймають участь у цьому

процесі. Вплив побічних реакцій враховують за допомогою відповідних значень  $ДР$  або  $K_{ст}$ .

#### Приклад 4

Визначити напрямок протікання реакції  $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$ , якщо  $E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ В}$  та  $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,15 \text{ В}$ .

#### Рішення

Якщо теоретично порівняти стандартні потенціали, то можна прийти до висновку, що наведена реакція буде протікати в зворотному напрямку:  $E_{РС} = 0,15 - 0,54 = -0,39 \text{ В} < 0$ .

Але фактично ця реакція протікає так, як написано вище внаслідок того, що однозарядний іон міді утворює осад  $CuI$  ( $ДР = 1 \cdot 10^{-12}$ ). Враховуючи це, ми знайдемо дійсну концентрацію іону  $Cu^+$  у розчині.

Якщо вважати, що  $[I^-] = [Cu^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$ , то

$[Cu^+] = \frac{ДР}{[I^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} = 10^{-11} \text{ (моль/л)}$ , тоді, якщо використати рівняння

Нернста, отримаємо:  $E_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15 + 0,059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

$= 0,15 + 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-11}} = 0,15 + 0,59 = 0,74 \text{ В}$ .  $E_{РС} = 0,74 - 0,54 = 0,20 \text{ В}$ .

Оскільки  $E_{РС} > 0$ , це свідчить про те, що реакція дійсно протікає зліва направо.

#### Приклад 5

Відомо, що металеве срібло не розчиняється в кислотах, які не є окисниками. Довести, що додавання  $KI$  до розчину такої кислоти призведе до розчинення срібла.

### Рішення

Припустимо, що  $[H^+] = [I^-] = 0,1$  моль/л. Рівняння Нернста має вигляд:  $E_{Ag^+/Ag} = 0,8 + 0,059 \lg [Ag^+]$  ( $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,8$  В).

З виразу добутку розчинності  $AgI$  знайдемо концентрацію іона

$$Ag^+: [Ag^+] = \frac{DP_{AgI}}{[I^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-1}} = 10^{-15} \text{ (моль/л)}, \text{ а потім розрахуємо}$$

реальний потенціал  $E_{Ag^+/Ag} = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-15} = -0,085$  В;

$$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0,059 \lg 0,1 = -0,059 \text{ В.}$$

Тобто  $E_{Ag^+/Ag} < E_{2H^+/H_2}$ . Таким чином, введення іонів  $I^-$  призводить до утворення осаду  $AgI$  та зниженню потенціалу  $E_{Ag^+/Ag}$ . Він стає нижчим, ніж потенціал водню, іони якого окислюють срібло відповідно до реакції:  $2Ag + 2H^+ + 2I^- \rightarrow 2AgI \downarrow + H_2$ .

## **2.2. Константи рівноваги окиснювально-відновних реакцій**

Ця константа обчислюється за формулою:

$$\lg K_p = \frac{(E_{ок}^0 - E_{відн}^0) n}{0,059}, \quad (2.4)$$

де  $n$  – кількість електронів (найменше спільне кратне).

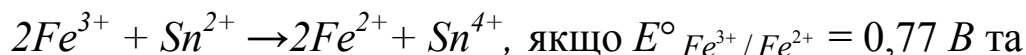
Якщо  $\lg K_p > 0$  або  $K_p > 1$ , то реакція йде в прямому напрямку.

Якщо  $\lg K_p < 0$  або  $K_p < 1$ , то реакція піде у зворотному напрямку.

Якщо  $K_p > 10^8$ , то реакція проходить практично повністю, що відповідає зв'язуванню 99,99% вихідних речовин.

### Приклад 1

Визначити напрямок протікання реакції:



$$E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 \text{ В.}$$

### Рішення

Розрахуємо  $K_p$ :

$$\lg K_p = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} = 21, \text{ тоді } K_p = 10^{21}, \text{ тобто реакція протікає}$$

зліва направо і практично повністю.

### Приклад 2

Обчислити концентрації реагуючих іонів у наступному рівнянні хімічної реакції  $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2H^+ = VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$  в стані рівноваги, якщо  $pH = 2,1$ , при умові, що вихідні концентрації іонів дорівнюють  $1,0 \text{ моль/л}$ , а  $E^\circ_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1,0 \text{ В}$  та  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,75 \text{ В}$ .

### Рішення

Відповідно до закону діючих мас константа рівноваги цієї

$$\text{реакції дорівнює } K_p = \frac{[VO^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]}{[VO_2^+] \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H^+]^2}.$$

Припустимо, що рівноважна концентрація  $[VO^{2+}] = x$ , тоді  $[Fe^{3+}] = x$ ;  $[VO_2^+] = 1 - x$ ;  $[Fe^{2+}] = 1 - x$ , та  $[H^+] = 10^{-2,1}$ .

$$\text{З іншого боку } \lg K_p = \frac{(E_{ок} - E_{відн.})}{0,059} = \frac{1,0 - 0,75}{0,059} = 4,2, \text{ тобто}$$

$$K_p = 10^{4,2}. \quad \text{У відповідності до цього } K_p = \frac{x^2}{(1-x)^2 \cdot (10^{-2,1})^2} = 10^{4,2}.$$

Тоді  $\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1$ ; звідки  $x^2 = 1 - 2x + x^2$  та  $x = 0,5 \text{ моль/л}$ , тобто

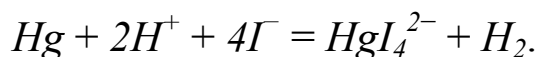
$$[Fe^{3+}] = [VO^{2+}] = [Fe^{2+}] = [VO_2^+] = 0,5 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Повнота протікання реакції: } \omega = \frac{0,5}{1} \cdot 100\% = 50\%.$$

При заданому значенні рН та наведених вище концентраціях ванадію(V) та феруму(II) реакція буде проходити на 50%.

### Приклад 3

Довести, що металічний меркурій буде окислюватися іонами водню в присутності KI відповідно до реакції:



### Рішення

В цій реакції поєднуються реакції окислення та комплексоутворення. У відсутності комплексоутворюючих речовин меркурій не розчиняється в кислотах, які не є окисниками, тому що  $E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 < E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,85 \text{ В}$ .

Але в присутності іонів I<sup>-</sup>, які зв'язують іони Hg<sup>2+</sup> у відповідний комплекс, реакція може проходити. Запишемо вираз для константи

рівноваги цієї реакції: 
$$K_p = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{I}^-]^4} = K_{\text{ок}} \cdot K_{\text{см.}}$$

Вона поєднує дві константи: константу окислення ртуті іонами

водню  $\text{Hg} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2$ : 
$$K_{\text{ок}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}; K_{\text{ок}} = 10^{-29}$$
, та

константу утворення комплексу  $\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{HgI}_4^{2-}$ ;

$$K_{\text{см.}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4} = 10^{-30}. \text{ Доведемо, що це так.}$$

Для цього помножимо чисельник та знаменник константи

рівноваги на [Hg<sup>2+</sup>]. Тоді 
$$K_p = K_{\text{ок}} \cdot K_{\text{см.}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}] \cdot [\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4 \cdot [\text{H}^+]^2} =$$

$$= 10^{-30} \cdot 10^{-29} = 10. \text{ Якщо рівноважні концентрації } [\text{H}^+] = 0,1 \text{ моль/л, а}$$

$[I^-] = 1 \text{ моль/л}$ . Тоді рівноважна концентрація іонів  $[HgI_4]^{2-} = K_{cm} \cdot [H^+]^2 \cdot [I^-]^4 = 10 \cdot (0,1)^2 \cdot 1^4 = 0,1 \text{ моль/л}$ , тобто металічний меркурій окислюється іонами водню і переходить у значній кількості в розчин у вигляді  $HgI_4^{2-}$ .

### **Задачі для самостійного вирішення**

Для впевненості у своїх розрахунках слід оцінювати отримані результати відповідно до природи речовин, до їх хімічних властивостей, до констант рівноваги реакцій їх взаємодії і т. п.

1. В якому напрямку піде реакція між  $PbO_2$  та  $KI$  у кислому середовищі, якщо концентрація всіх речовин дорівнює  $1 \text{ моль/л}$ ,  $E^\circ_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1,68 \text{ В}$ ,  $E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,53 \text{ В}$ ?
2. Обчислити потенціал водневого електроду, зануреного в розчин, який містить  $0,1 \text{ моль/л}$   $CH_3COOH$  ( $pK = 4,76$ ) та  $0,1 \text{ моль/л}$   $CH_3COONa$ .
3. Обчислити потенціал водневого електроду, який знаходиться у розчині  $NH_4Cl$  з концентрацією  $10^{-3} \text{ моль/л}$  ( $pK_{NH_4OH} = 4,76$ ).
4. Чи можна окислити  $SnCl_2$  у кислому середовищі розчином  $KMnO_4$ , якщо концентрації розчинів дорівнюють  $0,1 \text{ моль/л}$ , а  $pH = 2$ ? Чи буде протікати така ж реакція при  $pH = 8$ ?
5. Для заліза та галогенів маємо відомі потенціали:  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ В}$ ;  $E^\circ_{Br_2/2Br^-} = 1,06 \text{ В}$ ;  $E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ В}$ ;  $E^\circ_{F_2/2F^-} = 2,87 \text{ В}$ . Визначити напрямок протікання можливих реакцій.
6. Визначити, який з вказаних металів,  $Ba$  ( $E^\circ_{Ba^{2+}/Ba} = -2,90 \text{ В}$ ) чи  $Ni$  ( $E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 \text{ В}$ ), буде більш інтенсивно вступати у взаємодію з

хлороводневою кислотою з концентрацією 1 моль/л. Обчислити рівноважну концентрацію іонів металів у розчині.

7. Чи можна розчин 1 моль/л  $Fe_2(SO_4)_3$  зберігати у посуді, виготовленому з нікелю або з алюмінію ( $E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1,66 \text{ В}$ )?
8. Виходячи з константи рівноваги, визначити можливість розчинення осадів  $CuS$  ( $DP = 1 \cdot 10^{-38}$ ) та  $HgS$  ( $DP = 1 \cdot 10^{-53}$ ) у розчині  $HNO_3$  з  $C = 1 \text{ моль/л}$ :  $E^\circ_{S/S^{2-}} = -0,51 \text{ В}$ ;  $E^\circ_{NO_3^-/NO} = 0,96 \text{ В}$ ; рівноважні концентрації  $[Cu^{2+}]$  та  $[Ni^{2+}]$  вважати 0,1 моль/л.
9. Визначити напрямок та повноту протікання реакції між парами  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ( $E^\circ = 1,51 \text{ В}$ ) та  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  ( $E^\circ = 1,31 \text{ В}$ ) при  $pH = 1$  та  $pH = 7$ .
10. Визначити напрямок та повноту протікання реакції між парами  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ( $E^\circ = 1,51 \text{ В}$ ) та  $Cl_2/2Cl^-$  ( $E^\circ = 1,36 \text{ В}$ ) при  $pH = 0$  та  $pH = 8$ .
11. Розрахувати константи рівноваги для наступних реакцій:
- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| а) $I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow$          | й) $HI + Br_2 \rightarrow$            |
| б) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$ | і) $FeCl_3 + KI + H^+ \rightarrow$    |
| в) $Na_3AsO_4 + KI + HCl \rightarrow$      | ї) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4$    |
| г) $FeSO_4 + Ce(SO_4)_2 + H^+ \rightarrow$ | к) $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow$ |
| д) $NH_4VO_3 + FeSO_4 + H^+ \rightarrow$   | л) $SnCl_2 + Br_2 \rightarrow$        |
| е) $Na_2Cr_2O_7 + KI + H^+ \rightarrow$    | м) $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 \rightarrow$  |
| є) $FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow$           | н) $SnCl_2 + I_2 \rightarrow$         |
| ж) $Cl_2 + HBr \rightarrow$                |                                       |
| з) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$              |                                       |
| и) $FeCl_3 + H_2 \rightarrow$              |                                       |

12. Розрахувати реальні константи рівноваги для реакцій за участю:





### III. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ ОСАД – РОЗЧИН

#### 3.1. Добуток розчинності

Задачі даного розділу розв'язуються за правилом добутку розчинності (ДР) – константи, яка характеризує розчинність осадів: *добуток концентрацій іонів важкорозчинного електроліту в його насиченому розчині при постійній температурі величина постійна.*

В загальному вигляді для важкорозчинного осаду  $A_aB_b$  добуток розчинності ДР дорівнює:

$$\text{ДР} = [A]^a \cdot [B]^b, \quad (3.1)$$

де  $[A]$  і  $[B]$  – рівноважні концентрації катіонів і аніонів, що утворилися при електролітичній дисоціації однієї молекули електроліту  $A_a B_b$ ;  $a$  і  $b$  – коефіцієнти, що показують число відповідних іонів, які утворилися при електролітичній дисоціації однієї молекули, наприклад:

$$\text{ДР}_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] \text{ та } \text{ДР}_{Pb_3(PbO_4)_2} = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Для бінарних електролітів добуток розчинності виражається добутком концентрацій іонів:

$$\text{ДР}_{AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-] \text{ та } \text{ДР}_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}].$$

Правило добутку розчинності осадів може застосовуватися тільки в певних межах, а саме тоді, коли концентрація насиченого розчину електроліту дуже мала і не перевищує величини  $10^{-4}$  моль/л. В інших випадках потрібно користуватися величиною *добутку активностей іонів (ДА)*.

Наприклад, для малорозчинного електроліту  $AB$  можна написати:

$$DA_{AB} = a_{A^+} \cdot a_{B^-} = f_{A^+} [A^+] \cdot f_{B^-} [B^-], \quad (3.2)$$

де  $f_{A^+}$  і  $f_{B^-}$  – коефіцієнти активності однозарядних іонів  $A^+$  і  $B^-$ .

$$DP_{AB} = [A^+] \cdot [B^-] = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}. \quad (3.3)$$

Для іонів однакового за величиною заряду:

$$DP_{AB} = \frac{DA_{AB}}{f^2}. \quad (3.4)$$

Оскільки переважна більшість осадів, що використовують в аналітичній практиці, є дуже малорозчинними, тому їх насичені розчини мають надзвичайно малу концентрацію і середній коефіцієнт активності іонів наближається до одиниці. Отже, добуток розчинності важкорозчинних осадів дорівнює добутку активності цих сполук.

### 3.2. Використання добутку розчинності у розрахунках

Добуток розчинності застосовують при обчисленні розчинності осаду за певної температури. Розчинність ( $S$ ) вимірюють як концентрацію солі в моль/л, г/л та г/100 г в насиченому розчині. Якщо розчинність надана в моль/л, то можна вважати, що концентрація солі дорівнює рівноважній концентрації катіону або аніону.

### Приклад 1

Добуток розчинності  $AgSCN$  дорівнює  $1,16 \cdot 10^{-12}$  (25 °C).

Обчислити розчинність тіоціанату срібла в г/л.

### Рішення

Якщо  $AgSCN \leftrightarrow Ag^+ + SCN^-$ , то  $[Ag^+] = [SCN^-] = x$ .

Звідки  $DP_{AgSCN} = [Ag^+] \cdot [SCN^-] = x^2 = 1,16 \cdot 10^{-12}$ ;

$$x = [Ag^+] = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Розчинність тіоціанату срібла відповідає рівноважній концентрації іонів срібла:

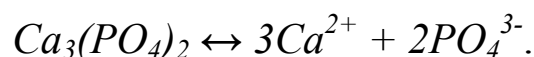
$$[Ag^+] = S_{AgSCN} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} = 1,08 \cdot 10^{-6} \cdot 165,95 = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ г/л, де}$$

165,96 (г/моль) – молярна маса  $AgSCN$ .

### Приклад 2

Добуток розчинності  $Ca_3(PO_4)_2$  дорівнює  $2,0 \cdot 10^{-29}$ . Обчислити розчинність цієї солі в г/л і концентрацію кожного з іонів в насиченому розчині.

### Рішення



Якщо молярна концентрація насиченого розчину дорівнює  $x$ , то концентрації іонів:  $[Ca^{2+}] = 3x$ ,  $[PO_4^{3-}] = 2x$ .

$$\begin{aligned} \text{Оскільки } DP_{Ca_3(PO_4)_2} &= [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}, \text{ то } (3x)^3 \cdot (2x)^2 = \\ &= 2,0 \cdot 10^{-29}, 108x^5 = 2,0 \cdot 10^{-29}, x = \sqrt[5]{\frac{2,0 \cdot 10^{-29}}{108}} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Щоб обчислити концентрацію  $Ca_3(PO_4)_2$  в насиченому розчині, а також концентрацію  $Ca^{2+}$  і  $PO_4^{3-}$  в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити відповідно на молярну масу  $Ca_3(PO_4)_2$

( $M = 310,18$  г/моль), потрібну молярну масу  $\text{Ca}^{2+}$  ( $M = 40$  г/моль) та подвійну молярну масу  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $M = 95$  г/моль).

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 310,18 = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ г/л};$$

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

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

### Приклад 3

Обчислити розчинність  $\text{AgBrO}_3$  в г/л при  $25^\circ\text{C}$  за його добутком розчинності, враховуючи коефіцієнти активності ( $DP_{\text{AgBrO}_3} = 5,77 \cdot 10^{-5}$ ).

### Рішення

Обчислюють спочатку розчинність  $\text{AgBrO}_3$  без врахування коефіцієнтів активності:  $S_{\text{AgBrO}_3} = [\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-]$  (моль/л).

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{DP_{\text{AgBrO}_3}} = \sqrt{5,77 \cdot 10^{-5}} = 7,59 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Для точного обчислення потрібно знайти іонну силу розчину цієї солі:  $\mu = \frac{1}{2}(7,59 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2 + 7,59 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2) = 7,59 \cdot 10^{-3}$ .

Коефіцієнт активності при даній іонній силі  $f_{\text{Ag}^+} = 0,91$  (таблична

величина), тоді  $[\text{Ag}^+] = \frac{\sqrt{5,77 \cdot 10^{-5}}}{(0,91)^2} = 8,3 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).

Молярна маса  $\text{AgBrO}_3$  дорівнює  $235,77$  г/моль, отже, розчинність  $S_{\text{AgBrO}_3} = 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 235,77 = 1,96$  (г/л).

Якщо ж прийняти коефіцієнт активності рівним одиниці, то розчинність осаду дорівнюватиме  $1,79$  г/л. Різниця в  $0,17$  г/л має практичне значення.

#### Приклад 4

Розчинність  $AgI$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,86 \cdot 10^{-6}$  г/л. Обчислити добуток розчинності йодистого срібла.

#### Рішення

Спочатку обчислюють молярну концентрацію розчину

$$[AgI] = \frac{m_{AgI}}{M_{AgI}} = \frac{2,86 \cdot 10^{-6}}{234,8} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}, \text{ враховуючи, що}$$

$$[Ag^+] = [I^-] = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}, \text{ розраховуємо}$$

$$DP_{AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-] = (1,22 \cdot 10^{-8})^2 = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

#### Приклад 5

Порівняти розчинність  $BaSO_4$  в  $0,01$  М розчині  $Na_2SO_4$  з розчинністю в чистій воді ( $DP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ).

#### Рішення

Позначають розчинність сульфату барію через  $x$ . Ці  $x$  молей  $BaSO_4$  дадуть по  $x$  молей  $Ba^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Однак іони  $SO_4^{2-}$  утворюються також в результаті дисоціації  $Na_2SO_4$ . Враховуючи, що кожний  $0,01$  моль  $Na_2SO_4$  дає  $0,01$  моль  $SO_4^{2-}$  записують:  $[Ba^{2+}] = x$ ;  $[SO_4^{2-}] = x + 0,01$ . Тоді  $DP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x(x + 0,01) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Оскільки розчинність  $BaSO_4$  дуже мала, то величиною  $x$  порівняно з  $0,01$  можна знехтувати, отже  $[SO_4^{2-}] = 0,01$  моль/л;

$$DP_{BaSO_4} = x \cdot 0,01 = 1,1 \cdot 10^{-10}; x = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

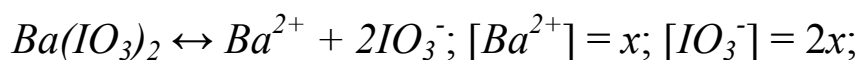
В чистій воді  $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$  (моль/л), тобто в присутності 0,01 М  $Na_2SO_4$  розчинність зменшилась в  $\frac{1,05 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-8}} = 953$  рази.

**Висновок.** У присутності однойменних іонів розчинність осаду значно зменшується.

### Приклад 6

Обчислити розчинність  $Ba(IO_3)_2$  у присутності 0,1 М розчину  $KNO_3$  (ДР  $Ba(IO_3)_2 = 1,36 \cdot 10^{-9}$ ).

### Рішення



ДР  $Ba(IO_3)_2 = x \cdot (2x)^2 = 1,36 \cdot 10^{-9}$ . Без врахування коефіцієнтів

активності маємо:  $S_{Ba(IO_3)_2} = \sqrt[3]{\frac{1,36 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7,0 \cdot 10^{-4}$  (моль/л).

У присутності 0,1 М розчину  $KNO_3$  іонна сила розчину обчислюється, виходячи з концентрації іонів, утворених при дисоціації  $KNO_3$ , тобто  $\mu = 0,1$ . Для цієї іонної сили знаходять в таблиці  $f_{Ba^{2+}} = 0,44$  та  $f_{IO_3^-} = 0,81$ .

$$\begin{aligned} \text{Отже, ДР } Ba(IO_3)_2 &= [Ba^{2+}] \cdot f_{Ba^{2+}} \cdot [IO_3^-]^2 \cdot f_{IO_3^-}^2 = \\ &= x \cdot 0,44 \cdot (2x)^2 \cdot (0,81)^2 = 1,36 \cdot 10^{-9} \quad 1,155x^3 = 1,36 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

Звідки знаходимо  $x = \sqrt[3]{\frac{1,36 \cdot 10^{-9}}{1,155}} = 1,07 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).

Тобто, розчинність  $S_{Ba(IO_3)_2}$  в 0,1 М розчині  $KNO_3$  в 1,5 рази більша від розчинності в чистій воді.

**Висновок.** При обчисленні концентрації іонів важкорозчинного електроліту в присутності легкорозчинного і добре дисоційованого електроліту, який не має однойменних з осадом іонів, потрібно враховувати вплив іонної сили розчину. Розчинність осаду при цьому збільшується, що є наслідком сольового ефекту.

Маючи значення добутку розчинності, можна визначити чи буде утворюватись осад при змішуванні розчинів відомої концентрації. Для цього використовують порівняння значень  $DK_{AB}$  з  $DP_{AB}$  осаду, де:

$$DK_{AB} = [A^+] \cdot [B^-]. \quad (3.5)$$

Якщо  $DK_{AB} > DP_{AB}$  – розчин пересичений (осад утворюється).

Якщо  $DK_{AB} = DP_{AB}$  – розчин насичений (осад утворюється).

Якщо  $DK_{AB} < DP_{AB}$  – розчин ненасичений (осад не утворюється).

### Приклад 7

Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,01 М розчину  $BaCl_2$  з 5 мл 0,05 М розчину  $Na_2CO_3$  ( $DP_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ ).

### Рішення

Після змішування розчинів:

$$[Ba^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}, \quad [CO_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$$DK_{BaCO_3} = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4};$$

$ДР_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$ , отже,  $ДК_{BaCO_3} > ДР_{BaCO_3}$ , тобто осад випаде.

### Приклад 8

При якому співвідношенні концентрацій іонів  $Pb^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  будуть одночасно випадати осад  $PbCrO_4$  та  $BaCrO_4$  при дії хромату калію ( $ДР_{PbCrO_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$ ,  $ДР_{BaCrO_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ )?

### Рішення

$$[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}; [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-14},$$

$$\frac{[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}]}{[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-14}} = 6,7 \cdot 10^3 \approx 7000.$$

Отже, хромати барію і свинцю будуть одночасно випадати з розчину тоді, коли концентрація іонів барію буде в 7000 разів більшою від концентрації іонів свинцю. Якщо відношення  $[Ba^{2+}]:[Pb^{2+}]$  буде більшим від знайденої величини, то спочатку випадатиме осад хромату барію до тих пір, поки вказане співвідношення стане рівним 7000, після чого почне випадати осад хромату свинцю. Якщо ж відношення  $[Ba^{2+}]:[Pb^{2+}]$  буде меншим від 7000, то першим почне осаджуватися хромат свинцю.

На основі правила добутку розчинності можна також вирішувати питання про можливість перетворення одного осаду в інший і про необхідні для цього концентрації речовин.

### Приклад 9

При якій найменшій концентрації іону  $Br^-$  можливе перетворення осаду  $AgCN$  в осад  $AgBr$ ?



### Рішення

Утворення осаду  $AgBr$  почнеться, якщо  $DK_{AgBr} > DP_{AgBr}$ .

Знаходимо, чому дорівнює  $[Ag^+]$  в насиченому розчині  $AgCN$ :

$$[Ag^+] = \sqrt{DP_{AgCN}} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-16}} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

Величина  $DP_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$  отже, необхідна концентрація:

$$[Br^-] = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{1,5 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

**При рішенні задач доцільно дотриматися наступного алгоритму**

1. Записати рівняння реакції дисоціації важкорозчинної сполуки та на його основі вираз для ДР через активності іонів, через концентрації, через розчинність.
2. Знайти в довіднику відповідне значення ДР.
3. Розрахувати молярну розчинність у власному насиченому розчині та оцінити необхідність уточнення розрахунків з урахуванням коефіцієнтів активності.
4. При необхідності уточнення значення рівноважної концентрації розрахувати іонну силу розчину і значення коефіцієнтів активності.
5. Обчислити уточнене значення величини молярної розчинності в насиченому розчині солі. Розрахувати масову концентрацію солі.
6. При розрахунках розчинності в присутності іонів, однойменних з осадом необхідно:
  - а) розрахувати зміну молярної концентрації солі, що додається при змішуванні розчинів;
  - б) обчислити іонну силу розчину;

- в) обчислити коефіцієнти активності;
- г) розрахувати молярну розчинність і масову концентрацію в присутності іонів, однойменних з осадом.
7. Порівняти обчислені величини розчинності без урахування і з урахуванням присутності в розчині однойменних іонів.
8. Для впевненості у своїх розрахунках оцінити отримані результати відповідно до природи речовин, до їх хімічних властивостей, до констант рівноваги реакцій їх взаємодії і т. п.

### **Задачі для самостійного вирішення**

1. Порівняйте розчинність  $AgCl$  ( $DP_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) в 0,01 М розчині  $MgCl_2$  з розчинністю в чистій воді. Яку похибку ми припустимо, якщо не врахуємо коефіцієнти активності?
2. Порівняйте розчинність  $Fe(OH)_3$  ( $DP_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ) в 0,01 М розчині  $NaOH$  з розчинністю в чистій воді. Яку похибку ми припустимо, якщо не врахуємо коефіцієнти активності?
3. Порівняйте розчинність  $PbI_2$  ( $DP_{PbI_2} = 2,7 \cdot 10^{-14}$ ) в 0,005 М розчині  $Al(NO_3)_3$  з розчинністю в чистій воді.
4. Порівняйте розчинність  $CaSO_4$  ( $DP_{CaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ) в 0,1 М розчині  $NaCl$  з розчинністю в чистій воді.
5. Чи випаде осад  $BaSO_4$  ( $DP_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$ ) при змішуванні  $1 \cdot 10^{-4}$  М розчинів  $BaCl_2$  та  $H_2SO_4$ ?
6. Чи утвориться осад  $Cu(OH)_2$  ( $DP_{Cu(OH)_2} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) при  $pH = 5$ , якщо концентрація іонів  $Cu^{2+} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л?

7. Розчинність  $CaCO_3$  становить  $6,5 \cdot 10^{-3}$  г в 100 г розчину. Обчисліть добуток розчинності карбонату кальцію.
8. Розчинність  $Hg_2Cl_2$  становить  $2 \cdot 10^{-4}$  г/100 г. Обчисліть добуток розчинності хлориду ртуті (I).
9. При якому співвідношенні концентрацій іонів  $Cl^-$  та  $I^-$ , будуть одночасно випадати осад  $AgCl$  ( $ДР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ) та  $AgBr$  ( $ДР_{AgBr} = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) при дії нітрату срібла?
10. При якій найменшій концентрації іону  $CO_3^{2-}$  можливе перетворення осаду  $BaSO_4$  ( $ДР_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) в осад  $BaCO_3$  ( $ДР_{BaCO_3} = 4 \cdot 10^{-10}$ )?
11. Чи випаде осад  $ZnS$  ( $ДР_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$ ) в насиченому розчині  $H_2S$  ( $C_{H_2S} = 0,1$  моль/л) при  $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л та  $pH = 3$ ? ( $K_{1H_2S} = 1 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{2H_2S} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ).
12. Розрахувати добуток розчинності солей, якщо відома їх розчинність у воді:
- 3,84 мг  $PbSO_4$  в 100 мл води;
  - 0,32 г  $KHC_4H_4O_6$  в 100 мл води;
  - 0,57 мг  $BaCrO_4$  в 200 мл води;
  - 2,15 мг  $MgNH_4PO_4$  в 250 мл води;
  - 7,182 г  $PbF_2$  в 100 мл води;
  - 3,72 г  $Ag_3[Fe(CN)_6]$  в 500 мл води;
  - 3,412 г  $TlCNS$  в 100 мл води;
  - 1,106 г  $Ca_3(PO_4)_2$  в 500 мл води.

13. Чому фосфат кальцію розчиняється в 1,0 М оцтової кислоти, а фосфат феруму(III) не розчиняється?
14. До розчину, що містить рівні кількості іонів барію і кальцію, додали рівні об'єми 0,100 М розчину карбонату амонію і 0,100 М розчин оксалату амонію. Які сполуки випадуть в осад?
15. Розрахувати розчинність оксалату кальцію в грамах на літр:  
а) у воді; б) в розчині, що містить в 100 мл 0,124 г оксалату амонію.
16. Випаде осад сульфід марганцю з 0,01 М розчину сульфату марганцю, якщо створити концентрацію сульфід-іонів в цьому розчині, що дорівнює моль/л?
17. Розрахувати, скільки грамів сульфату свинцю залишиться в розчині, якщо розчинити 0,284 г сульфату натрію в 200 мл насиченого розчину сульфату свинцю?
18. Розрахувати, у скільки разів розчинність хромату свинцю в 0,388% розчині хромату калію (щільність дорівнює 1) менше його розчинності у воді?
19. Розрахувати розчинність хромату барію в грамах на літр:  
а) у воді; б) в розчині, що містить у 300 мл 0,582 г хромату калію.
20. Випаде осад сульфід кальцію при насиченні сірководнем 0,01 М розчину хлориду кадмію, рН якого дорівнює 2?
21. Розрахувати, скільки грамів хлориду срібла може розчинитися:  
а) в 100 воді; б) в 200 мл 0,01 М розчину хлориду калію.
22. Випаде осад сульфід міді (II) при насиченні сірководнем 0,01 М розчину хлориду міді, рН якого дорівнює 1?

23. Розрахувати добуток розчинності хлориду срібла, якщо його розчинність при 20 °С дорівнює 0,0016 г/л.
24. При яких значеннях рН і який з осадів гідроксид феруму (III) або гідроксид марганцю (II) буде випадати першим при поступовому додаванні розчину гідроксиду натрію до суміші, що містить 0,1 моль/л хлориду марганцю (II) і 0,001 моль/л хлориду феруму (III)?
25. Порівняйте розчинність сульфату барію у воді і в присутності в розчині 0,1 моль/л нітрату калію. Поясніть отримані результати.

## IV. ХІМІЧНА РІВНОВАГА В РЕАКЦІЯХ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ

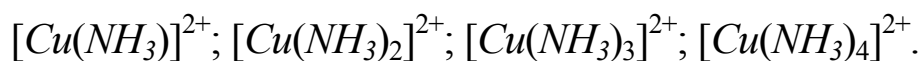
### 4.1. Комплексні сполуки та їх властивості

Комплексами називають складні та іонні сполуки, що утворюються шляхом приєднання до атому або іону металу чи неметалу нейтральних молекул або інших іонів. За іншим визначенням до комплексних відносять сполуки або іони, що мають однаковий склад як у твердому стані, так і в розчині.

Наприклад, при взаємодії  $Fe^{2+}$  та  $CN^-$  утворюється комплексна сполука  $Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ .

Гексаціаноферат(II) – іони у розчині і при одержанні, наприклад, кристалічного калію гексаціаноферату(II) не змінюють свого складу. Процес комплексоутворення в залежності від концентрації ліганду в розчині проходить ступінчате (за стадіями), при цьому можуть виникати декілька комплексних сполук різного складу.

Наприклад, при взаємодії міді(II) з амоніаком можуть послідовно утворюватись моно-, ди-, три- та тетра-аміакати міді:



Комплексні сполуки мають ряд цінних властивостей, завдяки чому вони широко *використовуються в аналітичній хімії*.

- Іони комплексоутворювача та лігандів, знаходячись у складі комплексу, практично відсутні в розчині у вільному стані і не завжди відкриваються хімічними реакціями. Властивості простих іонів змінюються при їх введенні у внутрішню сферу, що широко застосовується для розділення та маскуванню іонів у процесі аналізу.

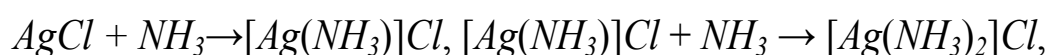
- Комплексні сполуки часто мають характерне забарвлення. На цій властивості комплексів ґрунтується багато реакцій відкриття та кількісного фотометричного визначення речовин.
- Багато реакцій комплексоутворення проходять кількісно і можуть бути застосовані з метою кількісного визначення речовин.
- Реакції комплексоутворення вибіркові і дозволяють проводити аналіз складних сумішей речовин без попереднього розділення.

Можливості застосування комплексних сполук у хімічному аналізі визначаються константами рівноваги, виникненням та інтенсивністю аналітичних ефектів і вибірковістю реакцій комплексоутворення.

#### 4.2. Константи утворення комплексних сполук

Реакції утворення комплексних сполук описуються константами рівноваги, які називають *константами утворення* або *константами стійкості* комплексної сполуки. Звичайно утворення комплексних сполук перебігає в декілька стадій, кожна з яких характеризується стадійною константою стійкості  $K_i$ . Багатостадійні реакції комплексоутворення також описуються загальною константою стійкості  $\beta$ .

Наприклад, утворення комплексу хлориду діамінаргентуму(I) проходить у дві стадії:



$$K_{y1} = \frac{[[Ag(NH_3)]Cl]}{[AgCl] \cdot [NH_3]}, \quad (4.1)$$

$$K_{y2} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]Cl]}{[[Ag(NH_3)]Cl] \cdot [NH_3]}, \quad (4.2)$$

$$\beta_Y = \frac{[[Ag(NH_3)]Cl]}{[AgCl] \cdot [NH_3]^2} \quad (4.3)$$

Тобто, загальна константа стійкості пов'язана із стадійними співвідношеннями рівнянням:

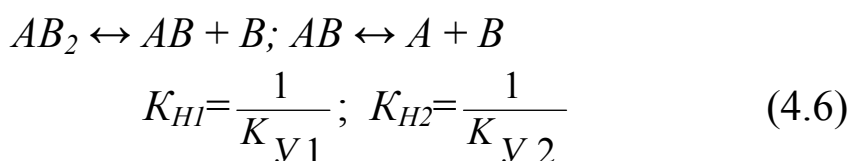
$$\beta_Y = K_{Y1} \cdot K_{Y2} \quad (4.4)$$

Переходячи від концентраційних констант до термодинамічних, у формули замість концентрацій іонів або молекул вводять їх активності. Для реакції в загальному вигляді:  $A + 2B \rightarrow [AB_2]$ . Термодинамічна константа дорівнює:

$$\beta_Y^T = \frac{a_{AB_2}}{a_A \cdot a_B^2} = \frac{[AB_2] \cdot f_{AB_2}}{[A] \cdot [B]^2 \cdot f_A \cdot f_B^2} = \beta_Y \frac{f_{AB_2}}{f_A \cdot f_B^2} \quad (4.5)$$

Термодинамічні константи рівноваги реакцій комплексоутворення залежать від активностей іонів і, відповідно, від *іонної* сили розчину.

В аналітичній хімії часто замість констант стійкості використовують обернені їм *константи нестійкості*  $K_H$  або *розпаду*, що характеризують рівновагу реакції дисоціації комплексної сполуки, наприклад:



$$\beta_H = \frac{1}{\beta_Y} \quad (4.7)$$

Умови придатності реакції комплексоутворення обчислюють, виходячи з даної концентрації іонів, які необхідно знайти, визначити або замаскувати у розчині.



### Приклад 1

Щоб визначити  $Fe^{2+}$  у 0,1 М розчині з точністю до 0,01%, використовують реакцію комплексоутворення, яка забезпечує необхідну повноту зв'язування  $Fe^{2+}$ . Залишок  $Fe^{2+}$  у розчині за цієї реакції не повинен перевищувати наступного значення:  $[Fe^{2+}] = 0,1$  моль/л. Зауважимо, що 0,01% від 0,1М дорівнює  $0,1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$  (моль/л).

Враховуючи рівність концентрацій ліганду та умови отримання комплексу сталого складу, краще від усього 1:1  $[FeL]$ , знаходимо (приймаючи  $[FeL] = [Fe]$ ):  $Fe^{2+} + L^{2-} \rightarrow FeL$ ;

$$\beta_y = \frac{[FeL]}{[Fe][L^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-5}} = 1,0 \cdot 10^9; \lg \beta_y = 9.$$

Знайдене значення  $\lg \beta_y$  є нижньою межею, але краще використовувати комплекси з більшою константою утворення. Лігандів-реагентів, що утворюють з  $Fe^{2+}$  комплекс складу 1:1, відомо не дуже багато, наприклад, нітрилтриоцтова кислота ( $\lg \beta_{FeL} = 8,8$ ) та етилендіамінотетраоцтова кислота ( $\lg \beta_{FeL} = 14,3$ ). Очевидно, що остання підходить для цієї мети більш за все.

Можливість та повнота комплексоутворення залежать від таких факторів, як рН розчину, концентрація реагенту, наявність суміщених рівноваг тощо.

### Приклад 2

Нехай маємо 0,1 М розчин солі, що містить іон  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , через який пропущено сірководень до початкової концентрації  $S^{2-}$ -іонів, яка дорівнює  $10^{-10}$  моль/л. Визначити, чи буде руйнуватись комплексний іон та чи випаде в осад сульфід цинку?

### Рішення

Для  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  маємо  $K_H = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ , але

очевидно, що  $[NH_3] = 4[Zn^{2+}]$ , так як  $[Zn(NH_3)_4]^{2+} \Leftrightarrow Zn^{2+} + 4NH_3$ .

Відповідно,  $\frac{[Zn^{2+}] \cdot (4[Zn^{2+}])^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = \frac{256 \cdot [Zn^{2+}]^5}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ , звідки

$$[Zn^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1}{256}} = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

З іншого боку:  $DP_{ZnS} = [Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 7,9 \cdot 10^{-26}$ .

Якщо підставити знайдену концентрацію іона  $Zn^{2+}$  та дану концентрацію  $S^{2-}$ -іонів до формули добутку розчинності, отримаємо:  $[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 2,52 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10} = 2,52 \cdot 10^{-13}$ , що значно більше, ніж  $7,9 \cdot 10^{-26}$ .

ДК<sub>ZnS</sub> іонів  $[Zn^{2+}]$  та  $[S^{2-}]$  буде в багато разів перевищувати ДР<sub>ZnS</sub>, тому відбудеться осадження сульфїду цинку та розпад комплексного іона  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ .

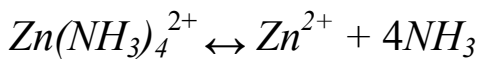
### Приклад 3

Визначити процент розпаду комплексного іона в 1 М розчині солі  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ , якщо  $\beta_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ .

### Рішення

Концентрація цинку як у вигляді комплексного іона  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , так і у вигляді іона  $Zn^{2+}$  буде дорівнювати концентрації комплексної солі, тобто 1 моль/л.

За умовою для розпаду комплексного іону за рівнянням:



маємо  $K_H = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ .

Якщо позначити  $[Zn^{2+}] = x$ , то  $[Zn(NH_3)_4^{2+}] = C_{Zn}^{общ.} - [Zn^{2+}] = 1 - x$  та  $[NH_3] = 4[Zn^{2+}] = 4x$ , оскільки на кожний іон  $Zn^{2+}$  припадає чотири молекули аміаку. Після підстановки у формулу константи нестійкості

комплексу, будемо мати:  $K_H = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x} = 2,6 \cdot 10^{-10}$ .

Як не важко помітити,  $x$  значно менше 1, тому величиною  $x$  у

знаменнику можна знехтувати, тоді:  $\frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x} = 256x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}$ , звідки

$$x = [Zn^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{2,6 \cdot 10^{-10}}{256}} = 3,99 \cdot 10^{-3} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

або  $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4\%$  комплексного іона  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  в 1 М розчині солі  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  розпадуться на іони  $Zn^{2+}$  та молекули  $NH_3$ .

#### Приклад 4

Чи відбудеться руйнування комплексу, якщо до 0,5 л 0,01 М розчину  $K[Ag(CN)_2]$  додати рівний об'єм 0,005 М розчину  $(NH_4)_2S$  ?

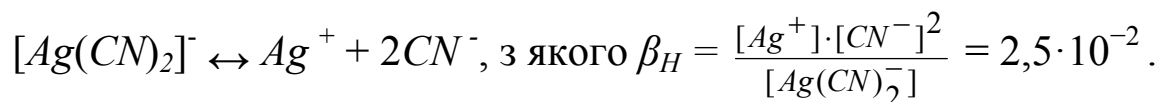
#### Рішення

Дисоціацію електролітів можна прийняти рівною 100%. Змішування рівних об'ємів розчинів зменшить вихідні концентрації реагентів у двічі:

$$C_{K[Ag(CN)_2]} = 0,005 \text{ (моль/л)}, C_{(NH_4)_2S} = 0,005 \text{ (моль/л)},$$

звідки  $C_{S^{2-}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$ .

Розпад комплексу  $[Ag(CN)_2]^-$  – проходить за рівнянням:



З рівняння розпаду комплексу видно, що  $[CN^-] = 2[Ag^+]$ .

Враховуючи незначну величину константи нестійкості комплексу, можна вважати, що  $[Ag(CN)_2^-] \approx 5 \cdot 10^{-3}$  (моль/л), тоді

$$\frac{[Ag^+] \cdot (2[Ag^+])^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}, \text{ що дає } [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4}} = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

Знайдені значення концентрацій для іонів  $Ag^+$  та  $S^{2-}$  підставляємо до формули добутку концентрації  $Ag_2S$ :

$$[Ag^+]^2 \cdot C_{S^{2-}} = (1,08 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5,8 \cdot 10^{-19} \gg DP_{Ag_2S} = 1,6 \cdot 10^{-49}.$$

Додавання сульфиду амонію до розчину солі  $K[Ag(CN)_2]$  призведе до руйнування комплексного іону  $[Ag(CN)_2^-]$  та випадінню в осад  $Ag_2S$ . Навіть якщо врахувати, що сіль  $(NH_4)_2S$  на 99,99% піддалася гідролізу та концентрація сульфід-іону складає лише

$$[S^{2-}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01}{100} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}, \text{ то добуток концентрації іонів}$$

$Ag^+$  та  $S^{2-}$  буде набагато більше добутку розчинності.

### Приклад 5

Визначити концентрацію комплексного іону  $[Ag(NH_3)_2]^+$  в 1 л 0,1 М розчину після додавання до нього 0,1 моля кристалічного  $KI$ .

### Рішення

У розчині буде мати місце наступна рівновага:

$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$ , вихідні концентрації:  $C_{Ag^+}$ ;  $C_{Ag(NH_3)_2^+}$ ;  $C_{NH_3}$ ; кінцеві рівноважні концентрації:  $[Ag^+]$ ;  $[NH_3]$ ;  $[Ag(NH_3)_2^+]$ .

У разі взаємодії іонів  $\Gamma^-$  з  $Ag(NH_3)_2^+$  перебігає така реакція:  
 $Ag(NH_3)_2^+ + \Gamma^- \leftrightarrow AgI \downarrow + 2NH_3$ .

Константа рівноваги цієї реакції  $K_p = \frac{[NH_3]^2}{[\Gamma^-][Ag(NH_3)_2^+]}$ .

Якщо помножити чисельник на знаменник правої частини рівняння на концентрацію іонів  $[Ag^+]$ , отримаємо:

$$K_p = \frac{[NH_3]^2 \cdot [Ag^+]}{[\Gamma^-] \cdot [Ag^+] \cdot [Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{K_{Ag(NH_3)_2^+}}{DP_{AgI}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-8}}{1,7 \cdot 10^{-16}} = 4 \cdot 10^8.$$

Позначимо рівноважну концентрацію іону  $Ag(NH_3)_2^+$  через  $x$ , тоді  $[\Gamma^-] = C_{\Gamma^-} - (C_{Ag(NH_3)_2^+} - [Ag(NH_3)_2^+]) = 0,1 - (0,1 - x) = x$ , тобто

$$[\Gamma^-] = [Ag(NH_3)_2^+] \text{ та } [NH_3] = 2 \cdot (C_{Ag(NH_3)_2^+} - [Ag(NH_3)_2^+]) = 2 \cdot (0,1 - x).$$

Якщо підставити значення рівноважних концентрацій до виразу для  $K_p$ , будемо мати:

$$\frac{[2(0,1-x)]^2}{x \cdot x} = \frac{4(0,1-x)^2}{x^2} = 4 \cdot 10^8, \text{ звідки } \frac{0,1-x}{x} = 1 \cdot 10^4. \text{ Нехтуючи}$$

значенням  $x$  у чисельнику, яке дуже мале відносно до  $0,1$ , остаточно одержимо  $x = [Ag(NH_3)_2^+] = 1,0 \cdot 10^{-5}$  (моль/л).

Таким чином, 99,98% комплексного діамінаргентит-катиону розпалися. Додавання до розчину, що містить цей комплексний іон, еквівалентної кількості калію йодиду призвело до утворення осаду  $AgI$ , який практично не розчиняється в аміаку, але буде розчиняється в  $KCN$  за рівнянням:  $AgI + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + \Gamma^-$ .

Концентрація іону  $Ag^+$  в насиченому розчині  $AgI$  виявляється достатньою для того, щоб реакція пішла в напрямку утворення слабкодисоціюючого комплексу  $[Ag(CN)_2]^-$ , константа нестійкості якого  $\beta_H = \frac{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$ .

### Задачі для самостійного вирішення

1. Через 0,01 М розчин солі, що містить іон  $Ag(NH_3)_2^+$  ( $K_H = 1 \cdot 10^{-7}$ ) пропущено сірководень до концентрації  $S^{2-}$  іонів  $10^{-5}$  моль/л. Визначити, чи буде руйнуватися комплексний іон та випадати в осад  $AgS$  (ДР =  $6,3 \cdot 10^{-50}$ ).
2. Через розчин солі, що містить  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л комплексного іона  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  ( $K_H = 1 \cdot 10^{-12}$ ), пропущено  $CO_2$  до концентрації  $CO_3^{2-}$  0,1 моль/л. Визначити, чи буде руйнуватися комплексний іон та випадати в осад  $CuCO_3$  (ДР =  $2,5 \cdot 10^{-10}$ ).
3. Визначити процент розпаду комплексного іона  $Ag(NH_3)_2^+$  в розчині, який містить 1 моль/л його хлоридної солі.
4. Визначити процент розпаду комплексного іона  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  в розчині, який містить 0,1 моль/л його нітрату.
5. Чи відбудеться руйнування комплексу, якщо до 0,5 л розчину, що містить  $10^{-3}$  моль/л  $K[Au(CN)_2]$  ( $K_H = 1 \cdot 10^{-38}$ ) додати рівну кількість розчину  $Na_2S$  з концентрацією 0,1 моль/л?
6. Визначити концентрацію комплексного іона  $FeF_6^{3-}$  ( $K_H = 1 \cdot 10^{-16}$ ) в 1 л  $10^{-3}$  моль/л розчині  $FeCl_3$ , якщо до нього додали 0,1 моль кристалічного  $NaF$ .

7. Обчислити кількість  $NaF$ , яку необхідно додати до 100 мл розчину  $FeCl_3$ , щоб замаскувати іон  $Fe^{3+}$ , тобто знизити його концентрацію з  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л?
8. Визначити концентрацію комплексного іона  $Ag(CN)_2^-$  ( $K_H = 1 \cdot 10^{-21}$ ) в 0,5 л розчину, що містить  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л його калійної солі, після додавання до нього 0,1 моль кристалічного  $NaCl$ .
9. Порівняти процент розпаду іонів  $Ag(CN)_2^-$  та  $Au(CN)_2^-$ .

## V. ЗАДАЧІ ТА КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

### ➤ Хімічна рівновага

#### Задачі

1. Розрахуйте середній коефіцієнт активності йодиду натрію у 0,20 М розчині. Порівняйте з експериментальною величиною 0,751.
2. Розрахуйте середній коефіцієнт активності хлориду кальцію у 0,10 М розчині і порівняйте з експериментальною величиною 0,518.
3. Розрахуйте середній коефіцієнт активності хлориду алюмінію у 0,10 М розчині і порівняйте з експериментальною величиною 0,340.
4. Розрахуйте коефіцієнт активності хлорид-іону у 0,02 М розчині хлориду кальцію і порівняйте з табличним значенням.
5. Розрахуйте активність іону водню у 0,010 М розчині хлороводневої кислоти.
6. Розрахуйте активність іону водню у 0,010 М розчині хлороводневої кислоти в присутності 0,05 М сульфату натрію.
7. Розрахуйте рівноважну концентрацію і активність ацетат-іону в 0,100 М розчині оцтової кислоти в присутності 0,050 М хлориду натрію.
8. Розрахуйте реальну константу дисоціації оцтової кислоти у 0,100 М розчині хлориду калію.
9. Розрахуйте реальну константу дисоціації оцтової кислоти у 0,100 М розчині сульфату калію.
10. Розрахуйте реальну константу дисоціації щавлевої кислоти по першому рівню в присутності 0,010 М хлориду калію.



11. Виведіть формулу залежності величини реальної константи дисоціації від іонної сили для: а) одноосновної кислоти; б) двоосновної кислоти.
12. Напишіть рівняння електронейтральності для водних розчинів:
  - а) сульфату калію;
  - б) хлориду кальцію;
  - в) гідроксиду кальцію;
  - г) хлориду заліза(III);
  - д) сульфатної кислоти.
13. Напишіть рівняння електронейтральності для: а) розчиненого водного розчину хлороводневої кислоти; б) концентрованої хлороводневої кислоти.
14. Напишіть рівняння електронейтральності для сумішей водних розчинів: а) хлориду заліза (III) і хлориду калію; б) ацетату натрію та оцтової кислоти.
15. Розрахуйте рівноважну концентрацію гідрокарбонат-іону у 0,10 М розчині карбонату амонію при рН 9,00.
16. Розрахуйте рівноважну концентрацію сульфід-іону у 0,10 М розчині сульфіді амонію при рН 7,00.
17. Розрахуйте загальну концентрацію оксалату натрію, що забезпечує рівноважну концентрацію оксалат-іону  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М при рН 4,00.
18. Розрахуйте загальну концентрацію карбонату амонію, що забезпечує при рН 5,00 рівноважну концентрацію гідрокарбонат-іону  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М.

19. При якому рН рівноважна концентрація сульфід-іону в 0,100 М розчині сульфиду амонію дорівнює 0,010 М?

### Контрольні питання

1. Що таке ідеальна система? Назвіть основні причини відхилення реальної системи від ідеальної.
2. Що характеризує константа рівноваги хімічної реакції?
3. Напишіть конкретний вираз і дайте назву та позначення для констант рівноваги:
  - а) кислотно-основної реакції;
  - б) реакції осадження-розчинення;
  - в) реакції комплексоутворення.
4. Що таке активність? Як пов'язані активність іона і його рівноважна концентрація? Що таке іонна сила? Яка природа іонної сили?
5. Що таке середній коефіцієнт активності електроліту? Як він визначається?
6. Що таке коефіцієнт активності індивідуального іону? Як він пов'язаний з середнім коефіцієнтом активності електроліту?
7. Приведіть формули Дебая–Хюккеля для розрахунку середнього коефіцієнту активності електроліту в залежності від іонної сили.
8. Приведіть формули Дебая–Хюккеля для розрахунку середнього коефіцієнту активності індивідуальних іонів в залежності від іонної сили.
9. Як впливає заряд іона на величину коефіцієнта активності?
10. Які припущення можна зробити при оцінці коефіцієнтів активності індивідуальних іонів?

11. Що таке сольовий ефект?
12. Що таке термодинамічна константа рівноваги? Які фактори впливають на її величину?
13. Що таке реальна (концентраційна) константа рівноваги? Які фактори на неї впливають?
14. Як пов'язані між собою термодинамічна та реальна константи рівноваги?
15. Що таке умовна константа рівноваги? Які фактори впливають на її величину?
16. Як пов'язані між собою термодинамічна і умовна константи рівноваги?
17. Як пов'язані між собою реальна та умовна константи рівноваги?
18. Як пов'язані між собою рівноважна і загальна концентрації?
19. Що таке  $\alpha$ -коефіцієнт (мольна доля)? Що він характеризує? Які фактори впливають на його величину?
20. Назвіть основні типи конкуруючих реакцій, якщо основною реакцією є:
  - а) кислотно-основна;
  - б) осадження-розчинення;
  - в) окислення-відновлення;
  - г) комплексоутворення.
21. Що таке коефіцієнт конкуруючої реакції? Що він характеризує? Від чого залежить його конкретне вираження?
22. Як розрахувати коефіцієнт для конкуруючої реакції комплексоутворення або кислотно-основної реакції?

23. Як розрахувати рівноважні концентрації компонентів системи в заданих умовах?
24. Як розрахувати мольні долі компонентів системи в заданих умовах?
25. У чому суть умови матеріального балансу? Сформулюйте принцип рішення рівняння матеріального балансу.
26. У чому суть умови електронейтральності?

➤ **Кисотно-основна рівновага**

**Задачі**

1. Розрахуйте рН:
  - а) 0,01 М розчину оцтової кислоти;
  - б) 0,20 М розчину бензойної кислоти;
  - в) 1,00 М розчину мурашиної кислоти;
  - г) 0,01 М розчину мурашиної кислоти.
2. Розрахуйте рН:
  - а) 0,10 М розчину сульфітної кислоти;
  - б) 0,10 М розчину арсенатної кислоти;
  - в) 0,0010 М розчину арсенітної кислоти;
  - г) 0,010 М розчину перекису водню.
3. Розрахуйте рН 0,20М розчину хлориду амонію.
  4. Розрахуйте рН 0,10 М розчину нітрату метиламонію.
  5. Розрахуйте рН 0,10 М розчину хлориду анілінію.
7. Розрахуйте рН насиченого водного розчину вуглекислого газу, якщо його розчинність при 20 °С складає 2,2 г/л.
8. Розрахуйте рН розчину, що містить 3 г/л борної кислоти.

9. Розрахуйте рН 0,01 М водних розчинів:
- а) фосфатної кислоти;
  - б) дигідрофосфату натрію;
  - в) гідрофосфату натрію;
  - г) фосфату натрію.
10. Розрахуйте рівноважні концентрації іонів гідроксонію, гідротартрату і тартрату у 0,10 М розчині винної кислоти.
11. Розрахуйте концентрацію оцтової кислоти у винному оцті (рН = 2,8), якщо вважати, що кислотність його визначається лише оцтовою кислотою.
12. Є зразок лимонного соку з рН 2,0. Розрахуйте загальну концентрацію лимонної кислоти, якщо вважати, що лише вона створює кислотність соку.
13. Розрахуйте рН 0,020 М розчину ацетату натрію.
14. Розрахуйте рН 0,20 М розчину піридину.
15. Розрахуйте рН 0,02 М розчину діетиламіну.
16. Розрахуйте рН 1,0 М розчину сечовини.
17. Розрахуйте рН 0,10 М розчину гідроксиду барію.
18. Розрахуйте рН розчину, що містить 0,2000 г гідразину в 100 мл води.
19. Розрахуйте рН розчину, що містить 5,0 г/л гідроксиламіну.
20. Розрахуйте рН  $2 \cdot 10^{-4}$  М розчину гідроксиду кальцію.
21. Розрахуйте рН 0,010 М розчину гідрокарбонату натрію.
22. Розрахуйте рН 0,010 М розчину ціаніду амонію.
23. Розрахуйте рН 1 М розчину сульфїду амонію.
24. Розрахуйте рН 0,050 М розчину гідрофосфату натрію.

25. Розрахуйте рН 0,20 М розчину дигідрофосфату натрію.
26. Розрахуйте рН 0,10 М розчину гідроарсенату натрію.
27. Розрахуйте рН розчину, що містить 0,1 М оцтової кислоти і 0,2 М ацетату натрію.
28. Розрахуйте рН розчину, що містить 0,10 М гідрофосфату натрію і 0,30 М дигідрофосфату натрію.
27. Розрахуйте, як зміниться рН, якщо до 100,0 мл 0,10 М аміачного буферного розчину додати 10,0 мл 0,10 М хлороводневої кислоти.
28. Розрахуйте співвідношення молярних концентрацій кислоти і супряженої основи в аміачному буферному розчині з рН 9,00.
29. Розрахуйте рН 0,0500 М розчину тетраборату натрію.
30. Розрахуйте, скільки грамів твердого гідроксиду натрію потрібно додати до 100,0 мл 0,10 М хлориду амонію, щоб отриманий буферний розчин мав рН 9,75? Чому дорівнює буферна ємкість цього розчину?
31. Розрахуйте рН розчину, отриманого при змішуванні: а) 200,0 мл 0,010 М розчину фосфату натрію і 100,0 мл 0,020 М розчину гідрофосфату натрію; б) 200,0 мл 0,020 М розчину гідрофосфату натрію і 100,0 мл 0,020 М розчину дигідрофосфату натрію; в) 200,0 мл 0,020 М розчину дигідрофосфату натрію і 100,0 мл 0,10 М розчину фосфорної кислоти.
32. Розрахуйте співвідношення молярних концентрацій гідрофосфату натрію і дигідрофосфату натрію в буферному розчині з рН 7,20.

33. Опишіть приготування 2,0 л буферного розчину з рН 5,0 з 0,10 М розчину оцтової кислоти і 0,20 М розчину аміаку.
34. Скільки грамів твердого ацетату натрію треба додати до 100,0 мл 0,10 М розчину оцтової кислоти, щоб підвищити рН до 4,75?
35. Напишіть реакції автопротолізу для: а) рідкого аміаку; б) безводної мурашиної кислоти; в) крижаної оцтової кислоти; г) етилового спирту; д) концентрованої сульфатної кислоти.
- Розташуйте вказані розчинники в порядку убутання кислотних властивостей.
36. Чому дорівнює константа автопротолізу води при 90 °С, якщо концентрація іона гідроксонію при цій температурі дорівнює  $7,25 \cdot 10^{-7}$  М?
37. Розрахуйте рН 1,00 М розчину хлороводневої кислоти в етанолі.

### Контрольні питання

1. Сформулюйте основні положення теорії Ареніуса. У чому її недоліки і обмеження?
2. Дайте визначення кислоти і основи по теорії Бренстеда і Лоурі.
3. Що таке кислотно-основна реакція?
4. Що таке кислотно-основна напівреакція?
5. Приведіть приклади позитивно і негативно заряджених кислот.
6. Приведіть приклади позитивно і негативно заряджених основ.
7. Що таке амфоліт? Наведіть приклади.
8. Які властивості розчинника впливають на прояв кислотно-основних властивостей речовин?
9. Дайте визначення протогенних, протофільних, амфіпротних та інертних розчинників. Наведіть приклади.

10. Що таке реакція автопротолізу?
11. Що таке константа автопротолізу?
12. Що таке іони ліата і ліонія?
13. Чим характеризується сила кислоти або основи?
14. Що таке константа дисоціації кислоти або основи?
15. Що прийнято вибирати стандартною кислотою (основою) при оцінці сили основ (кислот)?
16. Що таке супряжена кислотно-основна пара? Наведіть приклади.
17. Як зв'язані між собою константи дисоціації кислоти і супряженої основи?
18. Що таке нівелюючий ефект розчинника?
19. Що таке диференціюючий ефект розчинника? Які розчинники здатні диференціювати кислоти?
20. Назвіть найсильнішу кислоту у водному розчині.
21. Які чинники впливають на величину іонного добутку води?
22. Що таке водневий і гідроксильний показники?
23. Що мають на увазі, кажучи про рН неводного розчину?
24. З чого складається буферний розчин?
25. Що таке буферна ємність? Які чинники впливають на величину буферної ємності?
26. Чим пояснюється буферна дія розчинів амфолітів?
27. Дайте визначення реакції гідролізу з позицій теорії Бренстеда і Лоурі.
28. Дайте визначення константи гідролізу з позицій теорії Бренстеда і Лоурі.



## *Реакції комплексоутворення*

### **Задачі**

1. Розрахуйте умовну константу стійкості комплексонату кальцію при рН 3,0.
2. Розрахуйте умовну константу стійкості  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  в розчині, що містить  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  тіосульфату натрію.
3. Розрахуйте умовну константу стійкості  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$  при рН 5,0.
4. Розрахуйте умовну константу  $\text{FeF}_5^{2-}$  при рН 1,0.
5. Розрахуйте рівноважну концентрацію  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  в  $0,01 \text{ M}$  розчині нітрату срібла у присутності  $2 \text{ M}$  аміаку.
6. Скільки молей гідроксиду натрію необхідно додати до  $0,01 \text{ M}$  розчину нітрату свинцю, щоб концентрація іонів свинцю знизилася до  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  за рахунок утворення  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ?
7. Скільки мілілітрів  $2 \text{ M}$  розчину аміаку необхідно додати до  $200 \text{ мл } 0,05 \text{ M}$  розчину нітрату срібла, щоб концентрація іона срібла знизилася до  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ?
8. Розрахуйте рівноважну концентрацію іона кобальту(II) в  $0,100 \text{ M}$  розчині хлориду кобальту(II), що містить  $2 \text{ M}$  аміаку.
9. Розрахуйте рівноважну концентрацію  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  в  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  розчині сульфату міді(II) у присутності  $1 \text{ M}$  аміаку.
10. Розрахуйте рівноважну концентрацію  $\text{FeF}^{2+}$  в  $0,100 \text{ M}$  розчині хлориду заліза(III) у присутності  $1 \text{ M}$  фториду амонію.
11. Розрахуйте міру утворення  $\text{FeF}_5^{2-}$  за умовами задачі 10.
12. Розрахуйте рівноважну концентрацію іонів міді(I) в розчині, що утворився при додаванні надлишку ціаніду калію ( $2 \text{ M}$ ) до  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  розчину міді(II).

13. Розрахуйте ступінь утворення  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  за умовами завдання 12.
14. Розрахуйте рівноважну концентрацію іонів  $\text{Hg}^{2+}$  в  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М розчині нітрату ртуті(II) у присутності 1 М йодиду калію.
15. Розрахуйте міру утворення  $\text{HgI}_3^-$  і  $\text{HgI}_4^{2-}$  у розчині з рівноважною концентрацією йодид-іону 0,100 М.
16. Чи випадає осад сульфїду кадмію, якщо через розчин, що містить  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М кадмію і 1 М хлороводневої кислоти, пропустити сірководень до насичення?
17. За якої концентрації хлорид-іонів не випаде осад сульфїду кадмію при насиченні сірководнем розчину з рН 1, що містить  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М кадмію.
18. Чи випаде сульфїд міді, якщо через розчин, що містить  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М сульфат міді і 1 М ціанід калію (рН 9), пропустити до насичення сірководень?
19. Чи випаде осад йодиду срібла, якщо до розчину що містить  $1 \cdot 10^{-2}$  М нітрат срібла і 1 М аміак, додати йодид калію до кінцевої концентрації  $1 \cdot 10^{-2}$  М?
20. До 0,01 М розчину нітрату срібла додали стільки аміаку, що його надлишок складає 0,01 М. При якій концентрації бромід-іону випаде осад бромїду срібла?
21. Розрахуйте розчинність фосфату свинцю в  $1 \cdot 10^{-3}$  М гідроксиду натрію.
22. Розрахуйте розчинність сульфїду ртуті(II) в 1 М розчині йодиду калію при рН 7 і при рН 0.

### Контрольні питання

1. Що таке комплексна сполука?

2. Які фактори впливають на стійкість комплексних сполук?
3. Які принципи можуть бути покладені в основу класифікації комплексних сполук?
4. Назвіть основні типи комплексних сполук.
5. Що таке іонний асоціат? Наведіть приклади.
6. Наведіть приклади внутрішньо- і зовнішньосферних комплексних сполук.
7. Що таке однолігандні та різнолігандні комплекси? Наведіть приклади.
8. Що називається поліядерними комплексними сполуками? Приведіть приклади гомо- і гетерополіядерних комплексних сполук.
9. Як впливає електронна конфігурація центрального атома на стереохімію комплексної сполуки? Наведіть приклади.
10. Що таке координаційне число? Що таке максимальне і характеристичне координаційне число?
11. Чим визначається дентатність ліганду? Приведіть приклади моно- і полідентатних лігандів.
12. Що таке хелат? В чому полягає суть хелатного ефекту?
13. Що називається внутрішньоконкомплексною сполукою? Наведіть приклади.
14. Наведіть приклади координаційно-насичених і координаційно-ненасичених комплексних сполук.
15. Які рівноваги мають місце в розчинах комплексних сполук? Як можна охарактеризувати ці рівноваги?
16. Що таке ступінчасті і спільні ( константи стійкості комплексної

сполуки?

17. Що таке середнє лігандне число і що воно характеризує?
18. Виведіть формулу для розрахунку рівноважної концентрації комплексу при заданих концентраціях комплексоутворювача і ліганду.
19. Виведіть формулу для розрахунку ступеня утворення (мольної доли) проміжного комплексу.
20. Як змінюються величини констант стійкості по мірі приєднання лігандів? У яких випадках спостерігається аномальна залежність?
21. Чим характеризується кінетична стійкість комплексних сполук?
22. Наведіть приклади лабільних та інертних комплексних сполук.
23. Як впливають реакції комплексоутворення на величину електродного потенціалу?
24. Виведіть формулу для розрахунку стандартного потенціалу напівреакції, в якій окислена форма зв'язана в комплексну сполуку.
25. Виведіть формулу для розрахунку стандартного потенціалу пів реакції в якій відновлена форма зв'язана в комплексну сполуку.
26. Як можна стабілізувати сполуки з нестійкими степенями окислення елемента? Покажіть це на прикладі кобальту(III), міді(I).
27. Дайте теоретичне обґрунтування (ілюструйте розрахунком) можливості використання комплексних сполук для вибіркового розчинення і осадження малорозчинних сполук.
28. Які властивості комплексних сполук мають найбільш важливе значення для виявлення і розділення іонів?

## ➤ Реакції осадження-розчинення

### Задачі

1. Розрахуйте розчинність хромату срібла: а) при іонній силі, рівній нулю; б) у 0,010 М розчині нітрату калію.
2. Розрахуйте розчинність фосфату цинку: а) при іонній силі, рівній нулю; б) у 0,010 М розчині хлориду калію; в) у 0,010 М розчині хлориду амонію.
3. Розрахуйте розчинність гідроксиду магнію: а) при іонній силі, рівній нулю; б) у 0,05 М розчині хлориду калію.
4. Розрахуйте розчинність хромату барію: а) при іонній силі, рівній нулю; б) при рН 4,0 (утворенням  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  нехтувати).
5. Чи випаде осад сульфату стронцію, якщо до 1 мл 0,010 М розчину нітрату стронцію додати рівний об'єм насиченого розчину  $\text{CaSO}_4$ .
6. Розрахуйте рН повного осадження оксалату кальцію 0,100 М розчином оксалату амонію.
7. Розрахуйте рН повного осадження гідроксиду магнію.
8. Розрахуйте розчинність фосфату магнію і амонію в 0,10 М розчині хлориду амонію.
9. Чи можна розділити іони магнію і заліза(III) осадженням у вигляді гідроксидів з розчину, що містить по 0,010 М хлоридів заліза(III) і магнію?

### Контрольні питання

1. Сформулюйте вираження добутку розчинності.
2. Що називається термодинамічним добутком розчинності? Від яких чинників він залежить?

3. Як впливає однойменний іон на розчинність осаду? Покажіть цю залежність графічно.
4. Чому при виділенні осаду слід уникати великого надлишку осаджувача.
5. Як впливають електроліти на розчинність осаду? Що таке сольовий ефект?
6. Що називається реальним добутком розчинності? В яких умовах реальний добуток розчинності є константою?
7. Як впливають конкуруючі хімічні реакції на розчинність осадів?
8. Перерахуйте основні конкуруючі хімічні реакції що впливають на розчинність осаду.
9. Що називається умовним добутком розчинності? Від яких чинників залежить його величина?
10. Виведіть формулу для розрахунку розчинності сполуки  $A_mB_n$ .
11. У яких випадках по величинах добутків розчинності можна порівнювати розчинність малорозчинних сполук?
9. Сформулюйте умови утворення і розчинення осаду.
10. Як впливає температура на розчинність осаду?
11. Чому розчинність в одних випадках збільшується з підвищенням температури, а в інших зменшується?
12. Які причини розчинності малорозчинних сполук: а) у кислотах; б) у лугах?
13. Як розрахувати константу рівноваги реакції розчинення малорозчинної сполуки в кислоті?
14. Сформулюйте умови перетворення менш малорозчинного осаду в більш розчинний.

15. Що таке фракційне осадження? Наведіть приклади.
16. Порівняйте ступінь впливу електростатичних взаємодій іонів і конкуруючих хімічних реакцій на розчинність осадів.
17. Наведіть приклади впливу природи розчинника на розчинність малорозчинних сполук.
18. Чи розчиняється фосфат магнію і амонію в кислотах? Які продукти утворюються залежно від сили кислоти?
19. Як пояснити, що тільки свіжо осаджений сульфат стронцію розчиняється в кислотах?
20. Чому сульфат кальцію розчиняється в сульфаті амонію?
23. Як перевести сульфати катіонів II групи в карбонати?
21. Чому в оцтовокислому середовищі із суміші катіонів барію, стронцію і кальцію в осад випадає тільки хромат барію? Як добитися повноти осадження хромату барію?
22. Чому при дії біхромату калію на розчин солі барію випадає хромат барію?
26. Чому хромат барію розчиняється в оцтовій кислоті при нагріванні?
23. У чому можна розчинити хромат стронцію? Як залежить склад розчину від сили кислоти?
24. Напишіть реакції розчинення фосфату кальцію в оцтовій і хлороводневій кислоті.

### ➤ Окислювально-відновні реакції

#### Задачі

1. Розрахуйте стандартний потенціал наступної напівреакції

$\text{AgI}\downarrow + e \leftrightarrow \text{Ag}\downarrow + \Gamma^-$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,8 \text{ В}$  напів реакції  $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}\downarrow$ .

2. Розрахуйте  $E^\circ$  напівреакції  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \leftrightarrow 2\text{Ag}\downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$ , виходячи з величини стандартного потенціалу напівреакції  $\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}\downarrow$ .

3. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}\downarrow$  виходячи з величини  $E^\circ = -2,07 \text{ В}$  напівреакції  $\text{AlF}_6^{3-} + 3e \leftrightarrow \text{Al}\downarrow + 6\text{F}^-$ .

4. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}\downarrow$ , виходячи з величини  $E^\circ = -2,35 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e \leftrightarrow \text{Al}\downarrow + 4\text{OH}^-$ .

5. Розрахуйте  $E^\circ$  напівреакції  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,56 \text{ В}$  напівреакції  $\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

6. Розрахуйте  $E^\circ$  напівреакції  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e \leftrightarrow \text{Bi}\downarrow + 3\text{OH}^-$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,32 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Bi}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Bi}\downarrow$ .

7. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}\downarrow$ , якщо відоме значення  $E^\circ = -0,61 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}\downarrow + 4\text{NH}_3$ .

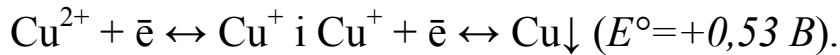
8. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Co}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,1 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \leftrightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

9. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Cu}^{2+} + e + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}\downarrow$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,16 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Cu}^{2+} + e \leftrightarrow \text{Cu}^+$ .

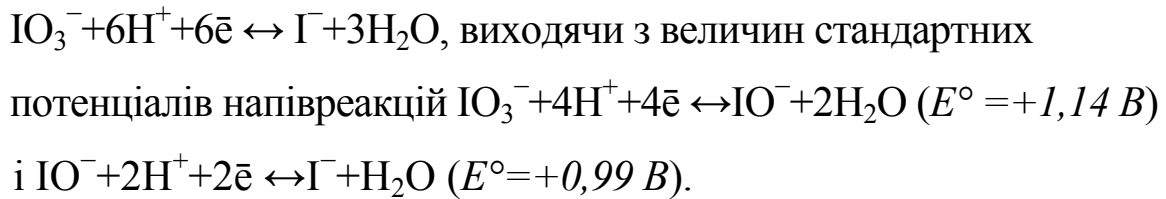
10. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції  $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}\downarrow$ ,



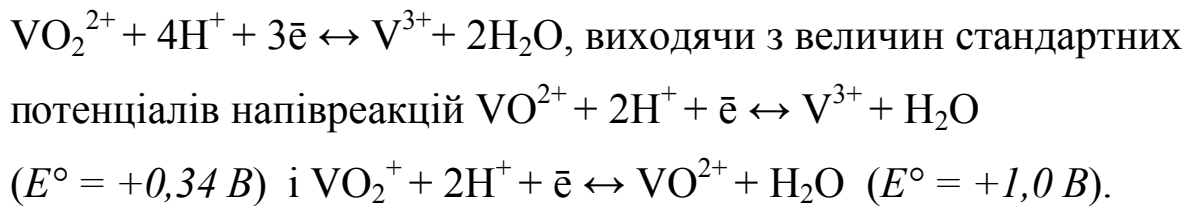
виходячи з величин стандартних потенціалів напівреакцій



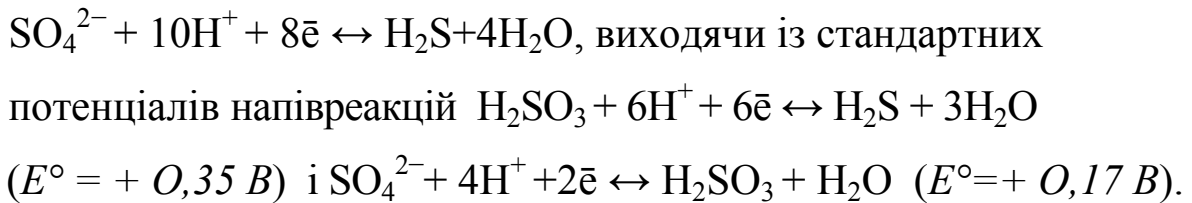
11. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції



12. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції



13. Розрахуйте стандартний потенціал напівреакції

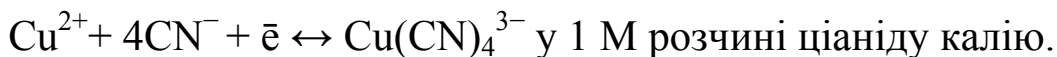


14. Розрахуйте  $E^\circ$  напівреакції  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , виходячи з величини  $E^\circ = +0,77 \text{ В}$  напівреакції  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

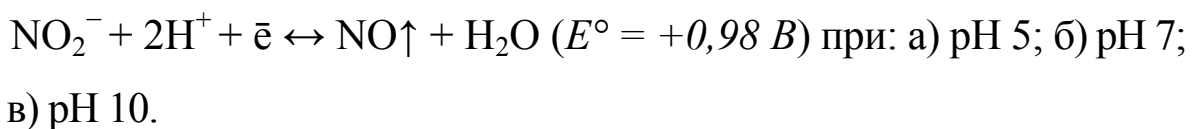
15. Розрахуйте формальний потенціал напівреакції



16. Розрахуйте формальний потенціал напівреакції



17. Розрахуйте формальний потенціал напівреакції



18. Визначте напрям і розрахуйте константу рівноваги реакції між арсенітом натрію і йодом в суміші 0,01 М карбонатної кислоти і 0,02 М гідрокарбонату натрію.

19. Визначте напрям і розрахуйте константу рівноваги реакції між хлоридом олова(II) і хлоридом заліза(III) у відсутність і у присутності 1 М фториду натрію.
20. Розрахуйте константу рівноваги реакції між іонами заліза(II) і церію(IV) в 1 М розчині сульфатної кислоти.
21. Чи може залізо(III) окислювати йодид-іон в 1 М розчині фториду натрію?
22. Чи може залізо(II) відновити срібло(I) в 1 М розчині хлориду натрію?
23. Чи можна за допомогою олова(II) відновити: а)  $\text{Br}_2$  до  $\text{Br}^-$ ; б)  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$ ; в)  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(0)}$ ?
24. У яких умовах можна розділити мідь(II) і кадмій(II) за допомогою металевого заліза?
25. До якого стану буде відновлено залізо(III) металічним алюмінієм у підкисленому розчині?
26. Чому перекис водню не може окислювати хром(III) в кислому середовищі до хрому(VI)?
27. Які реакції і в якій послідовності будуть проходити при насиченні сірководнем кислого розчину, у якому іони заліза(III) і біхромат-іони? Охарактеризуйте повноту протікання реакцій.
28. Розрахуйте рН, при якому утворюватиметься осад сульфід заліза(III). (Розрахунок провести для умов, коли константа рівноваги реакції більше 10).
29. Розрахуйте мінімальне значення  $\text{PP}_{\text{MeS}}$ , при якому бінарний сульфід  $\text{MeS}$  може розчинятися в 1 М розчині азотної кислоти (впливом іонної сили знехтувати).

## Контрольні питання

1. Що таке окислювально-відновна напівреакція?
2. Що таке реакція окислення-відновлення?
3. Що називається електродним потенціалом?
4. Як визначається знак електродного потенціалу у відповідності із рекомендаціями ІЮПАК?
5. Що таке стандартний електродний потенціал?
6. Що таке оборотна окислювально-відновна система?
7. Наведіть приклади оборотних і необоротних окиснювально-відновних систем.
8. Як можна визначити електродний потенціал оборотної окиснювально-відновної системи?
9. Як влаштований гальванічний елемент? Сформулюйте правила записи і позначення гальванічного елемента.
10. Що є практичним критерієм перевірки оборотності окиснювально-відновної системи?
11. Напишіть рівняння Нернста і поясніть значення всіх, що входять в нього, величин.
12. Що таке формальний та реальний потенціал?
13. Як впливає іонна сила на величину електродного потенціалу? Покажіть, як зв'язані стандартний і реальний потенціали.
14. Як впливають конкуруючі реакції комплексоутворення або осадження з окисленою (відновленою) формою на величину потенціалу?
15. Як оцінити зміну потенціалу за рахунок зв'язування окисненої (відновленої) форми в комплексі?

16. Як оцінити вплив на потенціал зв'язування окисненої або відновленої форми в малорозчинну сполуку?
17. Як впливає рН середовища на величину потенціалу? Виведіть формулу залежності потенціалу від рН для напівреакції, що протікає за участю іонів водню або гідроксилу.
18. Як визначити напрям окислювально-відновної реакції?
19. Як визначити повноту протікання окислювально-відновної реакції?
20. В яких умовах проводять окислення за допомогою персульфату амонію? Напишіть реакції, що пояснюють роль каталізатора і пояснить необхідність проведення реакції в кислому середовищі.
21. Як можна змінити напрям окиснювально-відновної реакції?
22. Наведіть приклади використання окиснювально-відновних реакцій для розчинення малорозчинних сполук.
23. Назвіть основні окисники і відновники, використані в аналізі для розділення і виявлення іонів. Напишіть відповідні напівреакції.
24. Як змінюються окислювально-відновні властивості перекису водню від умов реакції? Напишіть відповідні напівреакції.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Логінова Л. П., Решетняк О. О., Юрченко О. І. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії. Навч. посібник для студ. вищих навч. закл. / Харківський нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна – Х. : ХНУ, 2003. – 320 с.
2. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. В 2 кн. Общие вопросы. Методы разделения. Серия «Классический университетский учебник». Кн. 1. – М. : Высшая школа, 2004. – 360 с.
3. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. В 2 кн. Методы химического анализа. Серия «Классический университетский учебник». Кн. 2. – М. : Высшая школа, 2004. – 504 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. Задачи и вопросы: Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е. – М. : Высшая школа, 2004. – 412 с.
5. Мінаєва В. О. та ін. Математична обробка даних хімічного експерименту / Черкаський нац. ун-т ім. Б. Хмельницького. Черкаси, 2003. – 207 с.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2003. – 464 с.
7. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу: Навч. посібник / Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006. – 152 с.
8. 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.

9. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс аналітичної хімії. Навч. посібник. Ч. 1 / Волинський ун-т ім. Лесі Українки, Ужг. нац. ун-т. – Луцьк : Вежа, 2004. – 256 с.
10. Болотов В. В. Аналітична хімія: Навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Оригінал, 2004. – 479 с.
11. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М. : Дрофа, 2006. – 318 с.
12. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. Серия Высшее образование. – М. : Дрофа, 2006. – 416 с.
13. Чмиленко Ф. О., Коробова І. В., Сидорова Л. П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу: Навч. посібник для студ. хім. і хім.-технолог. спец. вищих навч. закл. / Д. : Вид. Дніпропетровського нац. ун-ту, 2004. – 360 с.
14. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия / в двух книгах. – М. : Химия, 1990. – Кн. 1. – 480 с.
15. Олексеюк С. Т., Сомов В. М., Зима С. В. Практикум з аналітичної хімії. – Луцьк : РВВ Вежа Волинського держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2005. – 192 с.
16. Справочник по аналитической химии / Под ред. Лурье Ю. Ю. М. : Химия, 1989. – 446 с.
17. Справочник по аналитической химии / Под ред. Алимарина И. П. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 104 с.

## ДОДАТКИ

Таблиця 1

### Щільність розчинів сильних кислот при 20°C

Щільність розчинів при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Концентрація кислоти г/100 г розчину (% мас.)			Щільність розчинів при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Концентрація кислоти г/100 г розчину (% мас.)		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,000	0.360	0.330	0.261	1,160	32.14	27.00	22.76
1,005	1.360	1.255	0.986	1,165	33.16	27.76	23.31
1,010	2.364	2.164	1.731	1,170	34.18	28.51	23.95
1,015	3.374	3.073	2.485	1,175	35.20	29.25	24.58
1,020	4.388	3.982	3.242	1,180	36.23	30.00	25.21
1,025	5.408	4.883	4.000	1,185	37.27	30.74	25.84
1,030	6.433	5.784	4.746	1,190	38.32	31.47	26.47
1,035	7.464	6.661	5.493	1,195	39.37	32.21	27.10
1,040	8.490	7.530	6.237	1,200	40.00	32.94	27.72
1,045	9.510	8.398	6.956	1,205		33.68	28.33
1,050	10.52	9.259	7.707	1,210		34.41	28.95
1,055	11.52	10.12	8.415	1,215		35.16	29.57
1,060	12.51	10.97	9.129	1,220		35.93	30.18
1,065	13.50	11.81	9.843	1,225		36.70	30.79
1,070	14.49	12.65	10.56	1,230		37.48	31.40
1,075	15.48	13.48	11.26	1,235		38.25	32.01
1,080	16.47	14.31	11.96	1,240		39.02	32.61
1,085	17.45	15.14	12.66	1,245		39.80	33.22
1,090	18.43	15.95	13.36	1,250		40.58	33.82
1,095	19.41	16.76	14.04	1,255		41.36	34.42
1,100	20.39	17.58	14.73	1,260		42.14	35.01
1,105	21.36	18.39	15.41	1,265		42.92	35.60
1,110	22.33	19.19	16.08	1,270		43.70	36.19
1,115	23.29	20.00	16.76	1,275		44.48	36.78
1,120	24.25	20.79	17.43	1,280		45.27	37.36
1,125	25.22	21.59	18.09	1,285		46.06	37.95
1,130	26.20	22.38	18.76	1,290		46.85	38.53
1,135	27.18	23.16	19.42	1,295		47.63	39.10
1,140	28.18	23.94	20.08	1,300		48.42	39.68
1,145	29.17	24.75	20.73	1,305		49.21	40.25
1,150	30.14	25.48	21.38	1,310		50.00	40.82
1,155	31.14	26.24	22.03	1,315		50.85	41.39

Продовження табл.1					
Щільність розчинів при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Концентрація кислоти г/100 г розчину (% мас.)		Щільність розчинів при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Концентрація кислоти г/100 г розчину (% мас.)	
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,320	51.71	41.95	1,420	71.63	52.51
1,325	52.56	42.51	1,425	72.86	53.01
1,330	53.40	43.07	1,430	74.09	53.50
1,335	54.27	43.62	1,435	75.35	54.00
1,340	55.13	44.17	1,440	76.71	54.49
1,345	56.04	44.72	1,445	78.07	54.97
1,350	56.96	45.26	1,450	79.43	55.45
1,355	57.87	45.80	1,455	80.88	55.93
1,360	58.78	46.33	1,460	82.39	56.41
1,365	59.69	46.86	1,465	83.91	56.89
1,370	60.67	47.39	1,470	85.50	57.36
1,375	61.69	47.92	1,475	87.29	57.84
1,380	62.70	48.45	1,480	89.07	58.31
1,385	63.72	48.97	1,485	91.13	58.78
1,390	64.74	49.48	1,490	93.49	59.25
1,395	65.84	49.99	1,495	95.46	59.70
1,400	66.97	50.50	1,500	96.73	60.17
1,405	68.10	51.01	1,505	97.99	60.62
1,410	69.23	51.52	1,510	99.26	61.08
1,415	70.39	52.02			

1,515	61.54	1,580	67.35	1,645	72.95
1,520	62.00	1,585	67.79	1,650	73.37
1,525	62.45	1,590	68.23	1,655	73.80
1,530	62.91	1,595	68.66	1,660	74.22
1,535	63.36	1,600	69.09	1,665	74.64
1,540	63.81	1,605	69.53	1,670	75.07
1,545	64.26	1,610	69.96	1,675	75.49
1,550	64.71	1,615	70.39	1,680	75.92
1,555	65.15	1,620	70.82	1,685	76.34
1,560	65.59	1,625	71.25	1,690	76.77
1,565	66.03	1,630	71.67	1,695	77.20
1,570	66.47	1,635	72.09	1,700	77.63



Таблиця 2

## Константи автопротолізу розчинників

Розчинник	Іони ліонію	Іони ліату	$K$	$pK = -\lg K$
$HNO_3$	$H_2NO_3^+$	$NO_3^-$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
$H_2SO_4$	$H_3SO_4^+$	$HSO_4^-$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
$HCOOH$	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0
$H_2O$	$H_3O^+$	$OH^-$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,0
$CH_3COOH$	$CH_3COOH_2^+$	$CH_3COO^-$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	14,4
$CH_3OH$	$CH_3OH_2^+$	$CH_3O^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	16,7
$C_2H_5OH$	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	19,0
$NH_3$ (рід.)	$NH_4^+$	$NH_2^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0

Таблиця 3

Значення  $pK_a^T$  деяких кислот у різних розчинниках

Кислота	в воді	в метанолі	в етанолі	в н-бутанолі
Бензойна	5,79	10,44	9,41	-
Дихлороцтова	1,32	6,33	7,08	7,32
Нітробензойна	2,18	8,37	7,41	-
Пікринова	0,81	3,81-4,83	3,81	4,52
Саліцилова	3,03	8,71	7,89	-
Оцтова	4,72	9,67	10,41	10,41
Хлороводнева	-	1,01	2,04	-
Анілінію іон $C_6H_5NH_3^+$	4,61	6,08	5,67	3,78
Пиридінію іон $C_6H_5NH^+$	5,22	5,61	4,32	-

**Константи кислотності ( $pK_a^T$ ) і основності ( $pK_b^T$ )  
кислот і основ у воді**

Кислоти	$pK_a^T$	Основи	$pK_b^T$
Азотиста	3,21	Амоніак	4,76
Іодновата	0,77	Анілін	3,96
Селеніста	2,62; 8,32	Бензидін	9,03; 10,25
Роданистоводнева	0,85	Діметіламін	3,14
Фтористоводнева	3,19	Діметіланилін	9,62
Хлористая	1,97	Диетіламін	3,02
Ціанистоводнева	9,19	Метіламін	3,27
Бензойна	5,79	Мочевина	13,83
Молочна	3,86	8-оксіхінолін	8,91
Мурав'їна	3,75	Піридин	8,82
Оцтова	4,75	Хінолін	9,06
Хлороцтова	2,85	Етіламін	3,33
Сірчаниста	1,87; 7,27	Етіланілін	9,40
Сірководнева	7,00; 12,89	Тіосечовина	11,97
Вугільна	6,35; 10,30	Гідразин	6,03; 13,73
Винна	2,98; 4,34	Нікотин	6,15; 10,85
Щавлева	1,25; 4,23	Хінін	6,66; 9,48
Борна	9,24	Хінолін	9,06
Фосфорна	2,15; 7,21; 12,33	Гідроксиламін	8,03
Лимонна	3,10; 4,76; 6,40	Свинцю гідроксид	3,06; 7,82
Етілендіамін-тетраоцтова	1,99; 2,67; 6,16; 10,26	Барію гідроксид	0,64 (др.ступ.)
n-Валеріанова	4,86	Кальцію гідроксид	1,37 (др.ступ.)
ізо-Валеріанова	4,78	Берилію гідроксид	10,3(др.ступ.)

Таблиця 5

**Коефіцієнти активності при високих значеннях іонної сили**

$\mu$	$f_i$ при $z_i$					
	1	2	3	4	5	6
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,0130	0,0019
0,10	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,0006
0,20	0,80	0,41	0,14	0,028	0,0038	0,0003
0,30	0,81	0,42	0,14	0,032	0,0046	0,0004
0,40	0,82	0,45	0,17	0,042	0,0072	0,0008
0,50	0,84	0,50	0,21	0,062	0,0130	0,0020
0,60	0,87	0,56	0,27	0,098	0,0270	0,0054
0,70	0,89	0,63	0,36	0,160	0,0580	0,0160
0,80	0,92	0,72	0,48	0,270	0,1300	0,0540
0,90	0,96	0,83	0,66	0,480	0,3100	0,1900
1,00	0,99	0,96	0,91	0,850	0,7800	0,6900

Таблиця 6

**Середні коефіцієнти активності для різних значень іонної сили**

$\mu$	$f_i$ при $z_i$			
	1	2	3	4
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,0010	0,96	0,86	0,73	0,56
0,0020	0,95	0,81	0,64	0,45
0,0050	0,92	0,72	0,51	0,30
0,0100	0,89	0,63	0,39	0,18
0,0200	0,87	0,57	0,28	0,12

Таблиця 7

**Добуток розчинності малорозчинних сполук у воді  
при різних температурах**

Формула	t °C	ДР	Формула	t °C	ДР
Гідроксиди			Сульфіди		
Al(OH) <sub>3</sub>	25	1.9·10 <sup>-33</sup>	Ag <sub>2</sub> S	25	1.6·10 <sup>-49</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	18	1.6·10 <sup>-18</sup>	Ag <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	4.0·10 <sup>-29</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	17	5.4·10 <sup>-31</sup>	CdS	18	36·10 <sup>-29</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	18	3.8·10 <sup>-38</sup>	CuS	25	8.5·10 <sup>-45</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	18	4.8·10 <sup>-16</sup>	FeS	25	3.7·10 <sup>-19</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	25	5.0·10 <sup>-12</sup>	HgS	18	4.0·10 <sup>-53</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	18	4.0·10 <sup>-14</sup>	MnS	18	1.4·10 <sup>-15</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	25	1.6·10 <sup>-14</sup>	PbS	18	1.1·10 <sup>-29</sup>
Sb(OH) <sub>2</sub>		4.0·10 <sup>-12</sup>	SnS		1.0·10 <sup>-28</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>		2.2·10 <sup>-20</sup>	ZnS		1.0·10 <sup>-24</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	20	1.0·10 <sup>-17</sup>	Арсенати		
Cd(OH) <sub>2</sub>		5.7·10 <sup>-15</sup>	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		4.1·10 <sup>-36</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>		2.5·10 <sup>-16</sup>	Sr <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		1.3·10 <sup>-18</sup>
Галогеніди			Сульфати		
AgCl	25	1.6·10 <sup>-16</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	7.7·10 <sup>-5</sup>
AgBr	25	7.7·10 <sup>-13</sup>	BaSO <sub>4</sub>	25	1.1·10 <sup>-10</sup>
AgJ	25	1.5·10 <sup>-16</sup>	CaSO <sub>4</sub>	10	6.1·10 <sup>-5</sup>
AuCl		2.0·10 <sup>-13</sup>	PbSO <sub>4</sub>	25	2.2·10 <sup>-8</sup>
BiJ <sub>3</sub>		8.1·10 <sup>-19</sup>	Оксалати		
CaF <sub>2</sub>		4.0·10 <sup>-11</sup>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2.3·10 <sup>-9</sup>
PbCl <sub>2</sub>	25	2.4·10 <sup>-4</sup>	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		1.5·10 <sup>-8</sup>
PbBr <sub>2</sub>	25	1.1·10 <sup>-6</sup>	Фосфати		
PbJ <sub>2</sub>	25	8.7·10 <sup>-9</sup>	AlPO <sub>4</sub>		5.8·10 <sup>-19</sup>
HgCl <sub>2</sub>		6.0·10 <sup>-14</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		2.0·10 <sup>-29</sup>
HgBr <sub>2</sub>		5.0·10 <sup>-18</sup>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		1.3·10 <sup>-20</sup>
HgJ <sub>2</sub>		1.5·10 <sup>-24</sup>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		1.0·10 <sup>-13</sup>
Карбонати			MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>		8.1·10 <sup>-19</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	6.2·10 <sup>-</sup>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		1.0·10 <sup>-13</sup>
Ba	25	8.1·10 <sup>-</sup>	хромати		
Ca	20	3.8·10 <sup>-</sup>	Pb		1.8·10 <sup>-14</sup>
Cu	25	2.5·10 <sup>-</sup>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		4.0·10 <sup>-12</sup>
Pb	25	7.5·10 <sup>-</sup>	Ціаніди, тіоціанати		
Sr	25	1.6·10 <sup>-</sup>	AgCN		7.0·10 <sup>-15</sup>
			AgCNS		1.1·10 <sup>-12</sup>

Таблиця 8

**Стандартні окиснювально-відновні потенціали ( $E^0$ ) по відношенню до потенціалу стандартного водневого електрода при 298°К**

Рівновага	$E^0, B$	Рівновага	$E^0, B$
1	2	3	4
$K^+ + e \leftrightarrow K^0$	-2,92	$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow AsO_2^- + 2H_2O$	+0,54
$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg^0$	-2,37	$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	+0,68
$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al^0$	-1,70	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn^0$	-1,18	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag^0$	+0,80
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93	$NO_3^- + 4H^+ + 2e \leftrightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn^0$	-0,76	$Br_2 + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	+1,07
$2CO_2 \uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2C_2O_4$	-0,49	$JO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrow J^- + 3H_2O$	+1,09
$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe^0$	-0,44	$2JO_3^- + 12H^+ + 6e \leftrightarrow J_2 + 6H_2O$	+1,19
$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn^0$	-0,14	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,23
$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \leftrightarrow CrO_2^- + 4OH^-$	-0,13	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13	$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	+1,36
$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb^0$	-0,13	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$Fe^{3+} + 3e \leftrightarrow Fe^0$	-0,04	$ClO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrow Cl^- + 3H_2O$	+1,47
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,00	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
$S_4O_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,09	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow MnO_2 + 4H_2O$	+1,69
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu^0$	+0,15	$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,76
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 3e \leftrightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	+0,22	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,77
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu^0$	+0,34	$BiO_3^- + 6H^+ + 2e \leftrightarrow Bi^{3+} + 3H_2O$	+1,80
$2ClO^- + 2H_2O + 2e \leftrightarrow Cl_2 + 4OH^-$	+0,40	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,00
$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$	+0,40	$O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_2 + 2H_2O$	+2,07
$J_2 + 2e \leftrightarrow 2J^-$	+0,54	$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F^-$	+2,87

Таблиця 9

**Логарифми констант стійкості деяких комплексів іонів  
у водних розчинах при 25<sup>0</sup>С**

Комплексний іон	Логарифми констант стійкості (lgK <sub>ст.</sub> )
1	2
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	7.23
[Ag(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2.83
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	13.46
[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	15.22
[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	21.00
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	38.97
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	6.56
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	17.11
1	2
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	12.03
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30.30
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	7.47

Таблиця 10

**Коефіцієнти розподілення (t<sub>p</sub>) за Ст'юдентом (f= n-1) при  
ймовірності події (p) 90, 95 і 99 відсотків**

P	t <sub>p</sub> при f										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,90	1,86	1,83	1,81	1,80
95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23	2,20
99	63,7	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,11

Навчальне видання

# **Теоретичні основи аналітичної хімії**

## **Розрахунки хімічних рівноваг**

*НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК*  
для студентів II курсу  
факультету хімії та фармації  
спеціальності 102 «Хімія»  
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

Видання 2-ге, доповнене

**Чеботарьов** Олександр Миколайович,  
**Топоров** Сергій Васильович,  
**Гузенко** Олена Михайлівна,  
**Рахлицька** Олена Михайлівна

*Видано в авторській редакції*

Підп. до друку 23.09.2019. Формат 60x84/16  
Ум.-друк. арк. 6,51. Тираж 50 пр.  
Зам. № 1966.

Видавець і виготовлювач  
**Одеський національний університет**  
**імені І. І. Мечникова**

65082, Україна, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
Тел.: (048) 723 28 39, E-mail:druk@onu.edu.ua