

1. СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ. ОДИНИЦІ ВИМІРЮВАНЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

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

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

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

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

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

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

де $m(\text{A})$ — маса порції речовини А;

$M(\text{A})$ — молярна маса речовини А.

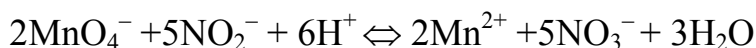
$$n(\text{A}) = \frac{V(\text{A})}{V_m},$$

де $V(\text{A})$ — об'єм газу А,

V_m — молярний об'єм газу (за нормальних умов 22,4 л/моль).

Розрахунки, пов'язані з хімічними перетвореннями, оснований на стехіометрії хімічних реакцій. Кількості речовини реагентів, які вступили в реакцію або утворились в результаті реакції, пов'язані між собою простими співвідношеннями, які включають стехіометричні коефіцієнти з рівняння реакції. Для всіх реагентів, що беруть участь у реакції, **одинаковим буде відношення кількості речовини реагенту до стехіометричного**

коефіцієнту, що стоїть перед реагентом у рівнянні реакції: Так, для учасників реакції



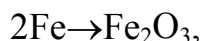
одинаковими будуть відношення:

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{NO}_2^-)}{5} = \frac{n(\text{H}^+)}{6} = \frac{n(\text{Mn}^{2+})}{2} = \frac{n(\text{NO}_3^-)}{5} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{3}.$$

Це стехіометричне відношення дозволяє обчислити кількість речовини одного з учасників реакції, якщо відома кількість речовини іншого учасника, наприклад:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2/5 \cdot n(\text{NO}_2^-), \quad \text{або} \quad n(\text{NO}_2^-) = 5/2 \cdot n(\text{Mn}^{2+}).$$

Відношення стехіометричних коефіцієнтів вихідного реагенту та продукту можна визначити, не складаючи повне рівняння реакції, а користуючись лиш схемою перетворення. Так, перетворення заліза в оксид заліза(III) можна відобразити схемою:



де коефіцієнт 2 вирівнює кількість атомів заліза в лівій і правій частині. Звідси стехіометричне відношення:

$$n(\text{Fe})/2 = n(\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Результати хімічного аналізу, як правило, виражають відносними величинами. Найбільш поширеними з них є масова частка та молярна концентрація.

Масова частка $x(\text{A})$ компоненту А —це відношення маси компоненту А до загальної маси m речовини, що містить цей компонент:

$$x(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m}, \quad (1.1)$$

або

$$x(\text{A})\% = 100\% \cdot \frac{m(\text{A})}{m}. \quad (1.2)$$

Молярна концентрація $c(\text{A})$ компоненту А —це відношення кількості речовини компоненту А до об'єму V розчину, що містить цей компонент:

$$c(\text{A}) = \frac{n(\text{A})}{V}. \quad (1.3)$$

В тих же одиницях, що й концентрація, вимірюється розчинність осаду: вона дорівнює кількості речовини осаду, що розчинився в 1 л розчину.

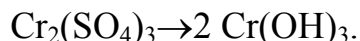
Приклади розв'язування задач

Приклад 1.1.

Із сульфату хрому (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ одержано гідроксид хрому (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Як відносяться кількості речовини сульфату і гідроксиду хрому?

Розв'язок.

Сульфат хрому (III) перетворюється у гідроксид хрому (III) за схемою:



Звідси видно, що кількість речовини гідроксиду хрому в 2 рази більша кількості речовини сульфату хрому:

$$n(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 2 \cdot n(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3).$$

Приклад 1.2.

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

Розв'язок.

Мідь було добуто за схемою:



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

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

Обчислимо кількість речовини азуриту :

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

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

Маса міді дорівнює:

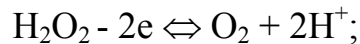
$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 38,4 \text{ г}.$$

Приклад 1.3.

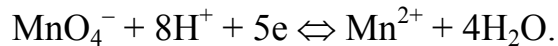
Скласти рівняння реакції окислення пероксиду водню H_2O_2 перманганатом калію KMnO_4 у кислому середовищі. Як відносяться між собою кількості речовини реагентів, що вступили до реакції?

Розв'язок.

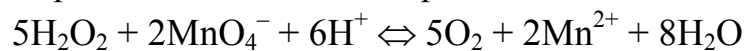
Рівняння напівреакції окислення пероксиду водню H_2O_2 :



Рівняння напівреакції відновлення перманганату в кислому середовищі:



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



Звідси

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

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

Приклад 1.4.

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

Розв'язок.

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

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

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

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

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

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

Звідси масова частка H_2SO_4 дорівнює:

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

Приклад 1.5.

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

Розв'язок.

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

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

Маса NaOH, що знаходиться в цьому розчині:

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

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

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

Приклад 1.6.

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

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

Розв'язок.

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

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

з іншого боку,

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

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, маємо:

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

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

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

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

звідки:

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

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

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

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

$$m = 100 \% \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / x(\text{Na}_2\text{CO}_3) \%,$$
$$m = 100 \% \cdot 1,06 \text{ г} / 10,21 \% = 10,4 \text{ г}.$$

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

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

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

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

Звідси

$$V_{\text{вихідн.}} = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V / c_{\text{вихідн.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$
$$V_{\text{вихідн.}} = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 200 \text{ мл} / 1 \text{ моль/л} = 10 \text{ мл}.$$

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

Задачі та вправи для самостійної роботи

1.1. Скласти рівняння реакції між реагентами А і В (див. в таблиці). Чому дорівнює відношення кількостей речовини реагентів А і В, що можуть провзаємодіяти між собою?

№ варіанту	Реагент А	Реагент В
1	P	O ₂
2	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄

3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	NaOH
4	Al	HCl
5	MnO_2	HCl
6	Cu	HNO_3 , конц.
7	Cl_2	KOH
8	$\text{Al}(\text{OH})_3$	NaOH
9	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	NH_3
10	Na_2CO_3	HCl
11	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	KMnO_4
12	FeSO_4	KMnO_4
13	H_2S	O_2
14	KJ	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
15	J_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1.2. Из речовини А масою m добуто речовину В (див. в таблиці). Обчислити відношення кількостей речовини вихідного реагенту А і продукту В та масу продукту В.

№ варіанту	Речовина А, маса	Речовина В
1	Fe_3O_4 , 464 г	Fe
2	Ag_2S , 6,2 г	Ag
3	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 620 г	P
4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 31 г	CaO
5	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10,1 г	HBO_2
6	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 600 г	Al
7	Cu_2O , 28,8 г	Cu
8	Cu_5FeS_4 , 5,04 г	CuO
9	KClO_3 , 24,5 г	O_2
10	FeS_2 , 12 г	Fe_2O_3
11	AgNO_3 , 34 г	Ag_2O
12	Na_2CO_3 , 21,2 г	NaCl
13	CaCl_2 , 22,2 г	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
14	NaOH , 8 г	Na_3PO_4
15	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 62 г	NH_4MgPO_4

1.3. В таблиці наведено формули речовин, що містяться в розчині, їх молярні концентрації та густина розчинів. Обчислити масову частку розчиненої речовини.

№ варіанту	Речовина	Молярна концентрація, моль/л	Густина розчину, г/см ³
1	H ₂ SO ₄	10	1,290
2	NH ₃	15	0,898
3	HCl	6	1,098
4	HNO ₃	6	1,190
5	CH ₃ COOH	6	1,043
6	H ₃ PO ₄	0,6	1,031
7	HClO ₄	2	1,115
8	KOH	3	1,140
9	NaOH	0,6	1,025
10	Na ₂ CO ₃	1,5	1,145
11	NaCl	3	1,120
12	NH ₄ Cl	3,5	1,050
13	C ₂ H ₅ OH	11	0,900
14	KCl	2	1,090
15	CaCl ₂	1,4	1,120

1.4. В таблиці наведено формули речовин, їх масові частки в розчині та густина розчину. Обчислити молярну концентрацію речовини в розчині.

№ варіанту	Речовина	Масова частка, %	Густина розчину, г/см ³
1	H ₃ PO ₄	40	1,254
2	H ₃ PO ₄	18	1,100
3	Na ₂ SO ₄	12,43	1,120
4	NaOH	20	1,220
5	NaNO ₃	40	1,320
6	H ₂ SO ₄	9,3	1,050
7	Na ₂ CO ₃	15	1,160
8	KCl	8	1,050
9	H ₂ SO ₄	39,2	1,300

10	HNO_3	65	1,400
11	NH_3	8	0,970
12	KOH	10	1,080
13	Na_2HPO_4	10	1,090
14	HCl	37,2	1,190
15	NaOH	5	1,060

1.5. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією NaOH 6 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) насичений розчин гідроксиду натрію, густина якого $1,53 \text{ г/см}^3$;
- б) розчин з масовою часткою NaOH 40,0%;
- в) розчин з молярною концентрацією NaOH 10 моль/л?

(а)155,31 мл; б)209,79 мл; в)300,00 мл).

1.6. Як приготувати розчин об'ємом 250 мл з молярною концентрацією KMnO_4 0,02 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) сухий перманганат калію KMnO_4 ;
- б) розчин з масовою часткою KMnO_4 5 % (густина розчину вважати рівною 1 г/см^3);
- в) розчин з молярною концентрацією KMnO_4 0,5 моль/л ?

(а)0,7902 г; б)15,80 мл; в)10,00 мл).

1.7. Як приготувати розчин об'ємом 100 мл з молярною концентрацією сірчаної кислоти 3 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована сірчана кислота густиною $1,83 \text{ г/см}^3$;
- б) розчин з масовою часткою H_2SO_4 60,17%;
- в) розчин з молярною концентрацією H_2SO_4 18 моль/л?

(а)17,16 мл; б)32,57 мл; в)16,67 мл).

1.8. Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією азотної кислоти 2,5 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована азотна кислота густиною $1,37 \text{ г/см}^3$;
- б) розчин з масовою часткою HNO_3 30%;
- в) розчин з молярною концентрацією HNO_3 12 моль/л?

(а)37,90 мл; б)88,98 мл; в)41,67 мл).

1.9. Як приготувати розчин об'ємом 250 мл з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована хлороводнева кислота густиною 1,17 г/см³;
- б) розчин з масовою часткою HCl 9,5%;
- в) розчин з молярною концентрацією HCl 1,2 моль/л?

(а) 1,14 мл; б) 4,60 мл; в) 10,42 мл).

1.10. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією ортофосфорної кислоти 0,5 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована ортофосфорна кислота густиною 1,72 г/см³;
- б) розчин з масовою часткою H₃PO₄ 25,57%;
- в) розчин з молярною концентрацією H₃PO₄ 12 моль/л?

(а) 16,18 мл; б) 83,32 мл; в) 20,83 мл).

1.11. Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією хлорної кислоти 0,1 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована хлорна кислота густиною 1,21 г/см³;
- б) розчин з масовою часткою HClO₄ 20,26%;
- в) розчин з молярною концентрацією HClO₄ 1,2 моль/л?

(а) 5,45 мл; б) 5,58 мл; в) 16,67 мл).

1.12. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією оцтової кислоти 1,5 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрована оцтова кислота густиною 1,05 г/см³;
- б) розчин з масовою часткою CH₃COOH 70%;
- в) розчин з молярною концентрацією CH₃COOH 6 моль/л?

(а) 42,90 мл; б) 60,20 мл; в) 125,00 мл).

1.13. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією аміаку 1 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрований розчин аміаку густиною 0,91 г/см³;
- б) розчин з масовою часткою NH₃ 25%;
- в) розчин з молярною концентрацією NH₃ 15 моль/л?

(а) 38,87 мл; б) 37,53 мл; в) 33,34 мл).

1.14. Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією тіосульфату натрію Na₂S₂O₃ 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) кристалогідрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
б) розчин з масовою часткою $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 % (густина розчину вважати рівною 1 г/см^3);
в) розчин з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 моль/л?
(а)2,4818 г; б)31,62 мл; в)10,00 мл).

1.15. Як приготувати розчин об'ємом 100 мл з молярною концентрацією сульфату міді CuSO_4 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) безводний сульфат міді CuSO_4 ;
б) кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
в) розчин з масовою часткою CuSO_4 5 % (густина розчину вважати рівною 1 г/см^3);
г) розчин з молярною концентрацією CuSO_4 2 моль/л?
(а)0,7980 г; б)1,2484 г; в)15,96 мл).

1.16. Як приготувати розчин об'ємом 1 л з молярною концентрацією хлориду барію 0,02 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) безводний хлорид барію BaCl_2 ;
б) кристалогідрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
в) розчин з масовою часткою BaCl_2 10% (густина розчину $1,09 \text{ г/см}^3$);
г) розчин з молярною концентрацією BaCl_2 1 моль/л?
(а)4,1648 г; б)4,8854 г; в)38,1 мл; г)20,00 мл).

1.17. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією пероксиду водню 0,5 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) концентрований розчин пероксиду водню густиною $1,242 \text{ г/см}^3$;
б) розчин з масовою часткою H_2O_2 30 %;
в) розчин з молярною концентрацією H_2O_2 15 моль/л?
(а)11,4 мл; б)25,5 мл; в)16,7 мл).

1.18. Як приготувати розчин об'ємом 100 мл з молярною концентрацією тетраборату натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,01 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) кристалогідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
б) розчин з масовою часткою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1% (густина розчину вважати рівною 1 г/см^3);
в) розчин з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1 моль/л?
(а)0,3814 г; б)20,12 мл; в)1,00 мл)

1.19. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл з молярною концентрацією сульфату нікелю 0,01 моль/л, якщо в лабораторії є:

а) кристалогідрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

б) розчин з масовою часткою NiSO_4 2% (густина розчину вважати рівною 1 г/см³);

в) розчин з молярною концентрацією NiSO_4 0,45 моль/л?

(а)1,4044 г; б)38,69 мл; в)11,11 мл).

1.20. В 500 мл розчину міститься 14,7 г діхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Розрахувати молярні концентрації $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та K^+ в розчині.

(0,1 моль/л і 0,2 моль/л).

1.21. Наважку кристалогідрату $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ масою 4,22 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 250 мл. Розрахувати молярні концентрації K^+ та $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в одержаному розчині.

(0,16 моль/л і 0,4 моль/л).

1.22. Наважку бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 76,4 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 500 мл. Розрахувати молярні концентрації Na^+ і $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ в одержаному розчині.

(0,8 моль/л і 0,4 моль/л).

1.23. Наважку кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 12,2 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 200 мл. Розрахувати молярні концентрації Ba^{2+} і Cl^- в одержаному розчині.

(0,25 моль/л і 0,5 моль/л).

1.24. Наважку алюмокалієвих галунів $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ масою 47,4 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 1,0 л. Розрахувати молярні концентрації $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ і SO_4^{2-} в розчині.

(0,1 моль/л і 0,2 моль/л).

1.25. В 1,0 л розчину міститься 24,10 г залізоамонійних галунів $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Розрахувати молярні концентрації $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ і SO_4^{2-} в розчині.

(0,05 моль/л і 0,1 моль/л).

1.26. В 500 мл розчину міститься 9,8 г солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Розрахувати молярні концентрації NH_4^+ , Fe^{2+} , SO_4^{2-} в розчині.

(0,1 моль/л; 0,05 моль/л; 0,1 моль/л).

1.27. Змішано рівні об'єми розчинів з молярними концентраціями KCl 0,5 моль/л та KNO_3 0,2 моль/л. Розрахувати молярні концентрації обох речовин в розчині, одержаному після змішування.

(0,25 моль/л і 0,1 моль/л).

1.28. Змішано рівні об'єми розчинів з молярними концентраціями ZnSO_4 0,9 моль/л, MgCl_2 0,45 моль/л та KNO_3 0,3 моль/л. Розрахувати молярні концентрації кожної речовини в розчині, одержаному після змішування.

(0,3 моль/л; 0,15 моль/л; 0,1 моль/л).

1.29. Змішано 300 мл і 1,200 л розчинів з молярними концентраціями KCl 2 моль/л і 0,5 моль/л. Розрахувати молярну концентрацію KCl в одержаному розчині.

(0,8 моль/л).

1.30. Змішано 500 мл розчину з молярною концентрацією NaCl 0,1 моль/л і 250 мл розчину з молярною концентрацією NaNO_3 0,4 моль/л. Розрахувати молярні концентрації солей в одержаному розчині.

(0,2 моль/л).

1.31. В мірну колбу місткістю 1000 мл внесено 10 мл розчину з масовою часткою NaOH 20% і густиною $1,22 \text{ г/см}^3$ та 200 мл розчину з молярною концентрацією NaCl 0,5 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати молярні концентрації NaOH і NaCl в розчині.

(0,061 моль/л і 0,1 моль/л).

1.32. В мірну колбу місткістю 250 мл внесено 5 мл розчину з масовою часткою HNO_3 65% і густиною $1,4 \text{ г/см}^3$ та 50 мл розчину з молярною концентрацією NaNO_3 5 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати молярні концентрації HNO_3 і NaNO_3 в розчині.

(0,29 моль/л і 1 моль/л).

1.33. В мірну колбу місткістю 500 мл внесено 50 мл розчину з масовою часткою KOH 10% і густиною $1,08 \text{ г/см}^3$ та 200 мл розчину з молярною концентрацією KNO_3 3 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати молярні концентрації KOH і KNO_3 в розчині.

(0,19 моль/л і 1,2 моль/л).

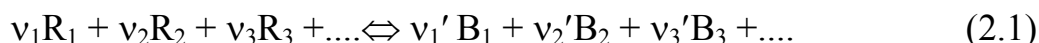
1.34. В мірну колбу місткістю 200 мл внесено 20 мл розчину з масовою часткою HCl 37,2% і густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ та 50 мл розчину з молярною концентрацією NaCl 0,2 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати молярні концентрації HCl і NaCl в розчині.

(1,2 моль/л і 0,05 моль/л).

2. МЕТОДИ ТЕОРЕТИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ХІМІЧНИХ СИСТЕМ

2.1 Хімічна рівновага і закон діючих мас

Більшість хімічних реакцій є оборотними: продукти, що утворилися за прямою реакцією, взаємодіють між собою з утворенням вихідних реагентів:



Тут символом R позначено вихідні реагенти, символом B — продукти, v і v' — стехіометричні коефіцієнти.

В результаті протікання такої реакції в системі встановлюється **хімічна рівновага** — це такий стан системи, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

Концентрація хімічної частинки, що досягається в рівноважній системі, називається **рівноважною концентрацією** цієї частинки і позначається хімічним символом частинки, оточеним квадратними дужками, наприклад: $[Cl^-]$ — рівноважна концентрація іону хлориду, $[H_3PO_4]$ — рівноважна концентрація молекул фосфорної кислоти і т.п. З рівноважною концентрацією пов'язана **активність** хімічної частинки:

$$a_R = f_R \cdot [R],$$

де коефіцієнт пропорціональності f_R називається коефіцієнтом активності частинки R.

Швидкість прямої реакції пропорціональна активностям вихідних реагентів в степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам :

$$v_{(\rightarrow)} = k_1 \cdot a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2} \cdot \dots,$$

а швидкість зворотної реакції пропорціональна активностям продуктів реакції у відповідних степенях:

$$v_{(\leftarrow)} = k_2 \cdot a_{B_1}^{v_1'} \cdot a_{B_2}^{v_2'} \cdot \dots$$

В стані хімічної рівноваги $v_{(\rightarrow)} = v_{(\leftarrow)}$, тоді

$$k_1 \cdot a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2} \cdot \dots = k_2 \cdot a_{B_1}^{v_1'} \cdot a_{B_2}^{v_2'} \cdot \dots$$

Звідси

$$k_1 / k_2 = \frac{a_{B_1}^{v_1'} \cdot a_{B_2}^{v_2'} \cdot \dots}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2} \cdot \dots}$$

або, при $k_1/k_2 = K$

$$K = \frac{a_{B_1}^{v_1} \cdot a_{B_2}^{v_2} \cdot \dots}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2} \cdot \dots} \quad (2.2)$$

Це рівняння *закону діючих мас (ЗДМ)*, а K — *константа ЗДМ* або *константа рівноваги*.

Закон діючих мас було сформульовано в 1864 - 1867 роках норвезькими вченими К.Гульдбергом і П.Вааге.

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

$$K = \frac{[B_1]^{v_1} \cdot [B_2]^{v_2} \cdot \dots}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots}$$

Концентраційний вираз ЗДМ застосовують і для більш концентрованих розчинів, у яких коефіцієнти активності відрізняються від одиниці, і активності хімічних частинок не дорівнюють їх рівноважним концентраціям. Але тоді константа ЗДМ є концентраційною і залежить від концентрації і зарядів всіх іонів розчину. Концентраційна константа позначається символом K^c :

$$K^c = \frac{[B_1]^{v_1} \cdot [B_2]^{v_2} \cdot \dots}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots} \quad (2.3)$$

Вважаючи, що для вихідних речовин стехіометричні коефіцієнти є від'ємними величинами ($v_i < 0$), а для продуктів реакції стехіометричні коефіцієнти позитивні ($v_i > 0$), можна записати рівняння реакції в загальному вигляді:

$$0 \Leftrightarrow \sum_i v_i \cdot R_i \quad (2.4)$$

Тоді рівняння ЗДМ має вигляд:

$$K = \prod_i a_i^{v_i}, \quad (2.5)$$

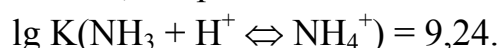
або для концентраційної константи:

$$K^c = \prod_i [R_i]^{v_i} \quad (2.6)$$

2.1.1. Типи хімічних рівноваг у розчинах. Позначення констант ЗДМ

До хімічних рівноваг у розчинах відносяться *реакції сполучення частинок* та *гетерогенні процеси*, де розчин є однією з фаз. Основні типи реакцій *сполучення частинок у розчині* — це кислотно-основні рівноваги (реакції передачі протону H^+), окислювально-відновні рівноваги (реакції передачі електрону e^-) та рівноваги комплексоутворення (координація лігандів навколо центрального атома за рахунок донорно-акцепторних взаємодій). До *гетерогенних рівноваг* відносяться рівноваги тверда фаза-розчин (реакції розчинення осадів), газ-розчин (реакції розчинення газів) та рівноваги розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються.

Найбільш простий спосіб позначити, до якої реакції відноситься константа ЗДМ, — навести рівняння реакції в дужках після символу константи чи логарифму константи, наприклад:



Для скорочення записів користуються спеціальними позначеннями констант. Нижче в таблиці наведено символи, які рекомендовано Міжнародним союзом з чистої та прикладної хімії (IUPAC) для позначення констант ЗДМ окремих типів хімічних реакцій.

Реакції сполучення частинок у розчині		
Кислотно-основні рівноваги		
Назва та позначення константи	Рівняння реакції	Примітки і пояснення
Загальна константа протонування основи A^{z-} , β_{H^i}	$A^{z-} + iH^+ \Leftrightarrow H_iA^{i-z}$	Нижній індекс H свідчить, що константа відноситься до реакції приєднання протонів H^+ ; індекс i в позначенні константи дорівнює кількості приєднаних протонів. Наприклад, для реакції $PO_4^{3-} + 2H^+ \Leftrightarrow H_2PO_4^-$ константа позначається β_{H_2} .
Ступінчаста константа протонування основи A^{z-} ,	$H_{i-1}A^{i-z-1} + H^+ \Leftrightarrow H_iA^{i-z}$	Нижній індекс H свідчить, що константа відноситься до реакції приєднання протону H^+ ; індекс i в позначенні константи дорівнює

K_{H_i}		номери протону, який приєднується. Наприклад, для реакції $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ константа позначається K_{H_2} .
Константа дисоціації кислоти, K_{a_i}	$\text{H}_{N-i+1}\text{A}^{1-i} \Leftrightarrow \text{H}_{N-i}\text{A}^{-i} + \text{H}^+$	Дисоціацію кислоти розглядають як процеси <u>ступінчастого</u> відщеплення протонів. Нижній індекс a походить від терміну <i>acidum</i> (кислота); індекс i в позначенні константи дорівнює номеру ступеню, за яким дисоціює кислота, тобто <u>номеру</u> протону, який відщеплюється. Наприклад, для реакції $\text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$ константа позначається K_{a_2} .
Іонний добуток води, K_w	$\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	Нижній індекс w походить від англійського терміну <i>water</i> (вода). Активність води включено до константи, тож рівняння ЗДМ має вигляд: $K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$.
Комплексоутворення		
Загальна константа стійкості комплексу ML_n , β_n	$\text{M} + n\text{L} \Leftrightarrow \text{ML}_n$, (заряди частинок не наведено)	Нижній індекс n в позначенні константи дорівнює <u>кількості</u> приєднаних лігандів. Наприклад, для реакції $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ константа позначається β_4 .
Ступінчаста константа стійкості комплексу ML_n , K_n	$\text{ML}_{n-1} + \text{L} \Leftrightarrow \text{ML}_n$	Нижній індекс n в позначенні константи дорівнює <u>номеру</u> ліганду, який приєднується. Наприклад, для реакції $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ константа позначається K_4 .
Загальна	$m\text{M} + n\text{L} \Leftrightarrow \text{M}_m\text{L}_n$	В нижньому індексі при позначенні

<p>константа стійкості багатоядерного комплексу</p> $M_m L_n,$ β_{nm}		<p>ченні константи на першому місці вказано кількість лігандів (n), на другому — кількість центральних атомів (m) у комплексі.</p> <p>Наприклад, для реакції</p> $3Pb^{2+} + 4OH^- \Leftrightarrow Pb_3(OH)_4^{2+}$ <p>константа позначається β_{43}.</p>
<p>Окислювально-відновні реакції</p>		
<p>Константа напівреакції приєднання електронів (відновлення),</p> K	$Ox + ne \Leftrightarrow Red$	<p>В довідкових таблицях прийнято наводити константи саме для напівреакцій приєднання електронів. Величина, обернена цій константі, дорівнює константі ЗДМ зворотної напівреакції — напівреакції відщеплення електронів (окислення):</p> $\lg K(Red - ne \Leftrightarrow Ox) =$ $= - \lg K(Ox + ne \Leftrightarrow Red).$
<p><u>Гетерогенні рівноваги</u></p>		
<p>Тип гетерогенної системи</p>	<p>Назва та позначення константи</p>	<p>Примітки та приклади</p>
<p>Речовина в конденсованій фазі (рідкій або твердій) —розчин</p>	<p>Константа розчинності або добуток розчинності</p> K_s	<p>Нижній індекс <i>s</i> походить від англійського терміну <i>solubility</i> (розчинність). Термін “константа розчинності” відноситься до реакцій переходу молекулярної частинки із конденсованої фази до розчину:</p> $K(A \downarrow \Leftrightarrow A) = K_s.$ <p>Активність частинок у конденсованій фазі є постійною величиною і входить до K_s</p> <p>Тоді рівняння ЗДМ має вигляд:</p> $K_s = a_A,$ <p>і K_s дорівнює розчинності речовини А.</p> <p>Термін “добуток розчинності” відноситься до процесів розчинен-</p>

		<p>ня, що супроводжуються дисоціацією молекул:</p> $M_m A_n \downarrow \Leftrightarrow m M^{z+} + n A^{z-}$ <p>Тоді рівняння ЗДМ має вигляд:</p> $K_s = a_M^m \cdot a_A^n$
Газ —розчин	Константа розчинення газів (константа закону Генрі), K	<p>Для реакції розчинення газу</p> $A \uparrow \Leftrightarrow A$ <p>рівняння ЗДМ має вигляд:</p> $K = a_A/p_A$, де p_A —парціальний тиск газу A .
Водяний розчин речовини A —розчин речовини A у розчиннику, що не змішується з водою	Константа розподілу речовини між двома рідкими фазами, K_d	<p>Нижній індекс d походить від англійського терміну <i>distribution</i> (<i>розподіл</i>). В загальному вигляді реакцію розподілу речовини A відображає рівняння:</p> $A \Leftrightarrow A_{\text{орг.}}$, ліва частина якого відноситься до водяного розчину, права —до розчину в органічному розчиннику. Рівняння ЗДМ має вигляд: $K_d = a_{A,\text{орг.}}/a_A$.

2.1.2. Обчислення констант ЗДМ на основі довідкових даних

Для основних типів хімічних реакцій в довідниках наводять значення констант ЗДМ (або їх логарифми). Вони можуть бути використані для обчислення констант ЗДМ інших реакцій.

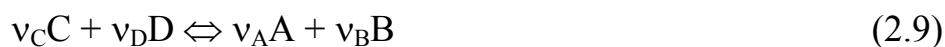
Зв'язок між константами ЗДМ окремих реакцій можна встановити, порівнюючи вирази ЗДМ для цих реакцій. Так, для прямої реакції



концентраційний вираз ЗДМ має вигляд:

$$K = \frac{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} \cdot [B]^{v_B}}. \quad (2.8)$$

Для зворотної реакції



$$K' = \frac{[A]^{v_A} \cdot [B]^{v_B}}{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}. \quad (2.10)$$

Порівняння правих частин рівнянь (2.8) і (2.10) свідчить про те, що *для прямої і зворотної реакцій константи ЗДМ є взаємно оберненими величинами:*

$$K' = K^{-1}, \quad \lg K' = - \lg K. \quad (2.11)$$

Реакція дисоціації кислоти НА є зворотною для реакції протонування основи А, тому константа дисоціації кислоти є величиною, оберненою константі протонування:

$$K_a = K_H^{-1}, \quad \lg K_a = - \lg K_H.$$

Загальні константи протонування чи стійкості комплексів пов'язані з відповідними ступінчастими константами. Так, реакціям ступінчастого протонування сульфїду



відповідають рівняння ЗДМ:

$$K_{H1} = \frac{[HS^-]}{[S^{2-}][H^+]}, \quad (2.14)$$

$$K_{H2} = \frac{[H_2S]}{[HS^-][H^+]}. \quad (2.15)$$

Загальній реакції протонування сульфїду



відповідає рівняння ЗДМ

$$\beta_{\text{H}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}. \quad (2.17)$$

Вираз у правій частині рівняння (2.17) можна одержати, перемноживши праві частини рівнянь (2.14) і (2.15). Тоді ліва частина рівняння (2.17) теж дорівнює добутку лівих частин рівнянь (2.14) і (2.15):

$$\beta_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_1} \cdot K_{\text{H}_2}.$$

Звідси

$$\lg \beta_{\text{H}_2} = \lg K_{\text{H}_1} + \lg K_{\text{H}_2}.$$

Саме рівняння загальної реакції (2.16) можна одержати, додавши по-членно рівняння ступінчастих реакцій (2.12) і (2.13). Таким чином, сумі рівнянь реакцій відповідає сума логарифмів їх констант.

Загальні і ступінчасті константи протонування чи стійкості комплексів пов'язані між собою співвідношеннями:

$$\lg \beta_{\text{H}_n} = \sum_{i=1}^n \lg K_{\text{H}_i}, \quad (2.18)$$

$$\lg \beta_n = \sum_{i=1}^n \lg K_i, \quad (2.19)$$

$$\lg K_n = \lg \beta_n - \lg \beta_{n-1}. \quad (2.20)$$

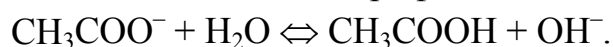
В загальному випадку для обчислення константи ЗДМ на основі табличних даних треба представити рівняння реакції як **лінійну комбінацію** рівнянь тих реакцій, для яких є значення $\lg K$. Лінійна комбінація рівнянь реакцій включає операції множення рівняння на число, почленне віднімання та додавання рівнянь. Ті ж самі операції, що виконуються над рівняннями реакцій, мають бути виконані й над логарифмами їх констант, тобто:

для лінійної комбінації рівнянь реакцій логарифм константи ЗДМ дорівнює такій же лінійній комбінації логарифмів констант цих реакцій.

Приклади розв'язування задач

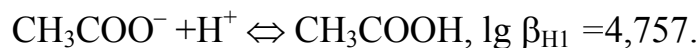
Приклад 2.1.

Користуючись довідковими даними про константи ЗДМ для основних типів хімічних рівноваг, обчислити логарифм константи для реакції



Розв'язок.

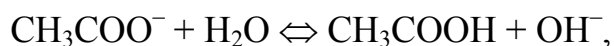
Це кислотно-основна рівновага. В довіднику знаходимо константу реакції за участю іону ацетату та іону H^+ :



Щоб виключити іони H^+ , до рівняння цієї реакції додамо рівняння дисоціації води:



Сумарне рівняння реакції:



тоді $\lg K = \lg \beta_{H1} + \lg K_w = 4,757 - 14,0 = -9,243$.

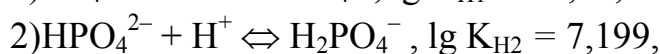
Приклад 2.2.

Обчислити логарифм константи для реакції

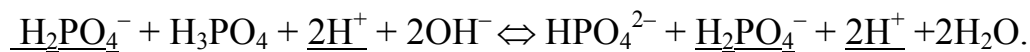
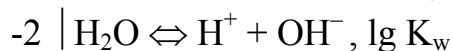
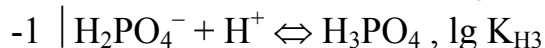
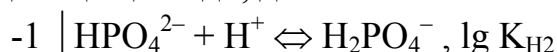


Розв'язок.

В довіднику для іону фосфату наведено константи, що відповідають реакціям:



Щоб одержати рівняння, в лівій частині якого — H_3PO_4 , а в правій — HPO_4^{2-} , треба рівняння (2) і (3) домножити на (-1) і додати; при цьому виключиться частинка $H_2PO_4^-$. Щоб виключити іони H^+ , додамо рівняння реакції дисоціації води, домноживши його на (-2):



Після скорочення однакових доданків (їх підкреслено) одержуємо задане рівняння реакції (див. умову); для нього

$$\lg K = (-1) \cdot \lg K_{H2} + (-1) \cdot \lg K_{H3} + (-2) \cdot \lg K_w = -7,199 - 2,148 + 2 \cdot 14,0 = 18,75.$$

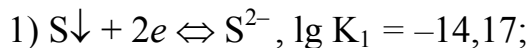
Приклад 2.3.

Обчислити логарифм константи для реакції:

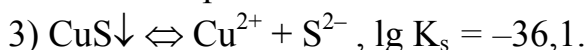


Розв'язок.

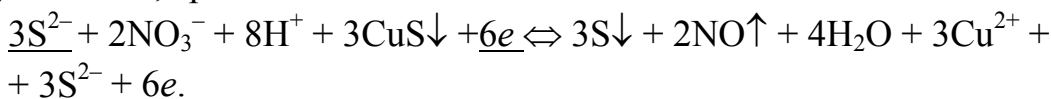
Це окислювально-відновна реакція: ступінь окислення сірки змінюється з (-2) до нуля, азоту — з (+5) до (+2). Знаходимо в довіднику константи ЗДМ для напівреакцій, в яких окисленими формами є S(0) і N(V), відновленими, відповідно, S(-II) і N(III):



За умовою задачі S^{2-} входить до складу осаду, який розчинюється у відповідності з рівнянням:



В сумарному рівнянні не повинно бути електронів та іонів S^{2-} (див. умову). Щоб виключити ці частинки, треба домножити перше рівняння на (-3), друге — на 2, третє — на 3 і додати їх:



Після скорочення однакових доданків (їх підкреслено) одержуємо задане рівняння реакції; для нього:

$$\lg K = (-3) \cdot \lg K_1 + 2 \cdot \lg K_2 + 3 \cdot \lg K_s = (-3) \cdot (-14,17) + 2 \cdot 48,5 + 3 \cdot (-36,1) = 31,21.$$

2.1.3. Застосування констант ЗДМ для прогнозування хімічних перетворень

Знаючи константу ЗДМ, можна передбачати можливість тих чи інших хімічних перетворень. Як видно із рівняння ЗДМ (2.3), при $K \gg 1$ (тобто $\lg K > 0$) рівновага реакції (2.1) зсунута вправо: рівноважні концентрації продуктів В перевищують рівноважні концентрації реагентів R. ***Чим більша константа ЗДМ, тим повніше реагенти R можуть провзаємодіяти між собою і перетворитися в продукти В. Коли $K \ll 1$ (тобто $\lg K < 0$), чисельник рівняння (2.3) менше знаменника — рівновага реакції (2.1) зсунута вліво, тобто реагенти R майже не взаємодіють між собою.***

Зокрема, добуток розчинності осаду дозволяє передбачити, чи утвориться осад у розчині з відомими концентраціями катіону та аніону. Для цього слід обчислити добуток початкових концентрацій, аналогічний виразу ЗДМ. Якщо одержане значення перевищує добуток розчинності — осад випаде.

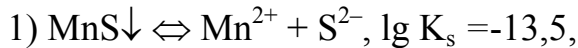
Приклади розв'язування задач

Приклад 2.4.

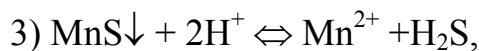
Чи можна розчинити сульфід марганцю(II) і сульфід міді(II) в хлороводневій кислоті з молярною концентрацією 1 моль/л?

Розв'язок.

Рівняння реакції розчинення сульфідів у хлороводневій кислоті можна одержати додаванням рівнянь:



тоді



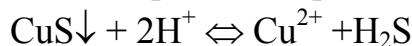
$$\lg K = \lg K_s + \lg \beta_{\text{H}_2} = -13,5 + 20,92 = 7,42.$$

При позитивному значенні $\lg K$ рівновага реакції (3) зміщена вправо, значить, сульфід марганцю(II) буде розчинятись у хлороводневій кислоті.

Для аналогічної реакції розчинення сульфиду міді(II)

$$\lg K = \lg K_s + \lg \beta_{\text{H}_2} = -36,1 + 20,92 = -15,08,$$

значить, рівновага реакції



зміщена вліво, і осад сульфиду міді(II) не буде помітно розчинятись у хлороводневій кислоті.

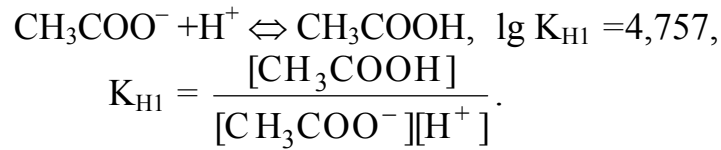
2.1.4. Границі областей переважання окремих продуктів реакцій

Ефективність хімічних перетворень можна оцінити за даними про рівноважний склад системи, що утворилась. Така оцінка важлива як при дослідженні аналітичних процесів, так і взагалі при дослідженні рівноважних хімічних систем, що мають місце в хімічній технології, біології, геології тощо. До рівняння ЗДМ входять рівноважні концентрації двох і більше учасників реакції.¹ Щоб розрахувати кілька невідомих рівноважних концентрацій, звичайно, замало одного рівняння. Тому для розрахунку рівноважного складу рівняння ЗДМ поєднують з **рівняннями матеріального балансу**, про які йде мова далі. Але деякі висновки про

¹ $\text{AgCl} \downarrow \Leftrightarrow \text{AgCl}$, $\lg K = \lg K_s + \lg \beta_1 = \lg K_{s1}$. $\text{AgCl} \downarrow + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{HCl}$, $\lg K = \lg K_s + \lg \beta_1 = \lg K_{s1}$. $\text{AgCl} \downarrow + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{Cl}_2$, $\lg K = \lg K_s + 2\lg \beta_1 = \lg K_{s2}$. $K_{s1} = [\text{AgCl}]$.

рівноважний склад системи можна зробити вже на основі тільки рівнянь ЗДМ.

Так, в кислотно-основних реакціях частинки перетворюються одна в одну, приєднуючи чи відщеплюючи іон H^+ , наприклад:



Відношення рівноважних концентрацій кислоти та продукту її дисоціації залежить від концентрації іону водню:

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_{H1} [H^+].$$

Якщо $[H^+] = (K_{H1})^{-1}$, тобто $pH = \lg K_{H1}$, рівноважна система містить однакові кількості кислоти та продукту її дисоціації:

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-].$$

При $pH < \lg K_{H1}$ переважає кислотна форма:

$$[CH_3COOH] > [CH_3COO^-].$$

При $pH > \lg K_{H1}$ переважає основна форма:

$$[CH_3COO^-] > [CH_3COOH].$$

Розчин багатоосновної кислоти загальної формули H_nA містить множину продуктів дисоціації, що різняться між собою вмістом протонів і взаємоперетворюються у відповідності з рівняннями реакцій:



де i набуває значень від 0 до n .

Областю переважання окремої протолітичної форми із множини H_iA^{i-n} називається та область pH , де рівноважна концентрація даної форми більша, ніж рівноважна концентрація будь-якої іншої форми із тієї ж множини продуктів.

Послідовність ступінчастих констант вважається нормальною, якщо зі збільшенням порядкового номеру i значення $\lg K_{Hi}$ зменшуються. Тоді кожна протолітична форма має область переважання. На **границі областей переважання** рівноважні концентрації форм, переважаючих в кожній області, дорівнюють одна одній:

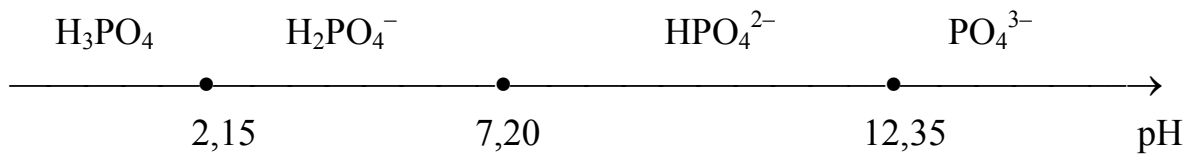
$$[H_{i-1}A^{i-1-n}] = [H_iA^{i-n}],$$

тоді

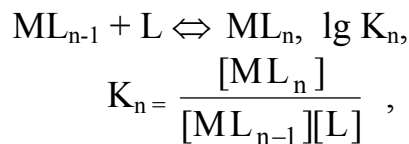
$$pH = \lg K_{Hi}. \quad (2.21)$$

Чим більше протонів містить форма, тим лівіше на шкалі pH знаходиться її область переважання. Як приклад, на шкалі pH відмічено області перева-

жання окремих продуктів дисоціації фосфорної кислоти ($\lg K_{H1} = 12,35$; $\lg K_{H2} = 7,20$; $\lg K_{H3} = 2,15$):



Одноядерні комплекси металу М з лігандом L утворюють множину, в якій відношення рівноважних концентрацій окремих комплексів залежить від рівноважної концентрації ліганду:



тоді

$$\frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}]} = K_n[\text{L}]. \quad (2.22)$$

Областю переважання окремого комплексу з множини ML_n є та область значень $\lg [\text{L}]$, де рівноважна концентрація даного комплексу більша, ніж рівноважна концентрація будь-якого іншого комплексу з тієї ж множини.

При нормальній послідовності ступінчастих констант стійкості кожен комплекс із множини ML_n має область переважання. На границі областей переважання, коли $[\text{ML}_n] = [\text{ML}_{n-1}]$, як видно із рівняння (2.22),

$$\lg[\text{L}] = -\lg K_n. \quad (2.23)$$

Серед реакцій комплексоутворення зустрічаються випадки з **аномальною послідовністю** ступінчастих констант стійкості, коли константа стійкості деякого комплексу ML_q виявляється **меншою за наступну**:

$$\lg K_q < \lg K_{q+1}. \quad (2.24)$$

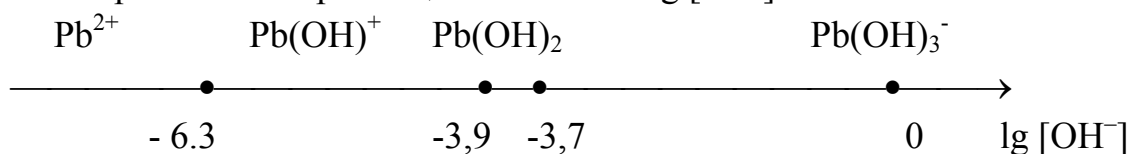
Комплекс ML_q з аномальною константою стійкості K_q не має області переважання. На осі значень $\lg[\text{L}]$ сусідніми будуть області переважання комплексів ML_{q-1} та ML_{q+1} . Границю між цими областями можна знайти із умов рівноваги реакції утворення одного комплексу із другого:



$$K_q K_{q+1} = \frac{[\text{ML}_{q+1}]}{[\text{ML}_{q-1}][\text{L}]^2}, \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{OH}1} &= 6,3; \\ \lg K_{\text{OH}2} &= 10,2 - 6,3 = 3,9; \\ \lg K_{\text{OH}3} &= 13,9 - 10,2 = 3,7. \end{aligned}$$

Константи знаходяться в нормальній послідовності: $K_{\text{OH}1} > K_{\text{OH}2} > K_{\text{OH}3}$; їх логарифми, взяті зі зворотним знаком, дорівнюють значенням $\lg [\text{OH}^-]$ на границях областей переважаючих окремих гідроксокомплексів — вищі комплекси переважають при вищих значеннях $\lg [\text{OH}^-]$:



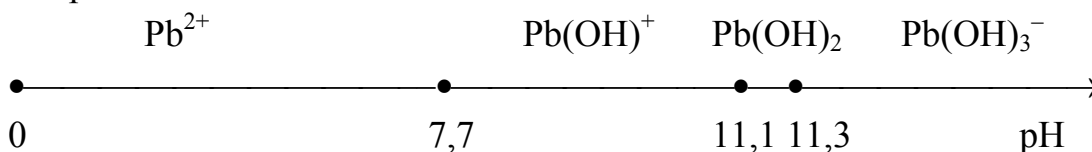
За формулою

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

обчислимо значення pH на границях областей переважаючих:

$$\begin{aligned} -\lg K_w - \lg K_{\text{OH}1} &= 14 - 6,3 = 7,7; \\ -\lg K_w - \lg K_{\text{OH}2} &= 14 - 3,9 = 11,1; \\ -\lg K_w - \lg K_{\text{OH}3} &= 14 - 3,7 = 11,3. \end{aligned}$$

Вищі комплекси переважають в більш лужному середовищі, тобто при вищих pH:



Приклад 2.7.

Цинк(II) утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ до 3 моль/л?

Розв'язок.

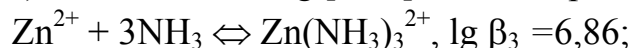
Знаходимо у довіднику константи стійкості комплексів цинку(II) з аміаком:

$$\lg \beta_1 = 2,21; \lg \beta_2 = 4,50; \lg \beta_3 = 6,86; \lg \beta_4 = 8,89.$$

Обчислимо логарифми ступінчастих констант стійкості:

$$\begin{aligned} \lg K_1 &= 2,21; \\ \lg K_2 &= 4,50 - 2,21 = 2,29; \\ \lg K_3 &= 6,86 - 4,50 = 2,36. \\ \lg K_4 &= 8,89 - 6,86 = 2,03. \end{aligned}$$

Дві перші константи є аномальними (див. нерівність (2.24)). Тому комплекси $ZnNH_3^{2+}$ і $Zn(NH_3)_2^{2+}$ не мають областей переважання. З областю переважання не зв'язаного в комплекси Zn^{2+} граничить область переважання комплексу $Zn(NH_3)_3^{2+}$. Обчислимо $\lg [NH_3]$ для цієї границі:



$$\beta_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^3}.$$

Якщо $[Zn(NH_3)_3^{2+}] = [Zn^{2+}]$, то

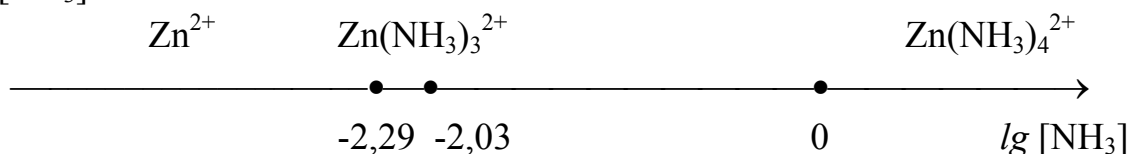
$$[NH_3]^{-3} = \beta_3,$$

$$-\lg [NH_3] = (\lg \beta_3)/3 = (\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3)/3 = 2,29.$$

Константи K_3 і K_4 знаходяться в нормальній послідовності; для границі між областями переважання $Zn(NH_3)_3^{2+}$ і $Zn(NH_3)_4^{2+}$

$$\lg [NH_3] = -\lg K_4 = -2,03.$$

Для наочності відмітимо одержані області переважання на числовій осі $\lg [NH_3]$:



Таким чином, при збільшенні рівноважної концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $10^{-2,29}$ моль/л в розчині переважають іони Zn^{2+} , від $10^{-2,29}$ моль/л до $10^{-2,03}$ моль/л — комплекс $Zn(NH_3)_3^{2+}$, від $10^{-2,03}$ моль/л до 3 моль/л — комплекс $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

Задачі та вправи для самостійної роботи

2.1. До якого типу відноситься кожна з реакцій, наведених в таблиці? Як позначаються константи ЗДМ цих реакцій? Записати рівняння ЗДМ для рівноваги кожної реакції.

№ варіанту	Рівняння реакції
1	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$
2	$CdNH_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+}$
3	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
4	$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$
5	$HgCl_4^{2-} \rightleftharpoons HgCl_3^- + Cl^-$
6	$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$

7	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$
8	$\text{Bi}^{3+} + 6\text{I}^- \Leftrightarrow \text{BiI}_6^{3-}$
9	$\text{BrO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \Leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
11	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
12	$\text{AgCl}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^-$
13	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$
14	$\text{PbBr}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$
15	$\text{Fe}(\text{CNS})_4^- + 2\text{CNS}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$
16	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$
17	$\text{Pb}(\text{OH})_3^- \Leftrightarrow \text{PbOH}^+ + 2\text{OH}^-$

2.2. В таблиці наведено константи ЗДМ реакцій за участю реагентів А і В. Записати рівняння реакцій, яким відповідають ці константи, та рівняння ЗДМ для рівноваг цих реакцій.

№ варіанту	Реагент А	Реагент В	Константа ЗДМ
1	CO_3^{2-}	H^+	β_{H_2}
2	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	CN^-	β_4^{-1}
3	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$	Cl^-	K_s
4	BiCl_4^-	Cl^-	K_5
5	Cu^{2+}	OH^-	$\beta_{\text{OH},3}$
6	S^{2-}	Fe^{3+}	K_s^{-1}
7	H_2Cit^-	H^+	$K_{a,2}$
8	Co^{2+}	NH_3	β_3
9	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	OH^-	K_s
10	HC_2O_4^-	H^+	K_{H_2}
11	Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	β_2
12	Cd^{2+}	PO_4^{3-}	K_s^{-1}
13	SbF_4^-	F^-	K_4^{-1}
14	PO_4^{3-}	H^+	β_{H_2}
15	NiNH_3^{2+}	NH_3	K_2

2.3. Записати рівняння ЗДМ для рівноваг реакцій, наведених у таблиці. Обчислити для них константи ЗДМ, користуючись довідковими даними про константи ЗДМ для основних типів хімічних реакцій.

№	Рівняння реакцій
1	$\text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Cit} + \text{OH}^-$
2	$\text{AgCl}\downarrow + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_4^{3-}$
3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS}\downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3$
4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3\uparrow$
6	$2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PbNO}_3^+ + \text{HSO}_4^-$
8	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}\downarrow + 2\text{NH}_3$
9	$\text{SrSO}_4\downarrow + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$
10	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{PbAc}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ac}^-$
11	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HDm} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiDm}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{Fe}_2\text{S}_3\downarrow + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{S}$
13	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$
14	$\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ac}^-$
15	$\text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons 3\text{AgCl}\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
16	$\text{BaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
17	$\text{CaSO}_4\downarrow + \text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Ca}^{2+}$
18	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$
19	$\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuCl}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
20	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
21	$2\text{Hg}^{2+} + \text{SnCl}_4^{2-} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + \text{SnCl}_6^{2-}$
22	$\text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS}\downarrow + 2\text{OH}^-$
23	$\text{BiI}_3\downarrow + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{BiI}_4^-$
24	$\text{Bi}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BiPO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
25	$\text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{PO}_4^{3-}$
26	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
27	$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ac}^-$
28	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$
29	$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$
30	$\text{AgBr}\downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$

2.4. До розчину, що містить речовину А, додано певний об'єм розчину речовини В. Формули, молярні концентрації речовин А і В в розчинах та об'єми розчинів наведено в таблиці. Чи випаде осад після змішування розчинів в кожному випадку?

№ варіанту	Розчин 1			Розчин 2		
	Речовина А	Об'єм розчину, мл	с(А), моль/л	Речовина В	Об'єм розчину, мл	с(В), моль/л
1	AgNO ₃	5	1·10 ⁻⁴	NaCl	10	1·10 ⁻³
2	Pb(NO ₃) ₂	10	5·10 ⁻³	KCl	15	2·10 ⁻⁴
3	Pb(NO ₃) ₂	12	5·10 ⁻⁵	Na ₂ S	8	1·10 ⁻¹⁰
4	Hg ₂ (NO ₃) ₂	5	2·10 ⁻⁴	KBr	15	5·10 ⁻⁴
5	Na ₂ SO ₄	3	3·10 ⁻⁵	Pb(NO ₃) ₂	14	1·10 ⁻⁴
6	KI	5	2·10 ⁻³	Pb(NO ₃) ₂	10	5·10 ⁻³
7	BaCl ₂	11	4·10 ⁻⁵	Na ₂ SO ₄	15	6·10 ⁻³
8	K ₂ CrO ₄	7	2·10 ⁻⁶	Ba(NO ₃) ₂	3	1·10 ⁻⁶
9	Sr(NO ₃) ₂	4	1·10 ⁻³	Na ₂ CO ₃	12	4·10 ⁻⁴
10	Ba(NO ₃) ₂	10	3·10 ⁻⁴	NaF	5	2·10 ⁻³
11	Ag(NO ₃) ₂	8	5·10 ⁻³	Na ₃ PO ₄	4	5·10 ⁻⁵
12	Cd(NO ₃) ₂	5	1·10 ⁻⁵	Na ₃ PO ₄	20	4·10 ⁻⁶
13	FeCl ₃	15	4·10 ⁻⁴	Na ₂ S	30	5·10 ⁻⁵
14	Sr(NO ₃) ₂	9	3·10 ⁻⁵	H ₂ SO ₄	17	2·10 ⁻³
15	Ba(NO ₃) ₂	14	2·10 ⁻⁵	Na ₃ PO ₄	16	5·10 ⁻⁵

2.5. До осаду А додано розчин реагенту В (див. табл.). Чи буде осад помітно розчинятися?

№ варіанту	Осад А↓	Розчин реагенту В	№ варіанту	Осад А↓	Розчин реагенту В
1	BaCO ₃	3 моль/л HCl	16	Fe ₂ S ₃	3 моль/л HNO ₃
2	Ag ₂ S	3 моль/л HNO ₃	17	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	3 моль/л HNO ₃
3	AgCl	3 моль/л NH ₃	18	Zn(CN) ₂	1 моль/л KCN
4	Hg ₂ Cl ₂	Br ₂	19	CdCO ₃	3 моль/л HCl
5	PbSO ₄	6 моль/л NaOH	20	Co(OH) ₂	3 моль/л NH ₃
6	BaSO ₄	3 моль/л HNO ₃	21	Ni ₃ (PO ₄) ₂	3 моль/л HCl

7	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	3 моль/л NH_3	22	Bi_2S_3	3 моль/л HNO_3 + 3 моль/л HCl
8	$\text{Al}(\text{OH})_3$	6 моль/л NaOH	23	CaSO_3	3 моль/л HNO_3
9	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1 моль/л H_2O_2 + 6 моль/л NaOH	24	PbS	6 моль/л NaOH
10	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	3 моль/л HCl	25	Ag_2SO_3	3 моль/л HCl
11	BiI_3	1 моль/л KI	26	$\text{Hg}(\text{CNS})_2$	1 моль/л KCNS
12	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	1 моль/л H_2O_2 + 6 моль/л NaOH	27	CoCO_3	NH_3 + NH_4Cl
13	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	NH_3 + NH_4Cl	28	HgI_2	3 моль/л HCl
14	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	3 моль/л HNO_3	29	FePO_4	1 моль/л NaF
15	PbSO_4	6 моль/л HAc	30	PbF_2	6 моль/л NaOH

2.6. Чи можна окислити речовину А речовиною В (див. табл.)? Яке середовище сприяє окисленню?

№ варіанту	Речовина А	Речовина В
1	KI	Na_3AsO_4
2	NaI	KMnO_4
3	KBr	KClO_3
4	NaNO_2	KMnO_4
5	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	I_2 + KI
6	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	H_2O_2
7	$\text{MnO}_2 \downarrow$	HNO_3 конц.
8	H_2O_2	$\text{SO}_2 \uparrow$
9	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	K_2CrO_4
10	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$	H_2O_2
11	FeSO_4	NaNO_2
12	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	KMnO_4
13	NaCl	KClO_3
14	$\text{Ag} \downarrow$	HNO_3 конц.
15	$\text{Cl}_2 \uparrow$	Na_3AsO_4

2.7. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині фосфорної кислоти переважала форма HPO_4^{2-} ?

2.8. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині фосфорної кислоти переважала форма H_2PO_4^- ?

2.9. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині фосфорної кислоти переважала форма H_3PO_4 ?

2.10. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині аміаку переважала форма NH_4^+ ?

2.11. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині сірководню переважала форма HS^- ?

2.12. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині мурашиної кислоти переважала форма HCOO^- ?

2.13. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині оцтової кислоти переважала форма CH_3COOH ?

2.14. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині щавлевої кислоти переважала форма HC_2O_4^- ?

2.15. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині щавлевої кислоти переважала форма $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$?

2.16. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині лимонної кислоти переважала форма H_2Cit^- ?

2.17. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині лимонної кислоти переважала форма HCit^{2-} ?

2.18. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині лимонної кислоти переважала форма H_3Cit ?

2.19. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині салицилової кислоти переважала форма HSal^- ?

2.20. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині салицилової кислоти переважала форма Sal^{2-} ?

2.21. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині фталевої кислоти переважала форма HFt^- ?

2.22. До яких значень треба довести рН, щоб у розчині фталевої кислоти переважала форма Ft^{2-} ?

2.23. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів алюмінію(III) .

2.24. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів кадмію(II).

2.25. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів кобальту(II).

2.26. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів хрому(III).

2.27. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів міді(II).

2.28. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів заліза(II).

2.29. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів заліза(III).

2.30. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів ртуті(II).

2.31. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів нікелю(II) .

2.32. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів цинку(II) .

2.33. Знайти значення рН на границях областей переважання окремих гідроксокомплексів вісмуту(III) .

2.34. Кадмій утворює з іонами броміду комплекси загальної формули $CdBr_i^{2-i}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації Br^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 1 моль/л ?

2.35. Кадмій утворює з іонами хлориду комплекси загальної формули $CdCl_i^{2-i}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації Cl^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 1 моль/л ?

2.36. Сурма утворює з іонами хлориду комплекси загальної формули $SbCl_i^{3-i}$, де i змінюється від 1 до 6 . Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації Cl^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 1 моль/л ?

2.37. Олово утворює з іонами хлориду комплекси загальної формули $SnCl_i^{2-i}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації Cl^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 1 моль/л ?

2.38. Алюміній утворює з іонами фториду комплекси загальної формули AlF_i^{3-i} , де i змінюється від 1 до 6 . Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації F^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.39. Хром утворює з іонами фториду комплекси загальної формули CrF_i^{3-i} , де i змінюється від 1 до 3 . Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації F^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л ?

2.40. Залізо утворює з іонами фториду комплекси загальної формули FeF_i^{3-i} , де i змінюється від 1 до 3 . Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації F^- від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л ?

2.41. Срібло утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^+$, де i змінюється від 1 до 2. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.42. Кадмій утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Cd}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 6. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.43. Кобальт утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Co}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 6. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.44. Мідь утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.45. Ртуть утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Hg}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 4. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.46. Нікель утворює з аміаком комплекси загальної формули $\text{Ni}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, де i змінюється від 1 до 6. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації аміаку від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.47. Мідь утворює з SO_3^{2-} -іоном комплекси загальної формули $\text{Cu}(\text{SO}_3)_i^{2-2i}$, де i змінюється від 1 до 3. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації SO_3^{2-} від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.48. Срібло утворює з $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іоном комплекси загальної формули $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_i^{1-2i}$, де i змінюється від 1 до 3. Які комплекси переважають у розчині при рівноважній концентрації $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0,1 моль/л?

2.2. Матеріальний баланс компонентів

2.2.1. Запис рівнянь матеріального балансу компонентів для рівноважних хімічних систем

Розглянемо можливості обчислення рівноважного складу розчину за даними про концентрації реагентів, взятих для хімічної реакції. Як уже було згадано в розд. 2.1.4, одних рівнянь ЗДМ для цього замало, бо їх кількість менша кількості невідомих рівноважних концентрацій.

Хімічну систему, яка утворюється після змішування реагентів *до* початку хімічних реакцій будемо називати *початковою системою*, а концентрації частинок в ній — *початковими концентраціями*. Якщо початкову систему утворено змішуванням розчинів реагентів, концентрації реагентів у вихідних розчинах до змішування будемо називати *вихідними концентраціями*.

Запис початкової системи включає *сильні електроліти у вигляді іонів, слабкі — в недисоційованому вигляді*.

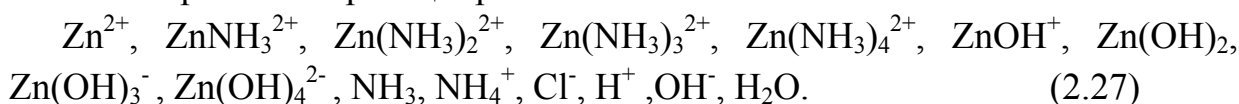
Так, при додаванні 10 мл розчину аміаку з молярною концентрацією 2 моль/л до 30 мл розчину хлориду цинку(II) з молярною концентрацією 0,02 моль/л початкова система складається з таких частинок:



В дужках наведено початкову концентрацію кожної частинки. Вихідні концентрації частинок склали відповідно:

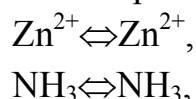


Після протікання реакцій рівноважна система містить частинки:



Хімічні перетворення у рівноважній системі можна представити як реакції взаємодії декількох реагентів, які називатимемо *компонентами*. Продуктами реакцій є всі частинки, що містяться в рівноважній системі.

Наприклад, всі комплекси складу $\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ утворені компонентами Zn^{2+} та NH_3 . Самі компоненти теж можна розглядати як продукти реакцій типу:



для яких константи ЗДМ дорівнюють 1.

Щоб одержати всі продукти, що містяться в рівноважній системі (2.27), до числа компонентів слід включити ще й частинки Cl^- , H_2O і H^+ (або OH^-).

Розглянемо зв'язок між початковими концентраціями компонентів і рівноважними концентраціями продуктів.

Початковий і рівноважний розчини містять одну і ту ж кількість речовини цинку; об'єм розчину при протіканні реакцій практично не змінюється. Тому сума рівноважних концентрацій всіх продуктів, що містять Zn(II), має дорівнювати початковій концентрації $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,015$ моль/л:

$$0,015 = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnNH}_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]. \quad (2.28)$$

Всі продукти в рівноважній системі, що містять азот, утворено за участю аміаку. До складу деяких продуктів входить *кілька* молекул аміаку. В цьому випадку витрата аміаку на утворення продукту у *стільки разів* перевищує рівноважну концентрацію продукту, *скільки* молекул аміаку прийняло участь в утворенні однієї частинки продукту. Загальна витрата аміаку в хімічних реакціях (включаючи й молекули NH_3 , що є в рівноважній системі,) має дорівнювати початковій концентрації $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л:

$$0,5 = [\text{ZnNH}_3^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]. \quad (2.29)$$

Рівняння (2.28) і (2.29) є *рівняннями матеріального балансу компонентів*.

Рівняння матеріального балансу компонентів відображають принцип незмінності хімічних елементів у хімічних реакціях: в замкненій системі кількість речовини даного елементу до і після хімічної реакції залишається незмінною.

При протіканні реакцій в розчинах об'єм розчину практично не змінюється, і принцип збереження відноситься до концентрацій компонентів:

початкова концентрація компоненту дорівнює його загальній концентрації в рівноважній системі, тобто сумі рівноважних концентрацій продуктів, де кожна концентрація помножена на стехіометричний коефіцієнт при компоненті в реакції утворення даного продукту.

Рівнянь матеріального балансу можна скласти стільки, скільки компонентів приймає участь в реакціях. Разом з рівняннями ЗДМ рівняння

матеріального балансу утворюють визначену систему рівнянь, розв'язком якої є рівноважні концентрації всіх продуктів.

Вигляд рівнянь реакцій, за якими утворюються всі частинки рівноважної системи, і значення стехіометричних коефіцієнтів при даному компоненті залежать від того, які частинки обрано на роль компонентів. Тому при складенні рівнянь матеріального балансу доцільно наводити весь список компонентів. Для спрощення можна не записувати самі рівняння реакцій, а скласти і використовувати таблицю стехіометричних коефіцієнтів (*стехіометричну матрицю*). Для прикладу, що розглядався, вона має вигляд:

компоненти					продукти	lg K
Zn ²⁺	NH ₃	H ₂ O	OH ⁻	Cl ⁻		
1	0	0	0	0	Zn ²⁺	0
0	1	0	0	0	NH ₃	0
0	0	0	1	0	OH ⁻	0
0	0	0	0	1	Cl ⁻	0
1	1	0	0	0	ZnNH ₃ ²⁺	lg β ₁ = 2,21
1	2	0	0	0	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	lg β ₂ = 4,50
1	3	0	0	0	Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	lg β ₃ = 6,86
1	4	0	0	0	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	lg β ₄ = 8,89
1	0	0	1	0	ZnOH ⁺	lg β _{OH1} = 5,0
1	0	0	2	0	Zn(OH) ₂	lg β _{OH2} = 11,1
1	0	0	3	0	Zn(OH) ₃ ⁻	lg β _{OH3} = 13,6
1	0	0	4	0	Zn(OH) ₄ ²⁻	lg β _{OH4} = 14,8
0	0	1	-1	0	H ⁺	lg K _w = -14
0	1	1	-1	0	NH ₄ ⁺	lg K _w + lg β _H = -14 + 9,24 = = - 4,76

Щоб на базі такої таблиці скласти рівняння матеріального балансу компоненту, використовується стовпчик коефіцієнтів для цього компоненту. Кожен коефіцієнт треба помножити на рівноважну концентрацію продукту, вказаного в тому ж рядку, і додати одержані добутки.

У водяних розчинах кількість речовини води набагато більша кількості речовини розчинених компонентів і мало змінюється за рахунок хімічних реакцій. Постійна активність води входить до констант ЗДМ відповідних

реакцій, тому нема потреби складати рівняння матеріального балансу для води як компонента.

Якщо компонент є речовиною, що знаходиться в конденсованій фазі, наприклад, в осаді, рівняння матеріального балансу відображає зв'язок **розчинності** (ліва частина рівняння) з рівноважними концентраціями продуктів розчинення.

При виборі компонентів слід керуватись такими правилами:

1. **Набір компонентів має бути повним**, щоб із них можна було одержати кожний продукт, що присутній в рівноважній системі.

2. **Компоненти в наборі мають бути незалежними і не перетворюватись один в одного**. Інакше кажучи, не повинно бути реакцій, в яких приймають участь **тільки** компоненти. Зокрема, до числа компонентів не можна включати обидва іони розчинника — H^+ і OH^- , бо їх концентрації залежать одна від одної: $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_w$.

3. До числа компонентів включають розчинник та речовини, що знаходяться в конденсованій фазі, наприклад, осад. Для зручності подальших обчислень доцільно обирати за компоненти частинки з великими рівноважними концентраціями.

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.8.

Скласти рівняння матеріального балансу для розчину щавлевої кислоти з молярною концентрацією $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,01 моль/л. Вважати одним з компонентів:

а) іон H^+ ; б) іон OH^- .

Розв'язок.

Початкова система містить:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,01 моль/л); H_2O .

До складу рівноважної системи входять:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H^+ , OH^- , H_2O .

а) Оберемо компонентами $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H^+ і H_2O . Стехіометрична матриця матиме вигляд:

компоненти			продукти	lg K
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H^+	H_2O		
1	0	0	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0

0	1	0	H ⁺	0
1	-1	0	HC ₂ O ₄ ⁻	-lg K _{H2} = -1,252
1	-2	0	C ₂ O ₄ ²⁻	-lg K _{H2} - lg K _{H1} = = -1,252 - 4,266 = -5,518
0	-1	1	OH ⁻	lg K _w = -14,00

Рівняння матеріального балансу компоненту H₂C₂O₄:

$$0,01 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Рівняння матеріального балансу компоненту H⁺:

$$0 = [\text{H}^+] - [\text{HC}_2\text{O}_4^-] - 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{OH}^-].$$

Ліва частина цього рівняння дорівнює нулю, бо в початковій системі не було незв'язаних іонів H⁺.

б) Оберемо компонентами H₂C₂O₄, OH⁻ і H₂O. Стехіометрична матриця матиме вигляд:

компоненти			продукти	lg K
H ₂ C ₂ O ₄	OH ⁻	H ₂ O		
1	0	0	H ₂ C ₂ O ₄	0
0	1	0	OH ⁻	0
1	1	-1	HC ₂ O ₄ ⁻	-lg K _{H2} - lg K _w = = -1,252 + 14,00 = 12,75
1	2	-2	C ₂ O ₄ ²⁻	-lg K _{H2} - lg K _{H1} - - 2lg K _w = = -5,518 + 28,00 = 22,48
0	-1	1	H ⁺	lg K _w = -14,00

Стовпчик стехіометричних коефіцієнтів компоненту H₂C₂O₄ такий же, як у випадку а), тому й рівняння матеріального балансу H₂C₂O₄ залишається таким же:

$$0,01 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Рівняння матеріального балансу компоненту OH⁻:

$$0 = [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{H}^+].$$

Приклад 2.9.

Користуючись даними попередньої задачі, обчислити рівноважний склад розчину щавлевої кислоти з молярною концентрацією H₂C₂O₄ 0,01 моль/л.

Розв'язок.

Треба знайти рівноважні концентрації п'яти продуктів. Рівняння матеріального балансу, одержані для випадку а), та рівняння ЗДМ для відповідних реакцій складають систему п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими:

$$\begin{aligned} 0,01 &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]; \\ 0 &= [\text{H}^+] - [\text{HC}_2\text{O}_4^-] - 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{OH}^-]; \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]; \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 10^{-5,518} \cdot [\text{H}^+]^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-14,00} \cdot [\text{H}^+]^{-1}. \end{aligned}$$

Підставивши три останні вирази в рівняння матеріального балансу, одержуємо систему двох рівнянь з двома невідомими:

$$\begin{aligned} 0,01 &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + 10^{-5,518} \cdot [\text{H}^+]^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]; \\ 0 &= [\text{H}^+] - 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] - 2 \cdot 10^{-5,518} \cdot [\text{H}^+]^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] - 10^{-14,00} \cdot [\text{H}^+]^{-1}. \end{aligned}$$

Останнє рівняння є кубічним у відношенні до $[\text{H}^+]$. Спробуємо знизити ступінь рівняння, щоб спростити розв'язок.

Кислота сильніше дисоціює за першим ступенем, ніж за другим, тому:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-],$$

до того ж в кислому розчині

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+].$$

Припустимо, що меншими концентраціями можна знехтувати; тоді система рівнянь набуває вигляду:

$$\begin{aligned} 0,01 &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]; \\ 0 &= [\text{H}^+] - 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]. \end{aligned}$$

Додавши ці рівняння, одержимо:

$$0,01 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{H}^+].$$

Звідси

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,01 - [\text{H}^+].$$

Підставимо цей вираз у друге з рівнянь системи:

$$0 = [\text{H}^+] - 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot (0,01 - [\text{H}^+]).$$

Домноживши це рівняння на $[\text{H}^+]$, одержуємо квадратне рівняння відносно $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{-1,252} \cdot [\text{H}^+] - 0,01 \cdot 10^{-1,252} = 0.$$

Із двох коренів рівняння фізичний сенс має лише позитивний корінь:

$$[\text{H}^+] = 1/2 \cdot (-5,6 \cdot 10^{-2} + \sqrt{3,14 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 5,6 \cdot 10^{-4}}) = 8,67 \cdot 10^{-3}.$$

Тоді

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= 0,01 - 8,67 \cdot 10^{-3} = 1,33 \cdot 10^{-3}; \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= 10^{-1,252} \cdot 1,33 \cdot 10^{-3} / 8,67 \cdot 10^{-3} = 8,59 \cdot 10^{-3}; \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= 10^{-5,518} \cdot 1,33 \cdot 10^{-3} / (8,67 \cdot 10^{-3})^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}; \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14,00} / 8,67 \cdot 10^{-3} = 1,15 \cdot 10^{-12}.$$

Концентрація $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, якою знехтували, складає приблизно 4% від концентрації $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Похибка, що виникла при цьому, менша, ніж похибка, пов'язана з використанням констант ЗДМ: відносна похибка констант складає 5-10%. Концентрація OH^- на багато порядків менша всіх інших концентрацій. Таким чином, припущення, використані при розв'язку, можна вважати справедливими, а одержані результати — остаточними.

2.2.2. Використання рівнянь матеріального балансу для розрахунків рівноважного складу при заданій рівноважній концентрації одного з реагентів

Якщо реагент для якоїсь хімічної операції взято з надлишком, і лише незначна його частина витрачається на хімічні реакції, то рівноважна концентрація реагенту наближено дорівнює початковій концентрації.

В інших випадках рівноважну концентрацію одного з реагентів задають як умову проведення хімічних перетворень. Найчастіше таким реагентом є іон H^+ , задану рівноважну концентрацію якого створює рН-буферна система.

Реагент з відомою рівноважною концентрацією доцільно включати до набору компонентів. Це спрощує обчислення рівноважного складу.

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.10.

Обчислити розчинність гідроксиду цинку при рН 12.

Розв'язок.

Початкова система містить: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$, H_2O , H^+ .

До складу рівноважної системи входять: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, H_2O , H^+ , OH^- .

Оберемо компонентами $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$, H_2O , H^+ і складемо стехіометричну матрицю:

компоненти			продукти	lg K
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$	H_2O	H^+		
0	0	1	H^+	0

0	1	-1	OH^-	$\lg K_w = -14,00;$
1	-2	2	Zn^{2+}	$\lg K_s - 2 \lg K_w =$ $= -15,52 + 28 = 12,48;$
1	-1	1	ZnOH^+	$\lg K_s - \lg K_w + \lg \beta_{\text{OH}1} =$ $= -15,52 + 14 + 5,0 = 3,48;$
1	0	0	Zn(OH)_2	$\lg K_s + \lg \beta_{\text{OH}2} =$ $= -15,52 + 11,1 = -4,42;$
1	1	-1	Zn(OH)_3^-	$\lg K_s + \lg K_w + \lg \beta_{\text{OH}3} =$ $= -15,52 - 14 + 13,6 = -15,92;$
1	2	-2	Zn(OH)_4^{2-}	$\lg K_s + 2 \lg K_w + \lg \beta_{\text{OH}4} =$ $= -15,52 - 28 + 14,8 =$ $= -28,72.$

Рівняння матеріального балансу для розчинності осаду має вигляд:

$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}].$$

Згідно ЗДМ для кожної реакції розчинення:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{12,48} [\text{H}^+]^2;$$

$$[\text{ZnOH}^+] = 10^{3,48} [\text{H}^+];$$

$$[\text{Zn(OH)}_2] = 10^{-4,42};$$

$$[\text{Zn(OH)}_3^-] = 10^{-15,92} [\text{H}^+]^{-1};$$

$$[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = 10^{-28,72} [\text{H}^+]^{-2}.$$

Підставимо ці вирази до рівняння матеріального балансу:

$$S = 10^{12,48} [\text{H}^+]^2 + 10^{3,48} [\text{H}^+] + 10^{-4,42} + 10^{-15,92} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-28,72} [\text{H}^+]^{-2},$$

тоді при $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л розчинність дорівнює:

$$S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

2.2.3. Частки окремих хімічних частинок і умовні константи ЗДМ

У множині частинок, що взаємоперетворюються, приєднуючи чи відщеплюючи один і той же реагент, співвідношення між рівноважними концентраціями частинок залежить від рівноважної концентрації цього реагенту.

Частка α окремої частинки із множини частинок — це відношення рівноважної концентрації частинки до загальної концентрації всіх частинок, що складають множину. Наприклад, в розчині сірководню частка іону сульфідіду — це відношення:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{c(S^{2-})}.$$

Загальна концентрація множини частинок передається рівнянням матеріального балансу, наприклад:

$$c(S^{2-}) = [S^{2-}] + [HS^{-}] + [H_2S].$$

Окремі доданки суми можна виразити за рівняннями ЗДМ для реакцій взаємоперетворення частинок, в даному випадку — для реакцій протонування. Тоді частка іону сульфідіду дорівнюватиме:

$$\begin{aligned} \alpha_{S^{2-}} &= \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + [HS^{-}] + [H_2S]} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}] + \beta_{H1}[S^{2-}][H^{+}] + \beta_{H2}[S^{2-}][H^{+}]^2} = \\ &= \frac{1}{1 + \beta_{H1}[H^{+}] + \beta_{H2}[H^{+}]^2}. \end{aligned}$$

Для розчину кислоти загальної формули H_NA застосування рівнянь матеріального балансу та ЗДМ дає такий вираз частки продукту дисоціації H_kA^{k-N} від загальної концентрації кислоти:

$$\alpha_{H_kA} = \frac{\beta_{Hk}[H^{+}]^k}{\sum_{i=0}^{N'} \beta_{Hi}[H^{+}]^i}, \quad (2.30)$$

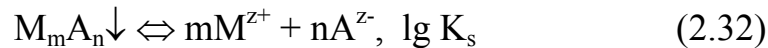
де значення верхнього індексу $N'=N$, якщо вищою протонованою формою є молекула H_NA , і $N'>N$, якщо в процесі протонування утворюються катіонокислоти.

З одержаних рівнянь видно, що **в множині продуктів кислотно-основних перетворень частка окремого продукту залежить тільки від $[H^{+}]$ і, значить, від рН.**

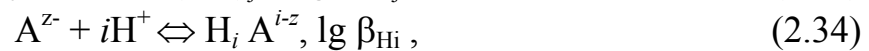
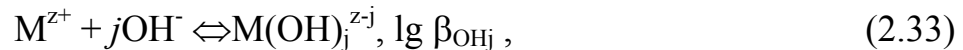
Аналогічно можна показати, що *в множині одноподібних комплексів частка окремого комплексу залежить тільки від рівноважної концентрації ліганду:*

$$\alpha_{ML_k} = \frac{\beta_k [L]^k}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}. \quad (2.31)$$

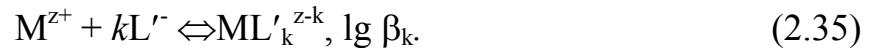
Реакції комплексоутворення чи розчинення осадів часто супроводжуються *побічними (конкуруючими) реакціями*. Так, іони, що утворились при розчиненні осаду:



можуть приймати участь у кислотно-основних реакціях:



або в реакціях комплексоутворення з допоміжним реагентом:



Реакції (2.33) - (2.35) будуть побічними у відношенні до реакції (2.32). Вплив побічних реакцій на рівновагу основної реакції враховують з допомогою *умовної константи ЗДМ* для основної реакції:

$$K_s^{умовн} = \{c^*(M^{z^+})\}^m \cdot \{c^*(A^{z^-})\}^n. \quad (2.36)$$

В цьому рівнянні $c^*(M^{z^+})$ — концентрація множини продуктів, утворених із катіону M^{z^+} в побічних реакціях:

$$c^*(M^{z^+}) = \sum_{j=0}^J [M(OH)_j^{z-j}] + \sum_{k=1}^K [ML'_k{}^{z-k}]; \quad (2.37)$$

$c^*(A^{z^-})$ — концентрація множини продуктів, утворених із аніону A^{z^-} в побічних реакціях:

$$c^*(A^{z^-}) = \sum_{i=1}^{N'} [H_i A^{i-z}]. \quad (2.38)$$

Ці концентрації пов'язані з рівноважними концентраціями катіону і аніону співвідношеннями:

$$[M^{z^+}] = \alpha_M \cdot c^*(M^{z^+}); \quad (2.39)$$

$$[A^{z^-}] = \alpha_A \cdot c^*(A^{z^-}), \quad (2.40)$$

де α_M і α_A — частки катіону і аніону.

Підставимо вирази рівноважних концентрацій (2.39) і (2.40) до концентраційного добутку розчинності:

$$K_s = \{\alpha_M \cdot c^*(M^{z^+})\}^m \{\alpha_A \cdot c^*(A^{z^-})\}^n.$$

Із порівняння одержаного виразу з виразом умовного добутку розчинності (2.36) витікає зв'язок між умовним та концентраційним добутками розчинності, в логарифмічному вигляді:

$$\lg K_s^{\text{умовн}} = \lg K_s - m \cdot \lg \alpha_M - n \cdot \lg \alpha_A. \quad (2.41)$$

Оскільки для будь-якої частинки $\alpha \leq 1$, $\lg K_s^{\text{умовн}} \geq \lg K_s$; інакше кажучи, побічні реакції зумовлюють зсув рівноваги розчинення вправо — в бік більшої розчинності.

Якщо побічними є лише кислотно-основні реакції типу (2.33) і (2.34), то частки залежать лише від рН:

$$\alpha_M = \left\{ \sum_{j=0}^J \beta_{\text{OH}j} \cdot 10^{j(\lg K_w + \text{pH})} \right\}^{-1}, \quad (2.42)$$

$$\alpha_A = \left\{ \sum_{i=0}^{N'} \beta_{\text{H}i} \cdot 10^{-i \text{pH}} \right\}^{-1}. \quad (2.43)$$

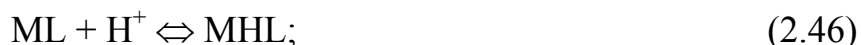
Тоді й умовна константа є сталою величиною при сталому значенні рН:

$$\lg K_s^{\text{умовн}} = \lg K_s + m \cdot \lg \sum_{j=0}^J \beta_{\text{OH}j} \cdot 10^{j(\lg K_w + \text{pH})} + n \cdot \lg \sum_{i=0}^{N'} \beta_{\text{H}i} \cdot 10^{-i \text{pH}}. \quad (2.44)$$

Для комплексу ML, утвореного за реакцією:



(заряди частинок не наведено), **умовна константа стійкості** враховує вплив побічних реакцій (2.33-2.34) катіону та ліганду і побічних реакцій комплексу, наприклад, таких:



Це кислотно-основні взаємодії, що призводять до утворення протонвміщуючих та гідроксилвміщуючих комплексів.

Умовна константа стійкості комплексу ML відповідає рівнянню ЗДМ:

$$\beta^{\text{умовн}} = \frac{c^*(ML)}{c^*(M) \cdot c^*(L)}, \quad (2.48)$$

де $c^*(ML)$ — концентрація множини комплексів, яка включає ML та продукти його перетворень за побічними реакціями; наприклад, протонвміщуючі та гідроксилвміщуючі комплекси;

$c^*(M)$ — концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з лігандом, тобто множини, яка включає безпосередньо іон M^{Z+} та продукти його перетворень за побічними реакціями: гідросокомплекси і комплекси з допоміжними реагентами;

$c^*(L)$ — концентрація ліганду, не зв'язаного в комплекс з металом, тобто множини, яка включає безпосередньо ліганд (іон чи молекулу) та продукти його перетворень за побічними реакціями —протоновані формули.

Зв'язок між умовною та концентраційною константою стійкості комплексу ML :

$$\lg \beta^{\text{умовн}} = \lg \beta + \lg \alpha_M + \lg \alpha_L - \lg \alpha_{ML}. \quad (2.49)$$

Для комплексу M_mL_n

$$\lg \beta^{\text{умовн}} = \lg \beta + m \cdot \lg \alpha_M + n \cdot \lg \alpha_L - \lg \alpha_{ML}. \quad (2.50)$$

Якщо побічними є лише кислотно-основні реакції, то частки залежать лише від рН, і умовна константа стійкості є сталою величиною при сталому значенні рН.

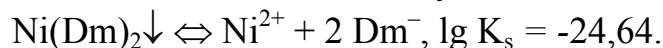
Приклади розв'язування задач

Приклад 2.11.

Обчислити умовний добуток розчинності диметилглюксимату нікелю при рН 6.

Розв'язок.

Добуток розчинності диметилглюксимату нікелю відповідає реакції:



Знаходимо в довіднику константи стійкості моноядерних гідроксо-комплексів нікелю:

$$\lg \beta_{OH1} = 4,1; \lg \beta_{OH2} = 8; \lg \beta_{OH3} = 11$$

і константу протонування диметилглюксимату: $\lg K_H = 11,1$.

Обчислимо частки іонів Ni^{2+} і диметилглюксимату за рівняннями (2.42) і (2.43):

$$\alpha_{Ni} = 1/(1 + 10^{4,1} \cdot 10^{-14+6} + 10^8 \cdot 10^{2 \cdot (-14+6)} + 10^{11} \cdot 10^{3 \cdot (-14+6)}) = 1.$$

$$\alpha_{Dm} = 1/(1 + 10^{11,1} \cdot 10^{-6}) = 10^{-5,1}.$$

Обчислимо логарифм умовного добутку розчинності за рівнянням (2.41):

$$\lg K_s^{\text{умовн}} = \lg K_s - \lg \alpha_{Ni} - 2 \cdot \lg \alpha_{Dm} = -24,64 - 0 - 2 \cdot (-5,1) = -14,04.$$

Задачі для самостійної роботи

2.49. Скласти рівняння матеріального балансу для розчину, що містить такі реагенти:

- 1) саліцилову кислоту H_2Sal з молярною концентрацією 0,1 моль/л;
- 2) H_3PO_4 з молярною концентрацією 0,2 моль/л;
- 2) лимонну кислоту H_3Cit з молярною концентрацією 0,05 моль/л;
- 3) NH_3 з молярною концентрацією 3 моль/л і NH_4Cl з молярною концентрацією 1 моль/л;
- 4) $HCOOH$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л і $HCOOK$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л;
- 5) CH_3COOH з молярною концентрацією 0,2 моль/л і CH_3COONa з молярною концентрацією 0,4 моль/л;
- 6) K_2CrO_4 з молярною концентрацією 0,05 моль/л і $K_2Cr_2O_7$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л;
- 7) H_2SO_4 з молярною концентрацією 0,1 моль/л і $NaHSO_4$ з молярною концентрацією 0,2 моль/л;
- 8) $CuSO_4$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л і NH_3 з молярною концентрацією 1 моль/л;
- 9) $AgNO_3$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л і $Na_2S_2O_3$ з молярною концентрацією 2 моль/л;
- 10) $Cd(NO_3)_2$ з молярною концентрацією 0,05 моль/л і $NaCl$ з молярною концентрацією 2 моль/л;
- 11) $Hg(NO_3)_2$ з молярною концентрацією 0,05 моль/л і KCN з молярною концентрацією 1 моль/л;
- 11) $FeCl_3$ з молярною концентрацією 0,5 моль/л і $KCNS$ з молярною концентрацією 3 моль/л;
- 12) $Al(NO_3)_3$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л і NaF з молярною концентрацією 3 моль/л;
- 13) $Cd(NO_3)_2$ з молярною концентрацією 0,05 моль/л і NaI з молярною концентрацією 2 моль/л;
- 14) $Hg(NO_3)_2$ з молярною концентрацією 0,05 моль/л і NH_3 з молярною концентрацією 3 моль/л;
- 15) $Ni(NO_3)_2$ з молярною концентрацією 0,1 моль/л і NH_3 з молярною концентрацією 3 моль/л.

2.50. Розрахувати рівноважний склад розчинів, що містять реагенти, зазначені в таблиці, при заданих значеннях рН :

№ варіанту	Реагенти	рН
1	0,5 моль/л Na_3PO_4 і 0,1 моль/л Na_2HPO_4	8 і 12
2	0,2 моль/л NaH_2PO_4 і 0,05 моль/л H_3PO_4	1 і 5
3	0,1 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	2 і 7
4	0,5 моль/л $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	2 і 4
5	0,2 моль/л H_3PO_4	1 і 10
6	0,1 моль/л H_3Cit	5 і 7
7	0,1 моль/л KH_2Cit і 0,5 моль/л K_2HCit	3 і 5

2.51. Розрахувати розчинність осадів, зазначених в таблиці, при заданих значеннях рН:

№ варіанту	Осад	рН
1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2 і 12
2	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1 і 10
3	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2 і 7
4	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2 і 4
5	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	3 і 10
6	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	3 і 8
7	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1 і 5
8	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	4 і 10

2.52. Розрахувати частку Ni^{2+} від загальної концентрації нікелю(II) при рН 7 і 10.

2.53. Розрахувати частку Al^{3+} від загальної концентрації алюмінію(III) при рН 5 і 10.

2.54. Розрахувати частку Fe^{3+} від загальної концентрації заліза(III) при рН 4 і 8.

2.55. Розрахувати частку Fe^{2+} від загальної концентрації заліза(II) при рН 6 і 8.

2.56. Розрахувати частку Pb^{2+} від загальної концентрації свинцю(II) при рН 4 і 8.

2.57. Розрахувати частку Cu^{2+} від загальної концентрації міді(II) при рН 7 і 10.

2.58. Розрахувати частку Co^{2+} від загальної концентрації кобальту(II) при рН 7 і 8.

2.59. Розрахувати частку Cd^{2+} від загальної концентрації кадмію(II) при рН 7 і 11.

2.60. Розрахувати частку Cr^{3+} від загальної концентрації хрому(III) при рН 5 і 11.

2.61. Розрахувати частку аніону від загальної концентрації кислоти при заданому рН (табл.):

№ варіанту	Аніон	рН
1	CO_3^{2-}	2 і 7
2	NO_2^-	1 і 6
3	PO_4^{3-}	5 і 12
4	S^{2-}	2 і 7
5	SO_3^{2-}	3 і 8
6	SO_4^{2-}	2 і 5
7	$C_2O_4^{2-}$	4 і 10

2.62. Розрахувати $K_s^{умовн}$ для осадів при заданому рН (табл.):

№ варіанту	Осад	рН
1	$PbCrO_4$	2 і 10
2	$Ca_3(PO_4)_2$	4 і 9
3	CdS	2 і 12
4	CuS	5 і 10
5	$BaSO_4$	1 і 8
6	CaC_2O_4	3 і 9
7	Ag_2CO_3	5 і 11
8	Ag_3PO_4	2 і 10
9	NiS	4 і 12
10	$PbSO_4$	1 і 8

11	Ag_3AsO_4	3 і 10
12	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	4 і 8
13	CdCO_3	5 і 12
14	CaF_2	4 і 11
15	HgI_2	2 і 13

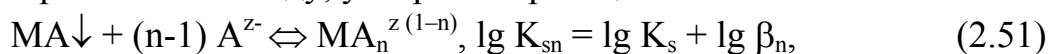
2.3. Концентраційно-логіарифмічні діаграми (КЛД)

2.3.1. Обґрунтування та алгоритм побудови концентраційно-логіарифмічних діаграм для гетерогенних систем

Концентраційно-логіарифмічні діаграми відображають рівноважний склад системи з множиною частинок, які взаємоперетворюються, приєднуючи чи відщеплюючи один і той же реагент. Логарифм (або показник) рівноважної концентрації цього реагенту служить незалежною змінною, тобто абсцисою КЛД. Графіки КЛД—залежності логарифмів рівноважних концентрацій частинок, що складають множину, від незалежної змінної.

Графіки КЛД для гетерогенних систем є прямими лініями, що зумовлено лінійним характером логарифмічної форми рівняння ЗДМ.

Продукти розчинення осаду, утворені за реакціями



складають множину, рівноважний склад якої залежить тільки від рівноважної концентрації реагенту A^{z-} . Рівняння ЗДМ мають вигляд:

$$K_{\text{sn}} = [\text{MA}_n^{z(1-n)}] / [\text{A}^{z-}]^{n-1},$$

а після логарифмування:

$$\lg K_{\text{sn}} = \lg [\text{MA}_n^{z(1-n)}] - (n-1) \cdot \lg [\text{A}^{z-}]. \quad (2.52)$$

Вважаючи $\lg [\text{A}^{z-}]$ незалежною змінною, одержуємо рівняння прямої:

$$\lg [\text{MA}_n^{z(1-n)}] = \lg K_{\text{sn}} + (n-1) \cdot \lg [\text{A}^{z-}]. \quad (2.53)$$

Тангенс кута нахилу прямої дорівнює стехіометричному коефіцієнту реагента в реакції утворення продукту $\text{MA}_n^{z(1-n)}$ із осаду; вільний член дорівнює логарифму константи цієї реакції.

Алгоритм побудови КЛД для гетерогенних систем:

1. Скласти рівняння реакцій утворення кожного продукту із осаду та реагенту, для якого логарифм рівноважної концентрації обрано за незалежну змінну. Загальний вигляд рівняння:



2. Обчислити логарифми констант ЗДМ для цих реакцій:

$$\lg K_{sn} = m \cdot \lg K_s + \lg \beta_{nm} \quad (2.55)$$

3. Кожен графік залежності $\lg [M_m A_n]$ від $\lg [A]$ зобразити прямою лінією, яка відтинає на осі ординат відрізок, що дорівнює $\lg K_{sn}$. До осі абсцис пряма нахилена під кутом, тангенс якого дорівнює стехіометричному коефіцієнтові $(n - qm)$ в реакції (2.54).

(Примітка: замість повного запису рівнянь реакцій (2.54) можна скласти стехіометричну матрицю для компонентів: осад; реагент А. Стехіометричні коефіцієнти із стовпчика для компонента А дорівнюватимуть тангенсам кута нахилу прямих –графіків).

Приклади розв'язування задач

Приклад 2. 12.

Побудувати КЛД для системи: осад $AgI \downarrow$ - іони Γ в розчині.

Розв'язок.

Знаходимо довідкові дані про константи реакцій за участю іонів Ag^+ і Γ :

$$\begin{aligned} \lg K_s &= -16,08; \lg \beta_1 = 6,58; \lg \beta_2 = 11,7; \\ \lg \beta_3 &= 13,1; \lg \beta_4 = 14,3; \lg \beta_{62} = 29,7; \lg \beta_{83} = 46,4. \end{aligned}$$

Позначення констант свідчать про склад продуктів розчинення осаду: утворюються одноядерні комплекси AgI_i^{1-i} (при i від 0 до 4) та багатоядерні $Ag_2I_6^{4-}$ і $Ag_3I_8^{5-}$.

Складемо стехіометричну матрицю, що відповідає реакціям розчинення осаду, і обчислимо логарифми констант для цих реакцій:

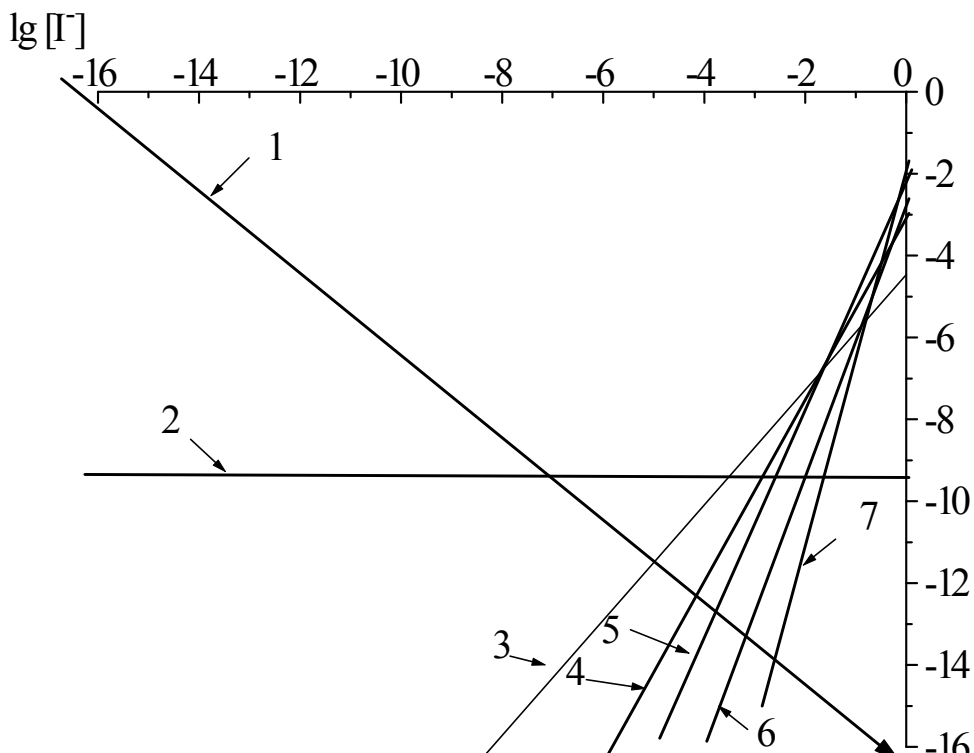
компоненти		продукти	lg K
$AgI \downarrow$	Γ		
0	1	Γ	0
1	-1	Ag^+	$\lg K_s = -16,08;$
1	0	AgI	$\lg K_s + \lg \beta_1 = -16,08 + 6,58 = -9,5;$
1	1	AgI_2^-	$\lg K_s + \lg \beta_2 = -16,08 + 11,7 = -4,38;$
1	2	AgI_3^{2-}	$\lg K_s + \lg \beta_3 = -16,08 + 13,1 = -2,98;$
1	3	AgI_4^{3-}	$\lg K_s + \lg \beta_4 = -16,08 + 14,3 = -1,78;$
2	4	$Ag_2I_6^{4-}$	$2\lg K_s + \lg \beta_{62} = -2 \cdot 16,08 + 29,7 = -2,46;$
3	5	$Ag_3I_8^{5-}$	$3\lg K_s + \lg \beta_{83} = -3 \cdot 16,08 + 46,4 = -1,84.$

Побудуємо на КЛД прямі лінії (рис. 2.1):

$$1) \lg [Ag^+] = -16,08 - \lg [\Gamma]; \quad 2) \lg [AgI] = -9,5;$$

- 3) $\lg [\text{AgI}_2^-] = -4,38 + \lg [\Gamma^-]$; 4) $\lg [\text{AgI}_3^{2-}] = -2,98 + 2 \lg [\Gamma^-]$;
 5) $\lg [\text{AgI}_4^{3-}] = -1,78 + 3 \lg [\Gamma^-]$; 6) $\lg [\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}] = -2,46 + 4 \lg [\Gamma^-]$;
 7) $\lg [\text{Ag}_3\text{I}_8^{5-}] = -1,84 + 5 \lg [\Gamma^-]$.

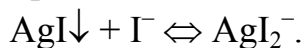
Рис. 2.1. Концентраційно-логіфімічна діаграма для системи:
осад AgI — іони Γ^- в розчині



2.3.2. Застосування КЛД для визначення переважаючих продуктів розчинення та розчинності осаду

Графіки КЛД демонструють співвідношення рівноважних концентрацій продуктів в залежності від концентрації реагенту. Для стехіометричних обчислень, пов'язаних з хімічними перетвореннями, важливо знати, який саме продукт із множини можливих утворюється в конкретних умовах. Це буде продукт, *переважаючий* в множині продуктів при даному $\lg [A]$; його *графік* при цьому значенні абсциси *проходить вище* графіків для інших продуктів.

Так, наприклад, при $\lg [\Gamma^-] = -3$ переважаючим продуктом розчинення AgI буде комплекс AgI_2^- , тоді взаємодію осаду з іонами іодиду в цих умовах відображає рівняння реакції:



Розчинність осаду рівняннями матеріального балансу пов'язана з рівноважними концентраціями продуктів розчинності, графіки яких наведені на КЛД. В прикладу 2.12 з попереднього підрозділу розчинність йодиду срібла дорівнює:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgI}] + [\text{AgI}_2^-] + [\text{AgI}_3^{2-}] + [\text{AgI}_4^{3-}] + 2 [\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}] + 3 [\text{Ag}_3\text{I}_8^{5-}].$$

Якщо при заданому $\lg [A]$ одна з рівноважних концентрацій набагато більша за інші, розчинність дорівнює цьому найбільшому доданку. Тоді в цій області **графік $\lg S$ співпаде з тією прямою на КЛД, яка проходить вище всіх інших прямих.**

Там, де перетинаються дві найвищі прямі, розчинність дорівнює сумі двох однакових рівноважних концентрацій, тобто в два рази перевищує кожен з концентрацій. Тоді графік $\lg S$ має проходити на $\lg 2 = 0,3$ вище точки перетину двох прямих і будується як плавне сполучення прямих.

В тій області значень $\lg [A]$, де переважає багатоядерний продукт, графік $\lg S$ паралельний графіку для переважаючого продукту і проходить вище від нього на логарифм множника, з яким рівноважна концентрація багатоядерного продукту входить до рівняння для розчинності. Над точками перетину одержаної прямої з іншими прямими графік $\lg S$ уточнюється плавним сполученням прямих, проведеним на 0,3 вище точки перетину.

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.13.

Осад йодиду срібла одержано додаванням 10 мл розчину йодиду калію з молярною концентрацією 0,03 моль/л до 50 мл розчину нітрату срібла з молярною концентрацією 0,001 моль/л.

Який продукт розчинності переважає в розчині?

Розв'язок.

Об'єм утвореного розчину 60 мл.

Обчислимо початкові концентрації реагентів:

$$c(\text{KI}) = 0,03 \cdot 10 / 60 = 0,005 \text{ (моль/л);}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \cdot 50 / 60 = 0,0008 \text{ (моль/л).}$$

Після утворення осаду йодиду срібла в розчині залишається надлишок йодиду, що дорівнює:

$$c(\Gamma)^{\text{надлишк.}} = c(\text{KI}) - c(\text{AgNO}_3) = 0,005 - 0,0008 = 0,0042 \text{ (моль/л)}.$$

Скористаємось КЛД, побудованою в прикладі 2.12.

Можна вважати, що $c(\Gamma)^{\text{надлишк.}} \approx [\Gamma^-]$, бо розчинність осаду в цій області $\lg [\Gamma^-]$ мала, значить, на взаємодію з осадом витрачається незначна частка йодиду.

При $\lg [\Gamma^-] = \lg \{c(\Gamma)^{\text{надлишк.}}\} = -2.38$, як видно з КЛД, переважаючим продуктом розчинення є AgI_2^- .

Приклад 2.14.

Який об'єм розчину хлороводневої кислоти з молярною концентрацією 0,80 моль/л слід додати до 20 мл розчину нітрату свинцю(II) з молярною концентрацією 0,05 моль/л, щоб якомога повніше осадити свинець ?

Розв'язок.

Знаходимо довідкові дані про константи реакцій за участю іонів Pb^{2+} і Cl^- :

$$\lg K_s = -4,87; \lg \beta_1 = 1,59; \lg \beta_2 = 1,8; \lg \beta_3 = 1,7; \lg \beta_4 = 1,4.$$

Будуємо концентраційно-логарифмічну діаграму для системи: осад PbCl_2 — іони Cl^- в розчині. Абсциса КЛД — $\lg [\text{Cl}^-]$, рівняння прямих:

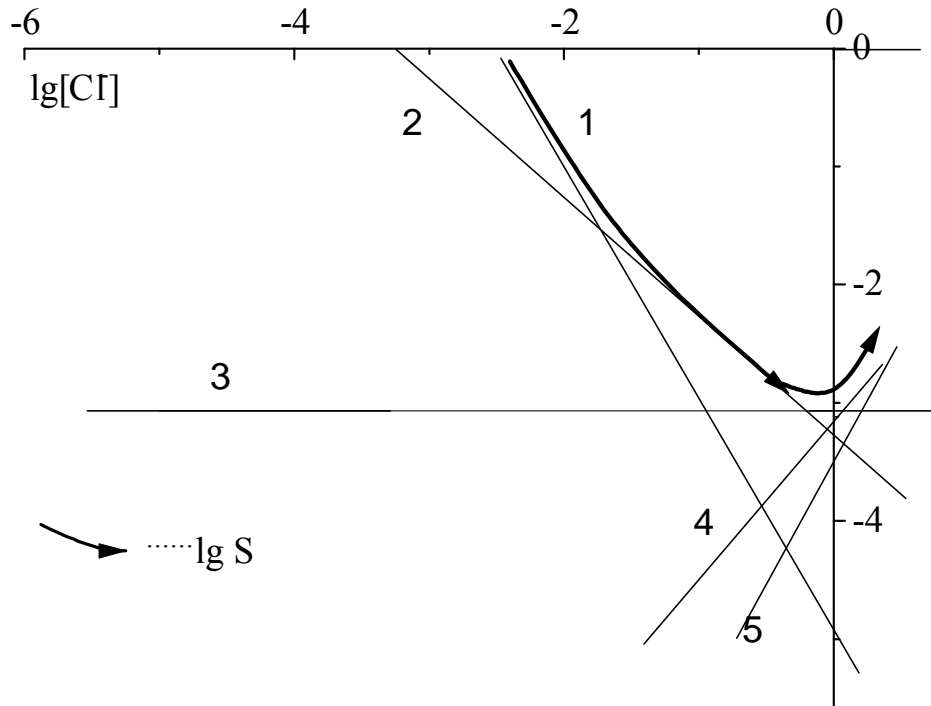
$$1) \lg [\text{Pb}^{2+}] = -4,87 - 2 \lg [\text{Cl}^-]; \quad 2) \lg [\text{PbCl}^+] = -3,28 - \lg [\text{Cl}^-];$$

$$3) \lg [\text{PbCl}_2] = -3,07; \quad 4) \lg [\text{PbCl}_3^-] = -3,17 + \lg [\text{Cl}^-];$$

$$5) \lg [\text{PbCl}_4^{2-}] = -3,47 + 2 \lg [\text{Cl}^-].$$

На КЛД (рис. 2.2) нанесемо залежність логарифма розчинності ($\lg S$) — жирна лінія, що огинає графіки зверху і проходить приблизно на 0,3 вище точок перетину. Мінімум розчинності осаду PbCl_2 спостерігається при значенні $\lg [\text{Cl}^-] \approx -0,2$.

Рис. 2.2. Концентраційно-логіфімічна діаграма для системи:
осад PbCl_2 — іони Cl^- в розчині



Доданого HCl повинно вистачити на осадження свинцю та на створення у розчині над осадом концентрації хлориду $10^{-0,2}$ моль/л:

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Cl}^-)_{\text{осад}} + n(\text{Cl}^-)_{\text{розч}} .$$

(Вмістом хлориду в продуктах розчинення можна знехтувати, оскільки розчинність осаду набагато менше, ніж $10^{-0,2}$ моль/л).

Хай шуканий об'єм розчину HCl дорівнює V л. На осадження PbCl_2 буде витрачено:

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{осад}} = 2 n(\text{Pb}^{2+}) = 2 \cdot 0,05 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)},$$

на створення оптимальної концентрації хлориду в розчині:

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{розч}} = 10^{-0,2} \cdot (V + 0,02) \text{ (моль/л)}.$$

Загальна кількість речовини хлориду $0,80 \cdot V$ моль/л, тоді

$$0,80 \cdot V = 2 \cdot 10^{-3} + 10^{-0,2} \cdot (V + 0,02).$$

Звідси $V = 0,086$ л або 86 мл.

2.3.3. Обґрунтування та алгоритм побудови концентраційно-логіфімічних діаграм для гомогенних систем

КЛД будують для гомогенних систем з множиною частинок, які взаємоперетворюються, приєднуючи чи відщеплюючи один і той же реагент.

Вибір незалежної змінної — абсциси КЛД — зумовлений характером рівноваг у множині:

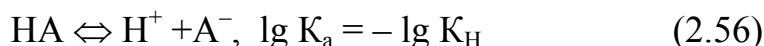
pH — для кислотно-основних рівноваг;

lg [L] (або pL = -lg [L]) — для рівноваг комплексоутворення;

pe = -lg a_e — показник активності електрону — для окислювально-відновних рівноваг. (Ця величина дорівнює $\frac{E}{RT/F}$, де E — потенціал системи).

Розглянемо як приклад склад розчину кислоти HA з молярною концентрацією c моль/л в залежності від pH.

Рівновага дисоціації кислоти



відповідає рівнянню ЗДМ:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.57)$$

Прологарифмуємо цей вираз:

$$\lg K_a = \lg [\text{H}^+] + \lg [\text{A}^-] - \lg [\text{HA}] \quad (2.58)$$

та домножимо на -1:

$$\lg K_H = \text{pH} + \lg [\text{HA}] - \lg [\text{A}^-]. \quad (2.59)$$

Незалежною змінною — абсцисою КЛД буде pH, а графіками КЛД — залежності lg [HA] і lg [A⁻] від pH. В цілому ці залежності не можуть бути лінійними: концентрація кожної частинки залежить не тільки від pH, а й від концентрації другої частинки. Але *наближені* графіки можна представити відрізками прямих ліній. **Суть наближення — рівноважна концентрація переважаючого продукту приймається рівною загальній концентрації множини продуктів.**

Згідно рівняння матеріального балансу:

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]. \quad (2.60)$$

Вісь pH поділяється на дві області: область переважання кислій форми HA та область переважання основної форми A⁻; границя між областями — значення pH = lg K_H = -lg K_a.

В області переважання кислій форми HA можна знехтувати малою рівноважною концентрацією частинки A⁻ в рівнянні (2.60); тоді

$$\begin{aligned} c &= [\text{HA}], \\ \lg [\text{HA}] &= \lg c. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Це рівняння прямої, що паралельна осі абсцис і відтинає на осі ординат відрізок, рівний lg c.

Після підстановки рівняння (2.61) в рівняння ЗДМ (2.59) одержуємо:

$$\lg [A^-] = -\lg K_H + \lg c + \text{pH}. \quad (2.62)$$

Це рівняння прямої, що відтинає на осі ординат відрізок, рівний $-\lg K_H + \lg c$, і проходить під кутом 45° до осі абсцис (тангенс кута нахилу дорівнює 1).

В області переважання основної форми A^- можна знехтувати малою рівноважною концентрацією частинки HA в рівнянні (2.60); тоді

$$\begin{aligned} c &= [A^-], \\ \lg [A^-] &= \lg c. \end{aligned} \quad (2.63)$$

З рівняння (2.59) витікає:

$$\lg [HA] = \lg K_H + \lg c - \text{pH}. \quad (2.64)$$

Ця пряма має відтинати на осі ординат відрізок $\lg K_H + \lg c$, а тангенс кута між нею та віссю абсцис дорівнює -1 . Оскільки рівняння прямої (2.64) справедливе при $\text{pH} > \lg K_H$, частина прямої, яка приходить на область $\text{pH} < \lg K_H$, позбавлена фізичного сенсу і може відігравати лиш роль допоміжної лінії при побудові графіку. До того ж величини $\lg [A^-]$ і $\lg [HA]$ не можуть набувати значень, більших за $\lg c$.

Графіки залежностей (2.61 – 2.64) перетинаються в точці, абсциса якої $\text{pH} = \lg K_H$, а ордината дорівнює $\lg c$. Ця точка називається **точкою системи**.

Поблизу точки системи найпомітніше виявляється наближений характер лінійних графіків. Для уточнення графіків слід врахувати, що при $\text{pH} = \lg K_H$

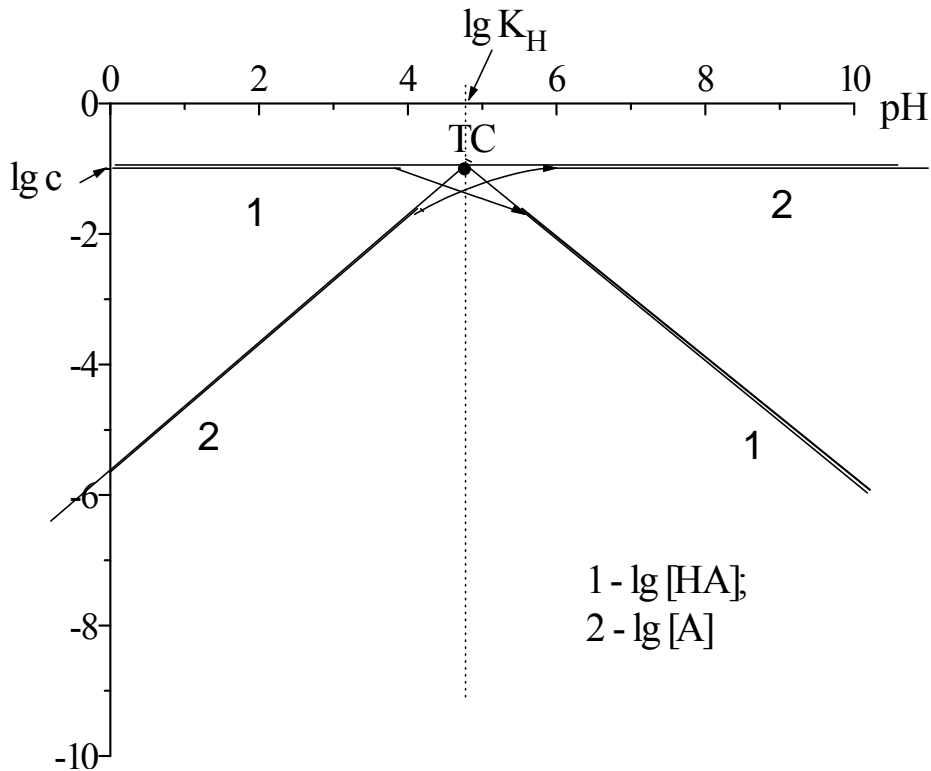
$$[HA] = [A^-] = c / 2.$$

Тоді

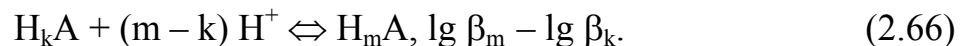
$$\lg [HA] = \lg [A^-] = \lg c - \lg 2. \quad (2.65)$$

Таким чином, графіки залежностей $\lg [A^-]$ і $\lg [HA]$ перетинаються на границі областей переважання на $\lg 2 = 0,3$ нижче точки системи. Уточнені графіки проводять через точку перетину, плавно сполучаючи горизонтальну і нахилену частину кожного графіка (рис. 2.3).

Рис. 2.3. Концентраційно-логіфічна діаграма системи $\text{HA} - \text{A}^-$.



На КЛД системи зі *ступінчастими* протолітичними рівновагами буде *кілька точок системи* при $\text{pH} = \lg K_{\text{H}i}$, що ділять всю область pH на області переважання окремих продуктів протонування. Розглянемо рівняння лінійного графіку для частинки H_kA в області переважання частинки H_mA (заряди частинок не наведено). Реакція перетворення частинки H_kA в переважаючу форму:



Тоді, згідно ЗДМ, при $[\text{H}_m\text{A}] \approx c$:

$$\lg [\text{H}_k\text{A}] = \lg \beta_k - \lg \beta_m + \lg c + (m - k) \text{pH}. \quad (2.67)$$

Із рівнянь (2.66) і (2.67) видно, що в кожній області переважання *кутовий коефіцієнт (множник при pH) графіку $\lg [\text{H}_k\text{A}]$ дорівнює стехіометричному коефіцієнтові при H^+ в реакції перетворення даної частинки в переважаючу.*

При побудові графіків нема потреби відтворювати кожного разу наведене обґрунтування КЛД. Виявлені при обґрунтуванні закономірності складають основу алгоритму побудови КЛД.

Алгоритм побудови КЛД для гомогенних систем з протолітичними рівновагами:

1. Провести лінію $\lg c$ і відмітити на ній точки системи з абсцисами $pH = \lg K_{Hi}$.

2. Допоміжними лініями, що проходять через точки системи паралельно осі ординат, розділити координатну площину на області переважання окремих продуктів.

3. В області переважання частинки H_kA її графік $\lg [H_kA]$ зобразити відрізком, що співпадає з відрізком лінії $\lg c$ в цій області.

4. В сусідні області переважання графік $\lg [H_kA]$ продовжити відрізками прямих, змінюючи кут нахилу u відповідності зі стехіометричним коефіцієнтом при H^+ в реакції перетворення H_kA в переважаючу в даній області частинку.

5. На границях областей переважання уточнити графік, проводячи плавні сполучення лінійних відрізків на 0,3 нижче точки їх перетину.

Кроки 3-5 повторюють для всіх продуктів протолітичних перетворень.

Аналогічно можна побудувати **КЛД для системи з комплексоутворенням**. Відмінності від випадку з протолітичними рівновагами полягають у тому, що:

- абсцисою КЛД є $\lg [L]$ або $pL = -\lg [L]$;

- коли абсцисою є $\lg [L]$, при виконанні кроку 4 **нахил графіку $\lg [ML_n]$ дорівнює стехіометричному коефіцієнтові при L в реакції утворення комплексу ML_n із комплексу, що переважає в даній області**;

- кожен комплекс має область переважання лише при нормальній послідовності ступінчастих констант стійкості; при аномальній послідовності уточнення графіків потребує спеціальних прийомів, які тут не розглядаються.

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.15.

Побудувати КЛД для розчину карбонату з молярною концентрацією 0,01 моль/л.

Розв'язок.

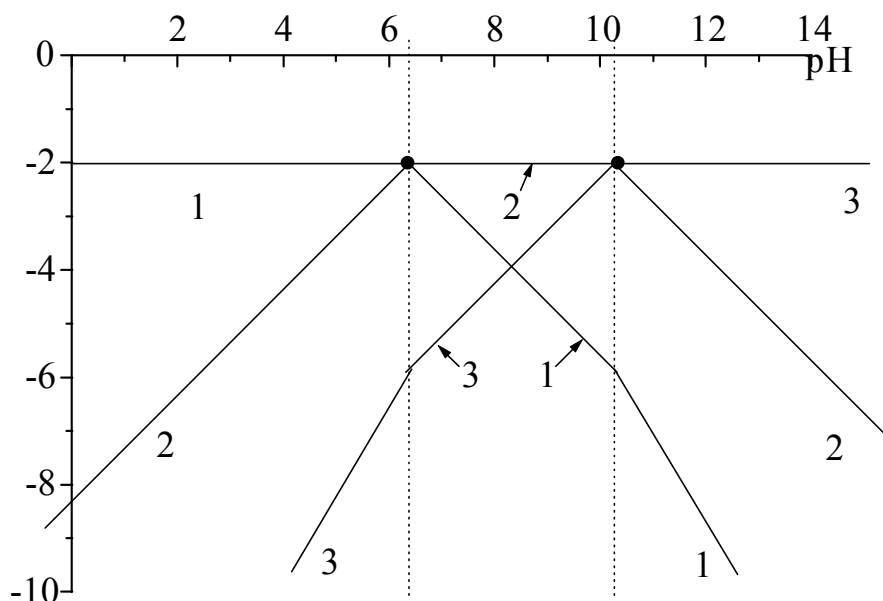
Множина продуктів кислотно-основних перетворень карбонату включає CO_3^{2-} , HCO_3^- та вугільну кислоту, яку умовно запишемо як $\{H_2O+CO_2\}=CO_2$.

Згідно довідкових даних, $\lg K_{H1} = 10,33$; $\lg K_{H2} = 6,35$. За алгоритмом, наведеним вище, будуюмо графіки:

(1) $\lg [CO_2]$; (2) $\lg [HCO_3^-]$; (3) $\lg [CO_3^{2-}]$

(рис. 2.4; уточнення графіків на границях областей переважання не показано).

Рис. 2.4. Концентраційно-логарифмічна діаграма системи $CO_3^{2-} - HCO_3^- - CO_2$.



Задачі для самостійної роботи

2.63. В таблиці наведено формули осадів та реагенту, що знаходиться в розчині над осадом і впливає на розчинність осаду. Побудувати КЛД для систем: осад — розчин. Нанести на одержаний графік залежність логарифму розчинності осаду від концентрації реагенту в розчині. Визначити розчинність осаду при заданій концентрації реагенту (див. табл.).

№ варіанту	Осад	Реагент	Концентрація реагенту, (моль/л)
1	AgBr	Br ⁻	10 ⁻⁴

2	HgBr ₂	Br ⁻	1
3	PbCl ₂	Cl ⁻	10 ⁻³
4	Zn(CN) ₂	CN ⁻	1
5	AgCNS	CNS ⁻	10 ⁻²
6	CuCNS	CNS ⁻	10 ⁻³
7	Hg(CNS) ₂	CNS ⁻	10 ⁻⁴
8	AgI	I ⁻	1
9	CuI	I ⁻	10 ⁻³
10	CaC ₂ O ₄	C ₂ O ₄ ²⁻	10 ⁻²
11	Cd(OH) ₂	OH ⁻	10 ⁻¹
12	Co(OH) ₂	OH ⁻	10 ⁻¹
13	Cu(OH) ₂	OH ⁻	1
14	Fe(OH) ₂	OH ⁻	10 ⁻¹
15	Ni(OH) ₂	OH ⁻	10 ⁻²

2.4. Метод балансу реакції

2.4.1. Розрахунки рівноважного складу розчину на базі балансу реакції

Принцип матеріального балансу можна застосувати до реакції, в якій беруть участь частинки з найбільшими рівноважними концентраціями. Рівноважна концентрація кожного реагенту R_i є сумою його початкової концентрації та змінювання концентрації внаслідок реакції:

$$[R_i] = c(R_i) + \Delta c(R_i). \quad (2.68)$$

Для вихідних реагентів змінювання концентрації $\Delta c(R_i)$ є від'ємною величиною.

Як згадувалося в розд. 1, для всіх учасників реакції однаковими є відношення кількості речовини до стехіометричного коефіцієнту. За цією закономірністю **змінюються концентрації** реагентів у реакції, що протікає при постійному об'ємі. Так, для реакції:



однаковою для всіх реагентів є величина відношень:

$$\frac{\Delta c(A)}{-v_A} = \frac{\Delta c(B)}{-v_B} = \frac{\Delta c(C)}{v_C} = \frac{\Delta c(D)}{v_D} = x. \quad (2.70)$$

В реакції загального вигляду (2.4) змінювання концентрації кожного реагенту виражається через одну й ту ж величину x :

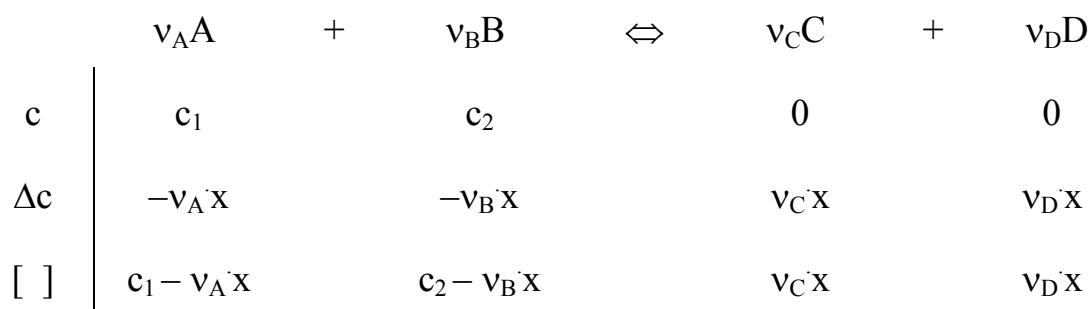
$$\frac{\Delta c(R_i)}{v_i} = x, \quad \Delta c(R_i) = v_i \cdot x;$$

$$[R_i] = c(R_i) + v_i \cdot x, \quad (2.71)$$

тоді рівняння ЗДМ (2.6) стає рівнянням з одним невідомим:

$$K^c = \prod_i \{c(R_i) + v_i \cdot x\}^{v_i}. \quad (2.72)$$

Обчислення зручно записувати у вигляді таблиці з трьох рядків під рівнянням реакції (схема Комаря)². Якщо реакція (2.69) відбувається при концентраціях реагентів $c(A) = c_1$ і $c(B) = c_2$, схема має вигляд:



Вирази для рівноважних концентрацій (нижній рядок) підставляють в рівняння ЗДМ і розв'язують його відносно x . Потім за цими виразами знаходять рівноважні концентрації всіх учасників реакції.

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.16.

Розрахувати рівноважний склад розчину оцтової кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/л.

Розв'язок.

Рівноважний склад розчину зумовлюється дисоціацією оцтової кислоти ($\lg K_a = -4,76$); дисоціацією води, як дуже слабкої кислоти ($\lg K_w = -14$), можна знехтувати. Заповнимо схему Комаря:

² Í.Í.Êñàäü (1900 - 1980) — ðîñòàíèð Ðàäå³àïóåéñüâ ààðæàáéñüâ òé³àäðíåðäàóó, çàññéñéè èàðààðè ð³³÷éíü íàððéñü³.

	CH_3COOH	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H^+
с	0,1		0		0
Δc	-x		x		x
[]	0,1-x		x		x

Підставимо вирази для рівноважних концентрацій в рівняння ЗДМ:

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

$$K_a = \frac{x^2}{0,1 - x}.$$

Рівновага реакції дисоціації зсунута вліво, тож можна припустити, що $x \ll 0,1$. Тоді квадратне рівняння спрощується:

$$K_a = \frac{x^2}{0,1},$$

звідси $x = \sqrt{0,1 \cdot K_a} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (моль/л). Ця величина складає всього 1,3% від 0,1; тож зроблене вище припущення справедливе. Тоді рівноважні концентрації дорівнюють:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / 1,3 \cdot 10^{-3} = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л)};$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 1,3 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ (моль/л)}.$$

Приклад 2.17.

На металеве золото подіяно розчином з молярною концентрацією азотної кислоти 3 моль/л. Якою буде концентрація золота(I) в розчині?

Розв'язок.

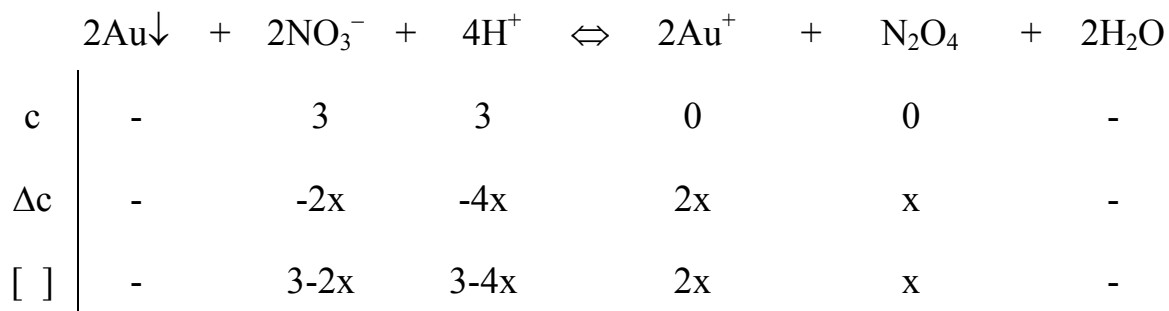
Реакція взаємодії золота з азотною кислотою складається з напівреакцій окислення і відновлення:

$$\text{Au} - 1e \Leftrightarrow \text{Au}^+, \lg K_1 = -28,81;$$

$$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}, \lg K_2 = 27,2.$$

$$\text{Для сумарної реакції } \lg K = 2(-28,81) + 27,2 = -30,42.$$

Під рівнянням цієї реакції заповнимо схему Комаря:



Підставимо одержані вирази рівноважних концентрацій до рівняння ЗДМ :

$$K = \frac{[\text{Au}^+]^2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^4},$$

$$10^{-30,42} = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(3-2x)^2 \cdot (3-4x)^4}.$$

Рівновага реакції зсунута вліво, тож можна припустити, що $4x \ll 3$, тоді й $2x \ll 3$, і рівняння спрощується:

$$10^{-30,42} = \frac{4x^3}{729}, \text{ звідси } x = \sqrt[3]{\frac{7,29 \cdot 10^{-28,42}}{4}} = 4,1 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрація золота(I) в розчині дорівнює:

$$[\text{Au}^+] = 2x = 2 \cdot 4,1 \cdot 10^{-10} = 8,2 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

2.4.2. Граничний зсув рівноваги хімічної реакції

Для реакцій, рівновага яких зсунута вправо ($\lg K > 0$), зручно перейти до **граничного складу**, припускаючи, що пряма реакція відбувається доти, доки не витратиться реагент, який взято в недостатку. Концентрації частинок після закінчення прямої реакції називаються граничними (c_{lim}):

$$c_{\text{lim}}(\text{R}_i) = c(\text{R}_i) + \Delta c_{\text{lim}}(\text{R}_i). \quad (2.73)$$

Для реагенту R, взятого в недостатку, $c_{\text{lim}}(\text{R}) = 0$, тоді

$$c(\text{R}) = \Delta c_{\text{lim}}(\text{R}), \quad (2.74)$$

тож за концентрацією цього реагенту обчислюють граничне значення x_{lim} для прямої реакції:

$$x_{\text{lim}} = c(\text{R})/\nu_{\text{R}}. \quad (2.75)$$

За знайденим значенням x_{lim} обчислюють значення $\Delta c_{\text{lim}}(\text{R}_i)$ для інших реагентів:

$$\Delta c_{\text{lim}}(R_i) = \nu_{R_i} \cdot x_{\text{lim}} \quad (2.76)$$

і їх граничні концентрації за рівнянням (2.73).

Потім розглядають зворотну реакцію, приймаючи для неї граничні концентрації за початкові. Для зворотної реакції $\lg K < 0$. Величина x буде малою порівняно з деякими граничними концентраціями, і розв'язання рівняння ЗДМ спрощується. Схема розв'язання складатиметься з п'яти рядків (див. приклад 2.18).

Приклади розв'язування задач

Приклад 2.18.

До 20 мл розчину з молярною концентрацією оцтової кислоти 0,250 моль/л додано 5 мл розчину з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,125 моль/л. Розрахувати рівноважний склад одержаного розчину.

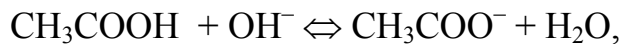
Розв'язок.

Обчислимо початкові концентрації реагентів в одержаному розчині:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,25 \cdot 20}{20 + 5} = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,125 \cdot 5}{20 + 5} = 0,025 \text{ моль/л}.$$

Оцтова кислота взаємодіє з лугом за реакцією:



для якої

$$\lg K = \lg K_a - \lg K_w = -4,76 + 14 = 9,24.$$

Рівновага реакції зсунута вправо, кислота взята в надлишку, тож можна припустити, що пряма реакція йде доти, доки не витратиться весь гідроксид. Граничне значення x_{lim} визначається початковою концентрацією гідроксиду, для якого $\Delta c_{\text{lim}} = c(\text{NaOH}) = 0,025$ моль/л, тож $x_{\text{lim}} = 0,025$. Заповнимо схему Комаря, додавши до неї рядки для граничного змінювання Δc_{lim} та граничних концентрацій:

	CH_3COOH	+	OH^-	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H_2O
с	0,2		0,025		0		
Δc_{lim}	-0,025		-0,025		0,025		

c_{lim}	0,175	0	0,025
Δc	x	x	-x
[]	0,175+x	x	0,025-x

Одержані вирази рівноважних концентрацій підставимо до рівняння ЗДМ:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}; \quad 10^{9,24} = \frac{0,025 - x}{(0,175 + x) \cdot x}$$

В останньому рівнянні величина x мала: вона характеризує протікання зворотної реакції, для якої $\lg K' = -\lg K = -9,24$. Припустивши, що $x \ll 0,025$, спростуємо рівняння:

$$10^{9,24} = \frac{0,025}{0,175 \cdot x},$$

звідки $x = \frac{0,025}{0,175} \cdot 10^{-9,24} = 8,2 \cdot 10^{-11}$, що цілком відповідає зробленому

припущенню.

Обчислимо рівноважні концентрації:

$$[\text{OH}^-] = x = 8,2 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,175 + x = 0,175 \text{ (моль/л)};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,025 - x = 0,025 \text{ (моль/л)};$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 8,2 \cdot 10^{-11} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

3. ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ПРОБИ ДО АНАЛІЗУ. РОЗЧИНЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ПРОБИ

3.1. Кислотно-основні рівноваги

В кислотно-основних реакціях приймають участь *протоліти* — речовини, що приєднують чи відщеплюють іон водню H^+ (протон). За Бренстедом, *кислота* — частинка, здатна відщеплювати іон водню, *основа* — частинка, здатна його приєднувати.

Кислотно-основні реакції можуть використовуватись як на етапі розчинення та підготовки проби, так і на етапі вимірювання аналітичного сигналу (кислотно-основне титрування). Це найбільш поширені рівноваги у водяних розчинах, бо ж сама вода є амфолітом, тобто і кислотою, і основою. Кислотні властивості розчину характеризує величина рН:

$$pH = - \lg a_{H^+} \approx - \lg [H^+].$$

Часто реагенти, що беруть участь у реакціях комплексоутворення, окислення і відновлення, розчинення осаду, мають кислотно-основні властивості. Тоді з головною реакцією конкурують кислотно-основні рівноваги за участю цих реагентів. Вплив конкуруючих реакцій на рівновагу головної реакції регулюють, здійснюючи аналітичні операції при заданому значенні рН.

3.1.1. рН розчинів кислот та основ

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

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

$$\begin{aligned} [H^+] &= c(H^+), \\ pH &= - \lg c(H^+). \end{aligned} \quad (3.1)$$

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

$$\begin{aligned} [H^+] &= K_w / c(OH^-), \\ pH &= - \lg K_w + \lg c(OH^-). \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$(3.3)$$

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

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

5) Константи ступінчастої дисоціації багатоосновних кислот знаходяться у послідовності:

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

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

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

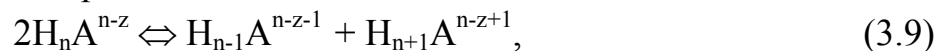


Іони OH^- , що утворилися за першим ступенем гідролізу, пригнічують гідроліз за наступними ступенями. Тому для обчислення рН розчину, що містить основу Бренстеда, досить, як правило, розглянути лише рівновагу реакції (3.4).

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



Сумарне рівняння реакції:



дає змогу за методом балансу реакції обчислити найбільші рівноважні концентрації частинок у розчині амфоліту. Підставивши їх у рівняння ЗДМ для реакції (3.7) або (3.8), можна обчислити $[H^+]$ і рН розчину.

Приклади розв'язування задач

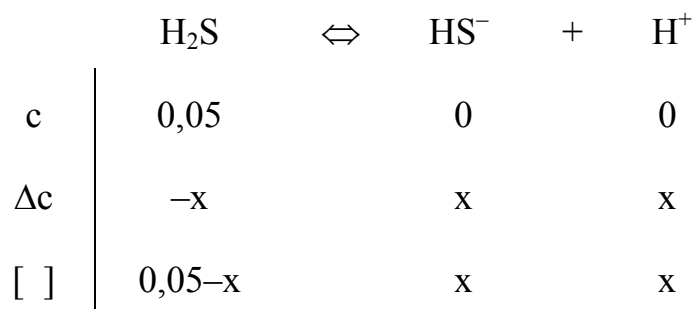
Приклад 3.1.

Розрахувати рН розчину з молярною концентрацією сірководню 0,05 моль/л.

Розв'язок.

Сірководнева кислота у водянному розчині двоосновна, згідно довідкових даних, $\lg K_{a1} = -7$, $\lg K_{a2} = -13,9$.

Розглянемо рівновагу дисоціації сірководню за першим ступенем:



Одержані вирази рівноважних концентрацій підставимо до рівняння ЗДМ:

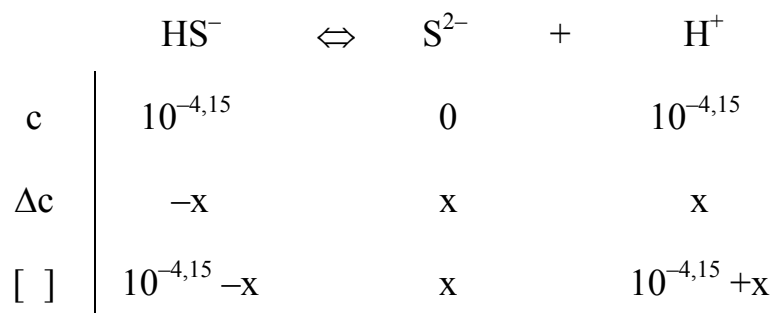
$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad 10^{-7} = \frac{x^2}{0,05 - x}.$$

Оскільки кислота слабка, можна припустити, що $x \ll 0,05$, тоді

$$10^{-7} = \frac{x^2}{0,05},$$

звідси $x = [\text{H}^+] = 10^{-4,15}$ моль/л, рН = 4,15.

Іони H^+ , що утворились на першому ступені дисоціації, пригнічують дисоціацію за другим ступенем:



$$K_{a1} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}; \quad 10^{-13,9} = \frac{x(10^{-4,15} + x)}{10^{-4,15} - x}.$$

Звідси $x = 10^{-13,9}$, що набагато менше значення $10^{-4,15}$, одержаного для першого ступеня дисоціації. Таким чином, дисоціація сірководню за другим ступенем практично не впливає на рівноважну концентрацію H^+ і значення рН.

Приклад 3.2.

Розрахувати рН розчину з молярною концентрацією ацетату натрію 0,2 моль/л.

Розв'язок.

Обчислимо константу ЗДМ для реакції гідролізу ацетату натрію:

$$\lg K = \lg K_H + \lg K_w = 4,76 - 14 = -9,24.$$

Розглянемо рівновагу реакції гідролізу:

	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-
c_0	0,2				0		0
Δc	-x				x		x
$[]$	0,2 - x				x		x

Одержані вирази рівноважних концентрацій підставимо до рівняння ЗДМ:

$$K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}, \quad 10^{-9,24} = \frac{x^2}{0,2 - x}.$$

Оскільки рівновага реакції зміщена вліво, можна припустити, що $x \ll 0,2$, тоді

$$10^{-9,24} = \frac{x^2}{0,2}.$$

Звідси $x = [OH^-] = 10^{-4,97}$ моль/л. Рівноважну концентрацію іонів водню знаходимо з іонного добутку для розчинника:

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-9,03},$$

$$pH = 9,03.$$

3.1.2. Буферні розчини

Для створення заданого і постійного значення рН у розчинах застосовують *буферні системи*. В них низька рівноважна концентрація іонів H^+ підтримується за рахунок хімічної реакції, в загальному вигляді



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

В такому розчині, згідно ЗДМ:

$$pH = \lg K_H + \lg \frac{[A]}{[HA]}. \quad (3.11)$$

Зсув рівноваги зменшує вплив зовнішніх чинників на рівноважну концентрацію H^+ . Коли до буферного розчину потрапляють додаткові іони H^+ , вони зв'язуються основою A , втрата іонів H^+ (внаслідок додавання лужних реагентів чи адсорбції) поповнюється зсувом рівноваги (3.10) вправо. Концентрації супряжених кислоти і основи мають бути досить високими, тоді вони практично не змінюються при зсуві рівноваги:

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

тож не змінюється і значення рН:

$$pH = \lg K_H + \lg \frac{c_A}{c_{HA}}. \quad (3.12)$$

Для обчислень значення рН або початкових концентрацій реагентів, необхідних для приготування розчину з заданим рН, зручно користуватись методом балансу реакції (розд. 2.4).

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

$$w = - \frac{dc_{H^+}}{dpH}, \quad (3.13)$$

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

Вираз для оцінки буферної ємності

$$w = 2,3 \left([H^+] + [OH]^{-1} + \left\{ \frac{1}{[HA]} + \frac{1}{[A]} \right\}^{-1} \right) \quad (3.14)$$

є наслідком диференціювання рівняння матеріального балансу для іонів водню у розчині, що містить супряжені кислоту та основу. Як правило, для

буферного розчину перші два доданки набагато менші третього; тож, нехтуючи ними,

$$w = 2,3 \left\{ \frac{1}{[\text{HA}]} + \frac{1}{[\text{A}]} \right\}^{-1} = 2,3 \left\{ \frac{1}{c_{\text{HA}}} + \frac{1}{c_{\text{A}}} \right\}^{-1}. \quad (3.15)$$

З цього виразу видно, що буферна ємність падає, коли зменшуються концентрації компонентів буферу— c_{HA} чи c_{A} .

Приклади розв'язання задач

Приклад 3.3.

Розрахувати рН буферного розчину, що містить мурашину кислоту HCOOH ($\lg K_a = -3,74$) з молярною концентрацією 0,1 моль/л та форміат натрію HCOONa з молярною концентрацією 0,2 моль/л.

Розв'язок.

Розглянемо рівновагу реакції, що забезпечує буферну дію розчину:

	HCOOH	\Leftrightarrow	HCOO^-	+	H^+
c_0	0,1		0,2		0
Δc	-x		x		x
$[]$	0,1-x		0,2+x		x

Тоді, згідно ЗДМ,

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}, \quad K_a = \frac{x(0,2+x)}{0,1-x}.$$

Оскільки $x \ll 0,1$, цим доданком можна знехтувати, тоді

$$K_a = \frac{x \cdot 0,2}{0,1}.$$

$$\text{Звідси } x = [\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot K_a}{0,2};$$

$$\text{pH} = -\lg x = -\lg 0,1 - \lg K_a + \lg 0,2 = 1 + 3,74 - 0,7 = 4,04.$$

Приклад 3.4.

В мірну колбу місткістю 100 мл введено 50 мл розчину з молярною концентрацією CH_3COOH 0,5 моль/л, 10 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 1,25 моль/л і доведено дистильованою водою до мітки. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

Розв'язок.

Обчислимо початкові концентрації реагентів:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \cdot 50/100 = 0,25 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaOH}) = 1,25 \cdot 10/100 = 0,125 \text{ моль/л}.$$

Для реакції між реагентами

$$\lg K = \lg K_a - \lg K_w = -4,76 + 14 = 9,24.$$

Рівновага цієї реакції зміщена вправо, тож для обчислень зручно перейти до граничного складу, приймаючи до уваги, що OH^- знаходиться в недостатці і повністю витрачається на пряму реакцію:

	CH_3COOH	+	OH^-	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H_2O
c_0	0,25		0,125		0		
Δc_{lim}	-0,125		-0,125		0,125		
c_{lim}	0,125		0		0,125		
Δc	x		x		-x		
[]	0,125+x		x		0,125-x		

Тоді, згідно ЗДМ,

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]},$$

$$10^{9,24} = \frac{0,125 - x}{(0,125 + x)x}.$$

Звідси, при $x \ll 0,125$

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-9,24}; [\text{H}^+] = K_w[\text{OH}^-]^{-1} = 10^{-4,76},$$

$$\text{pH} = 4,76.$$

Приклад 3.5.

Як приготувати 200 мл буферного розчину з рН= 4, скориставшись розчинами з молярними концентраціями оцтової кислоти CH_3COOH 0,2 моль/л і ацетату натрію CH_3COONa 0,1 моль/л ($\lg K_a = -4,76$)?

Розв'язок.

Позначимо об'єм розчину кислоти V мл, тоді об'єм розчину ацетату натрію дорівнюватиме $(200 - V)$ мл. Початкові концентрації дорівнюють:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \cdot V/200 \text{ (моль/л),}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,1 \cdot (200 - V)/200 \text{ (моль/л).}$$

При рН = 4 рівноважна концентрація іонів водню $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л.

Розглянемо рівновагу реакції, що забезпечує буферну дію розчину:

	CH_3COOH	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H^+
c_0	$\frac{0,2V}{200}$		$\frac{0,1(200 - V)}{200}$		0
Δc	-10^{-4}		10^{-4}		10^{-4}
[]	$\frac{0,2V}{200} - 10^{-4}$		$\frac{0,1(200 - V)}{200} + 10^{-4}$		10^{-4}

Рівняння ЗДМ має вигляд:

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

Оскільки величина 10^{-4} повинна бути набагато меншою, ніж концентрації компонентів буферу, можна вважати, що

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2V}{200}; [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,1(200 - V)}{200}. \text{ Підставивши ці вирази}$$

до рівняння ЗДМ, одержуємо:

$$K_a = \frac{0,1 \cdot (200 - V) \cdot 10^{-4}}{0,2 \cdot V}$$

Розв'язавши це рівняння, одержуємо значення $V = 133,3$ мл.

Таким чином, для приготування буферного розчину треба внести до мірної колби місткістю 200 мл 133,3 мл розчину CH_3COONa та довести до мітки розчином кислоти.

$$K_a = \frac{0,1 \cdot (200 - V) \cdot 10^{-4}}{0,2 \cdot V}$$

Розв'язавши це рівняння, одержуємо значення $V = 148,2$ мл.

Таким чином, для приготування буферного розчину треба внести до мірної колби місткістю 200 мл 148,2 мл розчину CH_3COOH та довести до мітки розчином кислоти.

Задачі для самостійної роботи

3.1. В табл.3.1 наведено назви, формули та концентрації слабких кислот. Обчислити рН в розчинах цих кислот.

Таблиця 3.1

№ варіанта	Назва кислоти	Формула	Концентрація, моль/л
1	Бензойна кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,01
2	Ціановоднева кислота	HCN	0,2
3	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,05
4	Хлорноватиста кислота	HClO	0,1
5	Мурашина кислота	HCOOH	0,5
6	Розчин CO_2 у воді	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,01
7	Сірководнева кислота	H_2S	0,02
8	Фосфорна кислота	H_3PO_4	0,5
9	Пропіонова кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	0,05
10	Масляна кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,04
11	Акрилова кислота	$\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	0,4
12	Глікольова кислота	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	0,2
13	Йодновата кислота	HIO_3	0,1
14	Йодна кислота	HIO_4	0,1
15	Валеріянова кислота	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	0,1
16	Капронова кислота	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	0,01
17	Амінооцтова кислота	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0,1
18	Хлорид амонію	NH_4Cl	0,25

Продовження табл.3.1

№ варіанта	Назва кислоти	Формула	Концентрація, моль/л
19	Бромцтова кислота	BrCH_2COOH	0,1
20	Дихлороцтова кислота	Cl_2CHCOOH	0,2
21	Йодоцтова кислота	ICH_2COOH	0,1
22	Хлороцтова кислота	ClCH_2COOH	0,3
23	Пероксид водню	H_2O_2	0,5
24	Саліцилова кислота	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	0,01

3.2. В табл.3.2 наведено назви, формули та концентрації основ. Обчислити рН в розчинах цих основ.

Таблиця 3.2

№ варіанта	Назва основи	Формула основи	Концентрація, моль/л
1	Аміак	NH_3	0,5
2	Анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,001
3	Гідразин	N_2H_4	0,2
4	Гідроксиламін	NH_2OH	0,1
5	Диметиламін	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,001
6	Дифеніламін	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,001
7	Діетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,05
8	1-Нафтиламін	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	0,001
9	2-Нафтиламін	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	0,004
10	8-Оксихінолін	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	0,001
11	Піридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,01
12	Триметиламін	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,002
13	Триетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,005
14	Хінолін	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	0,001
15	Етиламін	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,01

3.3. В табл.3.3 наведено назви, формули та концентрації солей. Обчислити рН в розчинах цих солей.

Таблиця 3.3

№ варіанта	Назва солі	Формула солі	Концентрація, моль/л
1	Фенолят натрію	C_6H_5ONa	0,01
2	Ацетат амонію	CH_3COONH_4	0,4
3	Хлорид амонію	NH_4Cl	0,5
4	Оксалат натрію	$Na_2C_2O_4$	0,1
5	Фталат натрію	Na_2Ft	0,01
6	Фосфат натрію	Na_3PO_4	0,05
7	Карбонат калію	K_2CO_3	0,02
8	Ціанід калію	KCN	0,01
9	Сульфід натрію	Na_2S	0,2
10	Сульфит натрію	Na_2SO_3	0,4
11	Салицілат натрію	Na_2Sal	0,05
12	Арсенат натрію	Na_3AsO_4	0,001
13	Форміат калію	$HCOOK$	0,02
14	Цитрат натрію	Na_3Cit	0,01
15	Нітрит натрію	$NaNO_2$	0,1

3.4. Буферний розчин містить мурашину кислоту $HCOOH$ та форміат натрію $HCOONa$ з молярними концентраціями 0,1 моль/л. Розрахувати рН розчину.

(3,74)

3.5. В мірну колбу місткістю 200 мл введено 20 мл розчину з молярною концентрацією $HCOOH$ 1 моль/л, 1,36 г $HCOONa$ і доведено дистильованою водою до мітки. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(3,74)

3.6. Змішано по 25 мл розчинів з молярною концентрацією $HCOOH$ 0,2 моль/л і молярною концентрацією $HCOONa$ 0,1 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(3,44)

3.7. В мірну колбу місткістю 100 мл введено 20 мл розчину з молярною концентрацією аміаку NH_3 2 моль/л, 30 мл розчину з молярною концентрацією хлориду амонію NH_4Cl 1 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(9,37)

3.8. Для приготування буферного розчину об'ємом 500 мл використано 100 мл розчину з молярною концентрацією NH_3 0,5 моль/л та 5,35 г NH_4Cl . Розрахувати рН такого розчину.

(8,94)

3.9. Буферний розчин містить 0,02 моль/л хлориду амонію та 0,2 моль/л аміаку. Розрахувати рН такого розчину.

(10,24)

3.10. Для приготування буферного розчину об'ємом 1 л використано 200 мл розчину з молярною концентрацією оцтової кислоти CH_3COOH 2,5 моль/л і 41 г оцтовокислого натрію CH_3COONa . Розрахувати рН такого розчину.

(4,76)

3.11. Змішано 200 мл розчину з молярною концентрацією CH_3COOH 2,5 моль/л і 800 мл розчину з молярною концентрацією CH_3COONa 0,5 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(4,66)

3.12. Змішано однакові об'єми розчинів з молярними концентраціями дигідрофосфату калію KH_2PO_4 0,1 моль/л і гідрофосфату калію K_2HPO_4 0,2 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(7,50)

3.13. В мірну колбу місткістю 100 мл введено 1,06 г карбонату натрію Na_2CO_3 , 0,84 г гідрокарбонату натрію $NaHCO_3$ і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(10,33)

3.14. В мірну колбу місткістю 500 мл введено 6 г дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 , 14,2 г гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.

(7,50)

3.15. В мірну колбу місткістю 250 мл введено 50 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,5 моль/л, 100 мл розчину з молярною концентрацією NaHCO_3 0,25 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(10,33)

3.16. Змішано 30 мл розчину з молярною концентрацією NH_3 0,5 моль/л і 20 мл розчину з молярною концентрацією NH_4Cl 0,25 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(9,72)

3.17. Змішано однакові об'єми розчинів з молярними концентраціями дигідроцитрату калію KH_2Cit і гідроцитрату калію K_2HCit 0,2 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(4,76)

3.18. В мірну колбу місткістю 250 мл введено 50 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,5 моль/л, 2,1 г NaHCO_3 і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(10,33)

3.19. В мірну колбу місткістю 200 мл введено 10 мл розчину з молярною концентрацією аміаку 4 моль/л, 20 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 1 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(9,24)

3.20. Змішано по 20 мл розчинів з молярними концентраціями CH_3COONa 0,5 моль/л та HCl 0,2 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(4,94)

3.21. В мірну колбу місткістю 100 мл введено 50 мл розчину з молярною концентрацією CH_3COOH 0,25 моль/л, 10 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,75 моль/л і доведено дистильованою водою до мітки. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(4,94)

3.22. В мірну колбу місткістю 1 л введено 100 мл розчину з молярною концентрацією HCOOH 0,5 моль/л, 200 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1 моль/л і доведено дистильованою водою до мітки. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(3,58)

3.23. Змішано 100 мл розчину з молярною концентрацією HCOONa 0,6 моль/л та 200 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,15 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(3,76)

3.24. До розчину об'ємом 72 мл з молярною концентрацією фосфату натрію Na_2PO_4 1 моль/л додано 28 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти HCl 2 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(12,89)

3.25. В мірну колбу місткістю 1 л введено 21,4 г хлориду амонію NH_4Cl , 200 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 1 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(9,24)

3.26. Змішано 150 мл розчину з молярною концентрацією NaH_2PO_4 1 моль/л та 100 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 1 моль/л. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(7,50)

3.27. В мірну колбу місткістю 100 мл внесено наважку K_2HPO_4 масою 2,61 г, 50 мл розчину HCl з молярною концентрацією 0,1 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(7,50)

3.28. В мірну колбу місткістю 1 л внесено наважки K_2HPO_4 масою 27,84 г, 100 мл розчину з молярною концентрацією KOH 0,6 моль/л і доведено до мітки дистильованою водою. Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(12,13)

3.29. В розчині об'ємом 250 мл з молярною концентрацією HCl 0,10 моль/л розчинено наважку Na_2PO_4 масою 8,20 г. Розрахувати рН одержаного буферного розчину. (Змінюванням об'єму розчину, знехтувати).
(12,35)

3.30. До розчину об'ємом 100 мл з молярною концентрацією KH_2PO_4 0,3 моль/л додано 50 мл розчину з такою ж молярною концентрацією KOH . Розрахувати рН одержаного буферного розчину.
(7,20)

3.31. До буферного розчину об'ємом 50 мл, який містить нітрит натрію та азотисту кислоту з молярними концентраціями 0,04 моль/л, додано 50 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,02 моль/л. Як зміниться рН розчину?

(Зменшиться від 3,15 до 2,67)

3.32. До буферного розчину об'ємом 20 мл, який містить аміак та хлорид амонію з молярними концентраціями 0,2 моль/л, додано 20 мл розчину з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,06 моль/л. Як зміниться рН розчину?

(Збільшиться від 9,24 до 9,51)

3.33. Який об'єм розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,2 моль/л необхідно додати до розчину об'ємом 80 мл з молярною концентрацією фосфату натрію 0,1 моль/л, щоб рН одержаного розчину дорівнював 7,2?

(60 мл)

3.34. Як приготувати 250 мл буферного розчину з рН 4,5, якщо в лабораторії є розчин з молярною концентрацією формиату натрію 0,2 моль/л та розчин з молярною концентрацією мурашиної кислоти 0,3 моль/л?

(Внести до мірної колби місткістю 250 мл 26,6 мл розчину кислоти та довести до мітки розчином формиату натрію)

3.35. Які об'єми розчинів з молярними концентраціями H_3PO_4 0,3 моль/л і NaOH 0,2 моль/л треба взяти, щоб приготувати 50 мл буферного розчину з рН 9,0?

(20 мл розчину H_3PO_4 , 30 мл розчину NaOH)

3.36. Які об'єми розчинів з молярними концентраціями NH_3 3 моль/л і NH_4Cl 0,1 моль/л треба взяти для приготування 500 мл буферного розчину з рН 10,24?

(375 мл розчину NH_4Cl і 125 мл розчину NH_3)

3.37. Які об'єми розчинів з молярними концентраціями HCOONa 0,2 моль/л та HCOOH 0,3 моль/л треба взяти для приготування буферного розчину об'ємом 250 мл з рН 4,74.

(103 мл розчину HCOOH і 147 мл розчину HCOONa)

3.38. Які об'єми розчинів з молярними концентраціями Na_2HPO_4 та NaH_2PO_4 0,1 моль/л треба взяти для приготування 1 л буферного розчину з рН 7,2.

(По 500 мл кожного розчину)

3.39. Як приготувати 200 мл буферного розчину з рН 4,76, скориставшись розчинами з молярними концентраціями CH_3COOH 0,2 моль/л і CH_3COONa 0,1 моль/л?

(Внести до мірної колби місткістю 200 мл 133,3 мл розчину CH_3COONa та довести до мітки розчином кислоти)

3.40. Як приготувати 100 мл буферного розчину з рН 7,2, скориставшись розчинами з молярними концентраціями KH_2PO_4 0,1 моль/л та K_2HPO_4 0,2 моль/л?

(Внести до мірної колби місткістю 100 мл 66,7 мл розчину KH_2PO_4 та довести до мітки розчином K_2HPO_4)

3.41. Як приготувати 200 мл буферного розчину з рН 4,0, скориставшись розчинами з молярними концентраціями K_2HCit 0,2 моль/л та KH_2Cit 0,1 моль/л?

(Внести до мірної колби місткістю 200 мл 15,7 мл розчину K_2HCit та довести до мітки розчином KH_2Cit)

3.42. Як приготувати 1 л буферного розчину з рН 4,76, скориставшись розчинами з молярними концентраціями CH_3COOH 0,2 моль/л та NaOH 0,1 моль/л?

(Змішати по 500 мл розчинів CH_3COOH та NaOH)

3.43. Який об'єм розчину з молярною концентрацією HCl 0,2 моль/л необхідно додати до 50 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,1 моль/л, щоб одержати буферний розчин з рН 10,6?

(8,77 мл)

3.44. Який об'єм розчину з молярною концентрацією HCl 0,4 моль/л необхідно додати до 250 мл розчину з молярною концентрацією Na_2HPO_4 0,2 моль/л, щоб одержати розчин з рН 6,0?

(235 мл) *117,6*

3.45. Яку масу наважки CH_3COONa треба взяти для приготування 1 л буферного розчину з рН 4,76, якщо молярна концентрація CH_3COOH в розчині дорівнює 0,1 моль/л?

(8,2 г)

3.46. Яку масу наважки KH_2PO_4 треба взяти для приготування 250 мл буферного розчину з рН 7,2, якщо молярна концентрація K_2HPO_4 в розчині дорівнює 0,2 моль/л?

(6,8 г)

3.47. Яку масу наважки K_2HCit треба взяти для приготування 200 мл буферного розчину з рН 4,0, якщо молярна концентрація K_2HCit в розчині дорівнює 0,2 моль/л?

(52,9 г)

3.2. Окисно-відновні рівноваги

3.2.1. Потенціал системи і його зв'язок з константою ЗДМ

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



Форми Ox і Red складають редокс-пару.

У передачі електронів буде приймати участь занурений у розчин металевий електрод (з інертного металу, наприклад, із платини, або з металу, що є відновленою формою). На електроді виникає потенціал, що відображає здатність системи приймати чи віддавати електрони. Цей потенціал, вимірний відносно стандартного електрода порівняння (водневий електрод), називається *електродним потенціалом* або *потенціалом системи* (E). При $E > 0$ в системі переважають окислювальні властивості (рівновага (3.16) зсунута вправо), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага (3.16) зсунута вліво).

Потенціал системи залежить від складу розчину у відповідності з рівнянням Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (3.17)$$

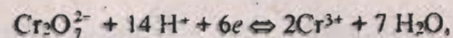
де a_{Red} і a_{Ox} — активності відновленої і окисленої форм;

E° — формальний потенціал напівреакції (3.16);

n_e — кількість електронів, які вивільняються при окисненні відновленої форм дорівнюють 1.

При $a_{\text{Red}} = a_{\text{Ox}} = 1$ потенціал системи дорівнює 0,059 В при $n_e = 1$.

Рівняння (3.17) має той же вигляд, як вираз ЗДМ для редокс-пар (3.16) (з урахуванням середнього заряду електронів). Наприклад, для пари $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3.16) рівняння (3.17) має вигляд:



рівняння Нернста має вигляд

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

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

Стандартний потенціал пов'язаний з константою ЗДМ напівреакції:

$$E^\circ = \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg K \quad (3.18)$$

Рівняння Нернста часто застосовують у концентраційному вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.19)$$

а за наявності конкуруючих реакцій — у вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{c^*(\text{Red})}{c^*(\text{Ox})} \quad (3.20)$$

де $c^*(\text{Red})$ — концентрація множини продуктів, що містять відновлену форму речовини;

$c^*(\text{Ox})$ — концентрація множини продуктів, що містять окислену форму речовини;

E° — формальний потенціал. Його значення залежить від складу розчину аналогічно тому, як це спостерігається для умовних констант ЗДМ (розд. 2.2.3).

Потенціал системи відноситься до розчину в цілому. Якщо до розчину потрапили компоненти різних редокс-пар, вони взаємодіють між собою. В результаті встановлюється такий рівноважний склад, при якому рівняння Нернста для всіх редокс-пар відповідають одному й тому ж значенню потенціалу системи (E).

3.2.2. Застосування окисно-відновних реакцій на стадіях розчинення та попередньої підготовки проби

Порівнюючи електродні потенціали для різних пар Ox - Red, можна зробити висновки про можливість протікання окислювально-відновних реакцій. Якщо потенціал системи з напівреакцією

3.2. Окислювально-відновні рівноваги

3.2.1. Потенціал системи і його зв'язок з константою ЗДМ

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



Форми Ox і Red складають редокс-пару.

У передачі електронів буде приймати участь занурений у розчин металевий електрод (з інертного металу, наприклад, із платини, або з металу, що є відновленою формою). На електроді виникає потенціал, що відображає здатність системи приймати чи віддавати електрони. Цей потенціал, вимірний відносно стандартного електроду порівняння (водневий електрод), називається *електродним потенціалом* або *потенціалом системи* (E). При $E > 0$ в системі переважають окислювальні властивості (рівновага (3.16) зсунута вправо), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага (3.16) зсунута вліво).

Потенціал системи залежить від складу розчину у відповідності з рівнянням Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}, \quad (3.17)$$

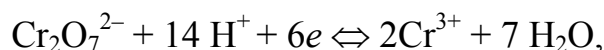
де a_{Red} і a_{Ox} — активності відновленої і окисленої форм;

n_e — кількість електронів у напівреакції (3.16);

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

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

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



рівняння Нернста має вигляд:

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

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

Стандартний потенціал пов'язаний з константою ЗДМ напівреакції:

$$E^\circ = \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg K. \quad (3.18)$$

Рівняння Нернста часто застосовують у концентраційному вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}, \quad (3.19)$$

а за наявності конкуруючих реакцій — у вигляді:

$$E = E^{\circ'} - \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg \frac{c^*(\text{Red})}{c^*(\text{Ox})}, \quad (3.20)$$

де $c^*(\text{Red})$ — концентрація множини продуктів, що містять відновлену форму речовини;

$c^*(\text{Ox})$ — концентрація множини продуктів, що містять окислену форму речовини;

$E^{\circ'}$ — формальний потенціал. Його значення залежить від складу розчину аналогічно тому, як це спостерігається для умовних констант ЗДМ (розд. 2.2.3).

Потенціал системи відноситься до розчину в цілому. Якщо до розчину потрапили компоненти різних редокс-пар, вони взаємодіють між собою. В результаті встановлюється такий рівноважний склад, при якому рівняння Нернста для всіх редокс-пар відповідають одному й тому ж значенню потенціалу системи (E).

3.2.2. Застосування окислювально-відновних реакцій на стадіях розчинення та попередньої підготовки проби

Порівнюючи електродні потенціали для різних пар $\text{Ox} - \text{Red}$, можна зробити висновки про можливість протікання окислювально-відновних реакцій. Якщо потенціал системи з напівреакцією



дорівнює E_1 , а потенціал системи з напівреакцією



дорівнює E_2 , то при заданих концентраціях окислювачем Ox_1 можна окислити реагент Red_2 , якщо

$$E_1 > E_2.$$

В цих умовах окислювач Ox_2 не окислить реагент Red_1 .

При виборі реагентів для окислювально-відновних перетворень досить порівняти значення стандартних потенціалів відповідних напівреакцій: окислювач Ox_1 можна застосувати для окислення реагенту Red_2 , якщо

$$E^{\circ}_1 \gg E^{\circ}_2. \quad (3.23)$$

Відновником Red_1 можна відновити реагент Ox_2 , якщо

$$E^{\circ}_1 \ll E^{\circ}_2. \quad (3.24)$$

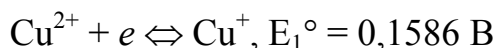
Приклади розв'язування задач

Приклад 3.6.

Мідь(II) відновлюється до міді(I). Як зміниться стандартний потенціал пари Cu^{2+} / Cu^+ в присутності хлориду?

Розв'язок.

Для напівреакції



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E_1^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]}$$

В присутності хлориду утворюється малорозчинний хлорид міді(I), і рівняння напівреакції, записане для переважаючих компонентів, набуває вигляду:



йому відповідає рівняння Нернста

$$E = E_2^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]}$$

За добутком розчинності ($\lg K_s = -6,73$):

$$[Cu^+] = K_s [Cl]^{-1}$$

Підставимо цей вираз у перше з рівнянь Нернста:

$$E = E_1^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \lg K_s - \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]}$$

Порівнюючи одержаний вираз з другим рівнянням Нернста, бачимо, що:

$$E_2^{\circ} = E_1^{\circ} - \frac{2,303RT}{F} \lg K_s.$$

$$E_2^{\circ} = 0,1586 - 0,059(-6,73) = 0,5557(\text{В}),$$

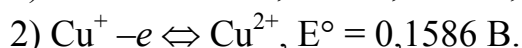
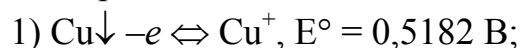
значить, у присутності хлориду посилюються окислювальні властивості пари $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$.

Приклад 3.7.

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

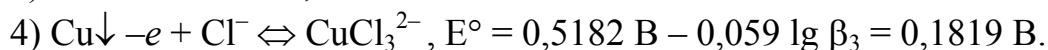
Розв'язок.

Мідь розчиняється внаслідок окислення:



Розглянемо напівреакції, що зумовлюють розчинення в різних розчинниках.

У розчині HCl :



Окислення міді не відбудеться, оскільки $E^\circ_{(3)} < E^\circ_{(4)}$.

У концентрованій сірчаній кислоті:



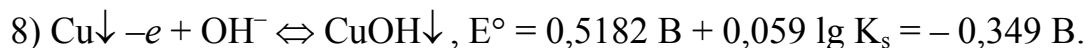
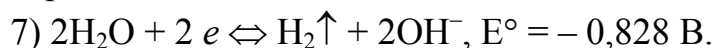
Окислення міді теж не відбудеться, оскільки $E^\circ_{(5)} < E^\circ_{(1)}$.

У концентрованій азотній кислоті:



Окислення міді відбудеться, оскільки $E^\circ_{(6)} > E^\circ_{(1)}$.

У розчині NaOH :



Окислення міді не відбудеться, оскільки $E^\circ_{(8)} > E^\circ_{(7)}$.

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

Задачі та вправи для самостійної роботи

3.48. Як зміняться потенціали пар, наведених в таблиці, при переході від кислого середовища (рН 2) до лужного (рН 14)?

№ варіанту	Пара	№ варіанту	Пара
1	Al^{3+}/Al	8	Ni^{2+}/Ni

2	Bi^{3+}/Bi	9	Pb^{2+}/Pb
3	Cd^{2+}/Cd	10	Zn^{2+}/Zn
4	Co^{2+}/Co	11	Mn^{2+}/Mn
5	Fe^{3+}/Fe	12	Cr^{3+}/Cr
6	Mg^{2+}/Mg	13	Ca^{2+}/Ca
7	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	14	Cu^{2+}/Cu

3.49. Деякі природні сполуки розчиняють в HCl з додаванням відновників (Al , Sn(II) , H_2O_2). Чи можна у такий спосіб розчинити сполуки, наведені в таблиці?

№ варіанту	Сполука	Відновник
1	Гематит Fe_2O_3	Al
2	Магнетит Fe_3O_4	SnCl_2
3	Лимоніт Fe_2O_3	SnCl_2
4	Піролюзит MnO_2	H_2O_2

3.50. Деякі природні сполуки розчиняють в HCl з додаванням окислювачів (KClO_3 , NaClO_2). Чи можна у такий спосіб розчинити сполуки, наведені в таблиці?

№ варіанту	Сполука	Окислювач
1	Сфалерит ZnS	KClO_3
2	Sb_2S_3	NaClO_2
3	Кіновар HgS	NaClO_2
4	SnS	KClO_3

3.51. Для мінералів, наведених в таблиці, скласти рівняння реакцій розчинення їх в HCl та HNO_3 . Яку з кислот слід застосувати для розчинення?

№ варіанту	Мінерал
1	Галеніт PbS
2	Вісмутит Bi_2S_3
3	Мідяний блиск Cu_2S
4	Ковелин CuS

3.52. Для розчинення металів та сплавів застосовують розчини HCl , HNO_3 , H_2SO_4 або NaOH . Обрати розчинник для розчинення кожного металу

чи сплаву на його основі (див.табл.). Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

№ варіанту	Метал	№ варіанту	Метал
1	Залізо	4	Алюміній
2	Свинець	5	Магній
3	Олово	6	Цинк

3.3. Комплексоутворення. Маскування компонентів

Комплексні сполуки утворюються за рахунок координаційних (донорно-акцепторних) зв'язків. Донорний атом ліганду передає неподілену електронну пару іонові металу, який має вільні електронні орбіталі.

Реакції утворення розчинних комплексів широко застосовують для маскування компонентів, які заважають аналізу. *Маскування* — це *зниження рівноважної концентрації компоненту* до рівня, на якому практично не відбуваються небажані реакції чи стає зневажаюче малим вплив компоненту на аналітичний сигнал, що вимірюється.

Ефективність маскування іонів металу характеризує коефіцієнт маскування Φ :

$$\Phi = \frac{c(M^{z+})}{[M^{z+}]} \quad (3.25)$$

Якщо маскування здійснюється за рахунок реакцій



при i від 1 до N , то коефіцієнт маскування дорівнює:

$$\Phi = \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i, \quad (3.26)$$

а при надлишку маскуючого реагенту L :

$$\Phi = \sum_{i=0}^N \beta_i \{c(L)\}^i. \quad (3.27)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 3.8.

Яким має бути коефіцієнт маскування міді(II), щоб у розчині з молярною концентрацією $\text{Cu}^{2+} 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при рН 7 не випав осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Розв'язок.

Осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не утвориться, якщо

$$[\text{Cu}^{2+}] < K_s / [\text{OH}^-]^2,$$

при рН 7 $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{Cu}^{2+}] < 10^{-20,35+14}$,

$$[\text{Cu}^{2+}] < 10^{-6,35}.$$

Тоді коефіцієнт маскування має бути:

$$\Phi > 10^{-3} / 10^{-6,35}, \Phi > 2200.$$

Задачі для самостійної роботи

3.53. Яким має бути коефіцієнт маскування іонів металу, щоб при заданих значеннях рН у розчині (див. табл.) не утворювався осад відповідного гідроксиду ?

№ варіанту	Іон металу	Концентрація, моль/л	рН
1	Fe^{3+}	0,05	10
2	Mn^{2+}	0,1	10
3	Cd^{2+}	0,05	9
4	Co^{2+}	0,01	8
5	Al^{3+}	0,001	5
6	Fe^{3+}	0,01	6
7	Fe^{2+}	0,02	8
8	Ni^{2+}	0,005	9

3.54. У скільки разів зменшиться концентрація незв'язаних іонів металу в присутності маскуючого реагенту (див. табл.) ?

№ варіанту	Іон металу	Концентрація іону металу, моль/л	Маскуючий реагент	Концентрація маскуючого реагенту, моль/л
------------	------------	----------------------------------	-------------------	--

1	Ag^+	0,1	KBr	0,5
2	Bi^{3+}	0,4	KI	4
3	Cd^{2+}	0,2	KCN	1
4	Al^{3+}	0,035	NaF	0,3
5	Fe^{3+}	0,01	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	0,1
6	Al^{3+}	0,01	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,1

3.55. Яким має бути коефіцієнт маскування Ag^+ , щоб у розчині з молярними концентраціями AgNO_3 0,02 моль/л і $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 моль/л осаджувався тільки гідроксид кадмію ?

($1,1 \cdot 10^9$).

3.56. Яким має бути коефіцієнт маскування Cu^{2+} , щоб у розчині з молярними концентраціями $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 моль/л і $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,001 моль/л осаджувався тільки гідроксид заліза ?

($2,9 \cdot 10^{-5}$).

3.57. Яким має бути коефіцієнт маскування Pb^{2+} , щоб у розчині з молярними концентраціями $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 моль/л і $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 моль/л осаджувався тільки гідроксид заліза ?

($1,8 \cdot 10^{-9}$).

3.58. Яким має бути коефіцієнт маскування Cd^{2+} , щоб у розчині з молярними концентраціями $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,025 моль/л і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,05 моль/л осаджувався тільки гідроксид алюмінію ?

($1,9 \cdot 10^{-7}$).

3.59. Яким має бути коефіцієнт маскування Cu^{2+} , щоб у розчині з молярними концентраціями $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 моль/л і $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,05 моль/л осаджувався тільки гідроксид алюмінію ?

($1,4 \cdot 10^{-2}$).

3.4. Рівноваги осад-розчин при виділенні і розділенні компонентів

3.4.1. Черговість утворення осадів

В системі, що містить два осади зі спільним аніоном, рівноважні концентрації катіонів знаходяться у відношенні, яке визначається добутками розчинності цих осадів. Наприклад, у розчині над осадами BaSO_4 , $\lg K_s = -$

9,96, та SrSO_4 , $\lg K_s = -6,50$, рівноважний склад має задовольняти двом рівнянням ЗДМ:

$$\begin{aligned}[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 10^{-9,96}, \\ [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 10^{-6,5}.\end{aligned}$$

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

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

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

$$\frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{Sr}^{2+})} > 10^{-3,46},$$

то в процесі утворення першого осаду значення дробу повинно зменшуватись, тож першим випаде осад сульфату барію.

Якщо

$$\frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{Sr}^{2+})} < 10^{-3,46},$$

то в процесі утворення першого осаду значення дробу повинно збільшуватись. Для цього повинен зменшитися знаменник дробу, тож першим випаде осад сульфату стронцію. В цьому випадку осад сульфату барію почне випадати лише тоді, коли концентрація Sr^{2+} зменшиться до значення $[\text{Sr}^{2+}] = 10^{3,46} \cdot c(\text{Ba}^{2+})$.

Аналогічно визначається черговість осадження осадів, що мають спільний катіон.

Приклади розв'язування задач

Приклад 3.9.

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

Розв'язок.

Рівняння ЗДМ для осадів AgCl та PbCl_2 мають вигляд:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 10^{-9,74}, \\ [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 &= 10^{-4,87}. \end{aligned}$$

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

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

Обчислимо відношення початкових концентрацій, аналогічне відношенню рівноважних концентрацій:

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

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

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

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]^2 &= c(\text{Pb}^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18}, \\ [\text{Ag}^+] &= 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

3.4.2. Промивання осадів

При відділенні осаду від розчину, в якому він утворився, частинки осаду утримують на своїй поверхні деяку кількість розчину з розчиненими реагентами. Зумовлене цим явищем забруднення осаду називають механічними. Щоб їх позбавитись, осад промивають декантацією (якщо осад кристалічний) або на фільтрі (якщо осад аморфний і об'ємний). Ефективність видалення забруднень оцінюють за формулою Бунзена:

$$c_n = c_o \left(\frac{V_o}{V_o + V} \right)^n, \quad (3.28)$$

де c_o — концентрація реагенту-забруднення в розчині, де утворився осад;
 c_n — концентрація забруднення у розчині, що утримується осадом, після n -ного промивання;

V_o — об'єм розчину, що утримується осадом;

V — об'єм однієї порції промивної рідини.

На практиці осади утримують забруднення не тільки механічно, але й за рахунок адсорбції, тому оцінка забруднень за рівнянням (3.28) виявляється дещо заниженою.

Приклади розв'язування задач

Приклад 3.10.

Для осадження хлориду срібла до наважки AgNO_3 масою 5 г, розчиненої в 350 мл дистильованої води, додано 5 мл розчину з масовою часткою HNO_3 25% та 40 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л. При промиванні декантацією осад утримує 1 мл рідини. Скільки разів необхідно промити осад водою порціями по 5 мл, щоб у рідині, утримуваній осадом, концентрація іонів Cl^- не перевищувала $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

Розв'язок.

Об'єм розчину, де випав осад, дорівнює 395 мл.

Обчислимо концентрацію Cl^- в розчині над осадом:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{HCl}) - n(\text{AgNO}_3)}{V} = \frac{4 \cdot 10^{-2} - (5/170)}{0,395} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Згідно формули Бунзена:

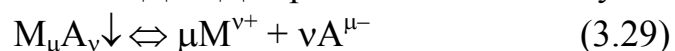
$$2 \cdot 10^{-7} = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{1}{1+5} \right)^n.$$

Звідси, після логарифмування:

$$n = 5 + \lg 1,4 / \lg 6 = 6,6 \sim 7.$$

3.4.3. Дослідження повноти осадження компоненту та вибір оптимальних умов осадження

Розчинність осаду пов'язана з рівноважними концентраціями продуктів розчинення, тому рівновагу розчинення зручніше характеризувати концентраційною формою рівняння ЗДМ. Для реакції в загальному вигляді



концентраційний вираз ЗДМ має вигляд :

$$K_s^c = [M^{v+}]^\mu [A^{\mu-}]^\nu.$$

Значення концентраційного добутку розчинності K_s^c залежить від природи розчинника, температури та іонної сили розчину. У довідниках, як пра-

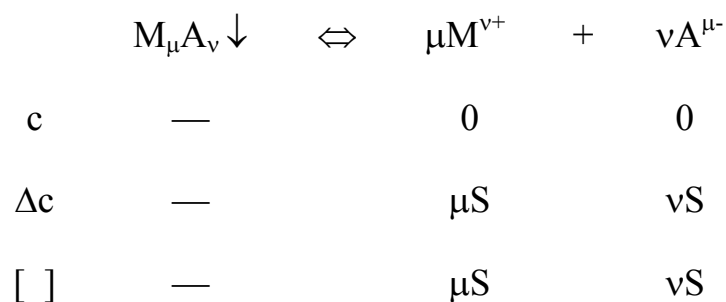
вило, наводяться термодинамічні значення $\lg K_s$ при 25°C . Концентраційні значення $\lg K_s^c$ можна обчислити за формулою:

$$\lg K_s^c = \lg K_s - \mu \lg f_{M^{v+}} - v \lg f_{A^{\mu-}}. \quad (3.30)$$

Коефіцієнти активності іонів можна обчислити за рівнянням Дебая-Гюккеля або рівнянням Девіс.

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

3.4.3.1. Вплив температури та іонної сили на розчинність осаду. Якщо іони осаду не беруть участі в конкуруючих реакціях, то розчинність осаду зручно обчислювати за методом балансу реакції. Розглянемо рівновагу між осадом і розчином за умови, що іони осаду потрапляють до розчину тільки за рахунок розчинення. Хай в 1 л розчину розчинилось S моль осаду, тоді схема Комаря для реакції розчинення осаду має вигляд:



Одержані вирази рівноважних концентрацій підставимо до рівняння ЗДМ:

$$K_s^c = (\mu S)^\mu (\nu S)^\nu,$$

звідки

$$S = \sqrt[\mu+\nu]{\frac{K_s^c}{\mu^\mu \cdot \nu^\nu}}.$$

Якщо осад розчинюється у розчині, де вже є один з іонів осаду з концентрацією c моль/л, схема балансу реакції має вигляд:



c		—	0	c
Δc		—	μS	νS
[]		—	μS	$c + \nu S$

Тоді

$$K_s^c = (\mu S)^\mu (c + \nu S)^\nu.$$

Оскільки $c \gg \nu S$, розчинність дорівнює:

$$S = \sqrt[\mu]{\frac{K_s^c}{\mu^\mu \cdot c^\nu}}.$$

Приклади розв'язування задач

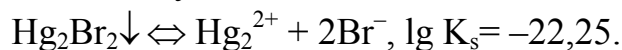
Приклад 3.11.

Якою буде розчинність осаду Hg_2Br_2 :

- 1) у воді і в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,01 моль/л при 25 °С;
- 2) у воді при 10 °С, 50 °С?

Розв'язок.

Реакція розчинення осаду:



Оскільки іони осаду у водяному розчині та розчині KNO_3 не вступають в конкуруючі реакції, рівноважні концентрації іонів пов'язані з розчинністю осаду співвідношеннями:

$$[Hg_2^{2+}] = S; [Br^-] = 2S.$$

Тоді, згідно ЗДМ,

$$K_s = 4S^3,$$

звідки

$$S = \sqrt[3]{\frac{1}{4}K_s}.$$

Значення добутку розчинності в цьому рівнянні залежить від температури та іонної сили розчину.

При розчиненні осаду у воді утворюється розведений розчин, в якому активності іонів практично дорівнюють рівноважним концентраціям, і в об-

численнях можна використовувати термодинамічне значення K_s . При 25 °C $\lg K_s = -22,25$, тоді

$$S = 2,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Обчислимо значення $\lg K_s$ при 10 °C і 50 °C. Згідно довідкових даних, для реакції розчинення осаду $\Delta H = 130$ кДж/моль, тоді

$$\text{при } 10 \text{ °C } \lg K_s = -22,25 + 130 \cdot (10 - 25) \cdot 5,88 \cdot 10^{-4} = -23,40 ,$$

$$\text{при } 50 \text{ °C } \lg K_s = -22,25 + 130 \cdot (50 - 25) \cdot 5,88 \cdot 10^{-4} = -20,34,$$

Цим значенням $\lg K_s$ відповідають значення розчинності:

$$\text{при } 10 \text{ °C } S = 1,00 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л ;}$$

$$\text{при } 50 \text{ °C } S = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При розчиненні осаду в розчині KNO_3 на коефіцієнти активності іонів Hg_2^{2+} і Br^- впливає іонна сила, яка дорівнює:

$$I = 1/2(0,01 + 0,01) = 0,01 \text{ моль/л,}$$

і концентраційний добуток розчинності можна обчислити за формулами:

$$\lg K_s^c = \lg K_s - \lg f_{Hg_2^{2+}} - 2 \lg f_{Br^-},$$

обчисливши коефіцієнти активності іонів осаду:

$$\lg f_{Hg_2^{2+}} = z^2 \lg f, \text{ і } \lg f_{Br^-} = \lg f, \text{ де}$$

$$\lg f = -\frac{0,5\sqrt{0,01}}{1 + \sqrt{0,01}} + 0,15 \cdot 0,01 = -0,04.$$

$$\text{Тоді } \lg f_{Hg_2^{2+}} = 4 \cdot (-0,04) = -0,16; \lg f_{Br^-} = -0,04,$$

$$\lg K_s^c = -22,25 + 0,16 + 0,08 = -22,01.$$

Звідси у розчині KNO_3 розчинність осаду $S = 2,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

3.4.3.2. Вплив надлишку осаджувача на розчинність осаду. Якщо іони, що осаджуються, взаємодіють з іонами осаджувача лише за реакцією (3.29), надлишок осаджувача пригнічує розчинення осаду (див. п. 3.4.3.1.). Якщо утворений осад взаємодіє з надлишком осаджувача з утворенням розчинних комплексів, розчинність осаду зростатиме. Кількість осаджувача, що забезпечує найбільш повне осадження, можна обрати за допомогою КЛД, де абсциса — логарифм рівноважної концентрації іонів осаджувача (див. Приклад 2.14).

3.4.3.3. Вплив конкуруючих реакцій на розчинність осаду. Розчинність осаду зростатиме, якщо катіон та аніон осаду гідролізуються чи реагують з допоміжними реагентами, що є в розчині. Вплив конкуруючих реакцій на

розчинність осаду враховують за допомогою умовного добутку розчинності (див. п. 2.2.3., приклад 2.11).

Задачі для самостійної роботи

3.60. До розчину з молярними концентраціями Ag^+ 0,1 моль/л і Ba^{2+} 0,5 моль/л додають розчин з молярною концентрацією K_2CrO_4 1 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(Ag_2CrO_4 ; 0,05 моль/л).

3.61. До розчину з молярними концентраціями Ag^+ 0,2 моль/л і Hg_2^{2+} 0,5 моль/л додають розчин з молярною концентрацією HCl 3 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(AgCl ; 0,12 моль/л).

3.62. До розчину з молярними концентраціями Ag^+ 0,2 моль/л і Zn^{2+} 0,5 моль/л додають розчин з молярною концентрацією KCN 3 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(AgCN ; $8,7 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

3.63. До розчину з молярними концентраціями Ag^+ 0,3 моль/л і Cu^+ 0,15 моль/л додають розчин з молярною концентрацією KCNS 1 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(CuCNS ; 0,01 моль/л).

3.64. До розчину з молярними концентраціями Ag^+ 0,2 моль/л і Ca^{2+} 0,1 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,5 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(Ag_2CO_3 ; $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

3.65. До розчину з молярними концентраціями Ba^{2+} $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л і Sr^{2+} 0,6 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,5 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(SrCO_3 ; $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.66. До розчину з молярними концентраціями Ca^{2+} $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л і Mg^{2+} $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л додають розчин з молярною концентрацією NaF 0,01 моль/л.

Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(CaF₂; 2,4·10⁻⁷ моль/л).

3.67. До розчину з молярними концентраціями Cu⁺ 4·10⁻⁵ моль/л і Hg₂²⁺ 1·10⁻³ моль/л додають розчин з молярною концентрацією KI 0,01 моль/л. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іону, що осаджується першим, на початок утворення другого осаду?

(Hg₂I₂; 7,5·10⁻¹⁴ моль/л).

3.68. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ 0,5 моль/л і C₂O₄²⁻ 0,25 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Ca²⁺ 0,5 моль/л. Який осад випаде першим?

(CaC₂O₄).

3.69. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ 0,5 моль/л і CO₃²⁻ 2,5·10⁻³ моль/л додають розчин з молярною концентрацією Ca²⁺ 0,5 моль/л. Який осад утвориться?

(CaCO₃).

3.70. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ 3 моль/л і Cl⁻ 1,2·10² моль/л додають розчин з молярною концентрацією Ag⁺ 0,1 моль/л. Який осад утвориться?

(AgCl).

3.71. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ і Cl⁻ 0,2 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Pb²⁺ 0,1 моль/л. Який осад утвориться?

(PbSO₄).

3.72. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ і CrO₄²⁻ 0,1 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Pb²⁺ 0,1 моль/л. Який осад утвориться?

(PbCrO₄).

3.73. До розчину з молярними концентраціями F⁻ 0,02 моль/л і C₂O₄²⁻ 0,05 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Ca²⁺ 0,1 моль/л. Який осад утвориться?

(CaC₂O₄).

3.74. До розчину з молярними концентраціями SO₄²⁻ 0,1 моль/л і CO₃²⁻ 0,05 моль/л додають розчин з молярною концентрацією Ba²⁺ 0,1 моль/л. Який осад утвориться?

(BaSO₄).

3.75. Для осадження хромату барію до 100 мл розчину, що містить 0,1 г CrO_4^{2-} , додано розчин з молярною концентрацією BaCl_2 0,05 моль/л з надлишком 20%. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 2 мл. Скільки разів осад BaCrO_4 слід промити водою порціями по 10 мл, щоб концентрація домішок у рідині, утриманій осадом, не перевищувала $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

(7)

3.76. Для осадження бромиду срібла до 200 мл розчину, що містить 0,2975 г KBr , додано необхідний об'єм розчину з молярною концентрацією AgNO_3 0,1 моль/л та ще надлишок в 5 мл. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Якою буде концентрація домішок у рідині, утриманій осадом, після п'яти промивань водою порціями по 20 мл?

($6,78 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

3.77. Для осадження йодиду срібла до 200 мл розчину, що містить 0,2614 г KI , додано 25 мл розчину з молярною концентрацією AgNO_3 0,1 моль/л. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Скільки разів осад AgI слід промити водою порціями по 15 мл, щоб концентрація домішок у рідині, утриманій осадом, не перевищувала $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л?

(3)

3.78. Для осадження фториду кальцію до 200 мл розчину, що містить 300 мг F^- , додано 50 мл розчину з молярною концентрацією CaCl_2 0,2 моль/л. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Якою буде концентрація домішок у рідині, утриманій осадом, після чотирьох промивань водою порціями по 10 мл?

($4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.79. Наважку $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 0,9998 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. Відібрано 25 мл цього розчину, розведено дистильованою водою до 200 мл та підкислено. Для осадження сульфату барію до одержаного розчину додано 10 мл розчину з масовою часткою BaCl_2 5%. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Якими будуть концентрації домішок у рідині, що утримуються осадом, якщо осад промивають: один раз порцією води 50 мл; п'ять разів порціями по 10 мл.

($3,8 \cdot 10^{-2}$; $2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

3.80. Наважку $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3084 г розчинено в 200 мл води і AgCl осаджено додаванням 15 мл розчину з масовою часткою AgNO_3 5%. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 2 мл. Чи достатньо трьох промивань порціями по 10 мл, щоб знизити концентрацію домішок у рідині, що утримується осадом, до $6 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

(Ні)

3.81. Для осадження осаду молібдату свинцю до 100 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 моль/л додано 75 мл розчину з молярною концентрацією Na_2MoO_4 0,02 моль/л. Осад відділено від розчину та промито декантацією. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 2 мл. Якими будуть концентрації домішок у рідині, що утримується осадом, якщо осад промивають: трьома порціями води по 20 мл; п'ятьма порціями по 10 мл.

$(2,3 \cdot 10^{-5}; 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.82. Наважку руди масою 1 г з масовою часткою Fe_2O_3 20% розчинено в хлороводневій кислоті і об'єм розчину доведено до 200 мл. Осад гідроксиду заліза отримано додаванням півторакратного об'єму розчину з масовою часткою NH_3 2%. При промиванні осаду декантацією осад утримує 3 мл рідини. Скільки разів необхідно промити осад промивною рідиною порціями по 10 мл, щоб концентрація NH_4Cl у розчині, що утримується осадом, не перевищувала $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

(4).

3.83. Наважку вапняку масою 0,5263 г з масовою часткою домішок 5% розчинено в хлороводневій кислоті і об'єм розчину доведено до 200 мл. Для осадження осаду оксалату кальція до одержаного розчину додано 50 мл розчину, що містить 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Осад відділено від розчину та промито на фільтрі. Осад утримує 1 мл рідини. Якою буде концентрація $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та NH_4^+ у розчині, що утримується осадом, після промивання осаду чотирма порціями промивної рідини по 25 мл?

$(4,6 \cdot 10^{-8}; 9,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л).

3.84. Наважку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,6162 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 150 мл. Для осадження MgNH_4PO_4 до одержаного розчину додано 10 мл розчину з масовою часткою $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 20%. При промиванні осаду на фільтрі утримується 1 мл рідини. Скільки разів необхідно промити осад порціями води по 5 мл, щоб концентрація домішок у рідині, що утримує осад, не перевищувала $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л?

(6).

3.85. Наважку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3081 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 150 мл. Для осадження оксихіноляту магнію $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до одержаного розчину додано 10 мл розчину з масовою часткою оксихіноліну 5% та розчин NH_3 до рН 9. При промиванні осаду на фільтрі утримується 1 мл рідини. В якому разі концентрація SO_4^{2-} менша: при промиванні осаду водою тричі порціями по 20 мл, чи шість разів порціями по 10 мл?

(При шестикратному промиванні).

3.86. Наважку $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,2421 г розчинено в 200 мл води, додано 10 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л, 20 г карбаміду та 50 мл розчину з масовою часткою диметилгліоксиму 1% і об'єм розчину доведено до 300 мл. Одержаний осад промито на фільтрі, при цьому утримується 1 мл рідини. Якою буде концентрація домішок у рідині, що утримується осадом, якщо осад промито п'ять разів водою порціями по 10 мл?

$(2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.87. На промивання осаду BaSO_4 декантацією витрачено 200 мл води. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Початкова концентрація домішок у розчині над осадом дорівнює $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Якою буде концентрація домішок у рідині, що утримується осадом, якщо осад промито: порціями по 25 мл; порціями по 50 мл.

$(1,4 \cdot 10^{-13}$ і $4,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

3.88. На промивання осаду CaC_2O_4 декантацією витрачено 100 мл води. Об'єм рідини, що утримується осадом, дорівнює 1 мл. Початкова концентрація домішок у розчині над осадом дорівнює 0,3 моль/л. Якою буде концентрація домішок у рідині, що утримується осадом, якщо осад промито: порціями по 20 мл; порціями по 50 мл.

$(7,3 \cdot 10^{-8}$ і $1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.89. Якою буде розчинність осаду HgBr_2

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,01 моль/л при 25 °С;

2) у воді при 15 °С, 60 °С?

(1) $3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $3,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л;

2) $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.90. Якою буде розчинність осаду $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією HClO_4 0,03 моль/л при 25 °С;

2) у воді при 20 °С, 50 °С?

(1) $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

2) $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

3.91. Якою буде розчинність осаду SrSO_4

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,02 моль/л при 25 °С;

2) у воді при 16 °С, 75 °С?

(1) $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $9,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

2) $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.92. Якою буде розчинність осаду Ag_2CrO_4

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією KCl 0,01 моль/л при 25 °С;

2) у воді при 10 °С, 30 °С?

(1) $6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

2) $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $7,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.93. Якою буде розчинність осаду $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,05 моль/л при 25 °С;

2) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,05 моль/л при 90 °С?

(1) $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

2) $7,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 0,11 моль/л).

3.94. Якою буде розчинність осаду BaSO_4

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25 °С;

2) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температурах 18 °С?

(1) $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

2) $9,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.95. Якою буде розчинність осаду CaSO_4

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaCl $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25 °С;

2) у воді і в розчині з молярною концентрацією NaCl $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 15 °С?

(1) $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

2) $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

3.96. Якою буде розчинність осаду BaCrO_4

1) у воді і в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,5 моль/л при 25 °С;

2) у воді і в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,5 моль/л при 50 °С?

(1) $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $4,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

2) $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.97. Якою буде розчинність осаду AgCl в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,05 моль/л при 15 °С, 25 °С, 75 °С?

($7,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.98. Якою буде розчинність осаду AgBr в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,01 моль/л при 17 °С, 25 °С, 53 °С?

($4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $6,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.99. Якою буде розчинність осаду HgBr_2 в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,01 моль/л при 10 °С, 25 °С, 60 °С?

($1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $3,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.100. Якою буде розчинність осаду AgCNS в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,01 моль/л при 5 °С, 25 °С, 90 °С?

($2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $9,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.101. Якою буде розчинність осаду PbSO_4 в розчині з молярною концентрацією NaNO_3 0,05 моль/л при 10 °С, 25 °С, 95 °С?

($9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.102. Якою буде розчинність осаду BaSO_4 у воді і в розчині з молярною концентрацією Na_2SO_4 0,1 моль/л?

($1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

3.103. Якою буде розчинність осаду CaSO_4 у воді і в розчині з молярною концентрацією Na_2SO_4 0,05 моль/л?

($4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.104. Якою буде розчинність осаду CdCO_3 в розчині з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,01 моль/л?

($1,8 \cdot 10^{-12}$ моль/л).

3.105. Якою буде розчинність осаду Hg_2Cl_2 у воді і в розчині з молярною концентрацією NaCl 0,02 моль/л?

($6,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $3,1 \cdot 10^{-15}$ моль/л).

3.106. Якою буде розчинність осаду Ag_3PO_4 в розчині з молярною концентрацією Na_3PO_4 0,02 моль/л?

($1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.107. Якою буде розчинність осаду CoS в розчині з молярною концентрацією Na₂S 0,5 моль/л?

($1,0 \cdot 10^{-21}$ моль/л).

3.108. Якою буде розчинність осаду SrCO₃ в розчині з молярною концентрацією Na₂CO₃ 0,25 моль/л?

($3,7 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

3.109. Якою буде розчинність осаду Pb(IO₃)₂ у воді і в розчині з молярною концентрацією KIO₃ 0,2 моль/л?

($3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $6,1 \cdot 10^{-12}$ моль/л).

3.110. Якою буде розчинність осаду CaF₂ в розчині з молярною концентрацією NaF 0,02 моль/л?

($9,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л).

3.111. Якою буде розчинність осаду Ag₂CrO₄ у воді і в розчині з молярною концентрацією K₂CrO₄ 0,1 моль/л?

($6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.112. Якою буде розчинність осаду Ag₂CO₃ в розчині з молярною концентрацією K₂CO₃ 0,2 моль/л?

($3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.113. Якою буде розчинність осаду CaC₂O₄ у воді і в розчині з молярною концентрацією Na₂C₂O₄ 0,02 моль/л?

($4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $8,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л).

3.114. Якою буде розчинність осаду PbSO₄ у воді і в розчині з молярною концентрацією Na₂SO₄ 0,05 моль/л?

($1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

3.115. Якою буде розчинність осаду SrSO₄ у воді і в розчині з молярною концентрацією Na₂SO₄ 0,01 моль/л?

($5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.116. Якою буде розчинність осаду Hg₂Br₂ у воді і в розчині з молярною концентрацією NaBr 0,1 моль/л?

($2,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $5,6 \cdot 10^{-21}$ моль/л).

3.117. Якою буде розчинність осаду PbCrO₄ при pH 1 і 12?

($7,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

3.118. Якою буде розчинність осаду CdCO₃ при pH 2 і 10?

(0,56 моль/л; $1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

3.119. Якою буде розчинність осаду Ag₃AsO₄ при pH 2 і 12?

(0,01 моль/л; $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

3.120. Якою буде розчинність осаду BaCrO_4 в розчині, який містить 0,2 моль/л NH_4Cl і 0,2 моль/л NH_3 ?

($1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.121. Якою буде розчинність осаду Ag_2CO_3 в розчині, який містить 0,1 моль/л CH_3COONa і 0,1 моль/л CH_3COOH ?

($7,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

3.122. Якою буде розчинність осаду $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ в розчині, який містить 0,05 моль/л CH_3COONa і 0,05 моль/л CH_3COOH ?

($1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

3.123. Якою буде розчинність осаду Ag_3PO_4 в розчині, який містить 0,1 моль/л HCOONa і 0,5 моль/л HCOOH ?

($4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

3.124. Якою буде розчинність осаду $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ в розчині, який містить 0,3 моль/л HCOONa і 0,3 моль/л HCOOH ?

($3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.125. Якою буде розчинність осаду AgI в розчині, який містить 0,5 моль/л NH_3 ?

($1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

3.126. Якою буде розчинність осаду HgBr_2 в розчині, який містить 0,1 моль/л KBr ?

(0,16 моль/л).

3.127. Якою буде розчинність осаду BiI_3 в розчині, який містить 0,2 моль/л KI ?

($4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

3.128. При якому значенні рН треба закінчити осадження осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

(7,5 – 9).

3.129. При якому значенні рН треба закінчити осадження осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

(7 – 8).

3.130. При якому значенні рН треба закінчити осадження осаду $\text{Fe}(\text{OH})_2$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

(10,5 – 12).

3.131. При якому значенні рівноважної концентрації хлорид-іонів треба закінчити осадження осаду CuCl , щоб розчинність осаду була мінімальною?

($1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

3.132. При якому значенні рівноважної концентрації ціанід-іонів треба закінчити осадження осаду $Zn(CN)_2$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

$$(10^{-11} - 10^{-5} \text{ моль/л}).$$

3.133. При якому значенні рівноважної концентрації йодат-іонів треба закінчити осадження осаду $AgIO_3$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

$$(0,1 \text{ моль/л}).$$

3.134. При якому значенні рівноважної концентрації бромід-іонів треба закінчити осадження осаду $AgBr$, щоб розчинність осаду була мінімальною?

$$(5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}).$$

3.135. При якому значенні рівноважної концентрації оксалат-іонів треба закінчити осадження осаду CaC_2O_4 , щоб розчинність осаду була мінімальною?

$$([C_2O_4^{2-}] > 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}).$$

3.136. При якому значенні рівноважної концентрації ціанід-іонів треба закінчити осадження осаду $AgCN$, щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною KCN 1 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією $AgNO_3$ 0,05 моль/л для повного осадження?

3.137. При якому значенні рівноважної концентрації тіоціонат-іонів треба закінчити осадження осаду $AgCNS$, щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною $KCNS$ 0,5 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією $AgNO_3$ 0,05 моль/л для повного осадження?

3.138. При якому значенні рівноважної концентрації йодид-іонів треба закінчити осадження осаду AgI , щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною KI 0,02 моль/л необхідно додати до 50 мл розчину з молярною концентрацією $AgNO_3$ 0,02 моль/л для повного осадження?

3.139. При якому значенні рівноважної концентрації бромід-іонів треба закінчити осадження осаду $PbBr_2$, щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною KBr 1 моль/л необхідно до-

дати до 100 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 моль/л для повного осадження?

3.140. При якому значенні рівноважної концентрації сульфат-іонів треба закінчити осадження осаду BaSO_4 , щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною H_2SO_4 2 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією BaCl_2 0,02 моль/л для повного осадження?

3.141. При якому значенні рівноважної концентрації йодид-іонів треба закінчити осадження осаду PbI_2 , щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною KI 2 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 моль/л для повного осадження?

3.142. При якому значенні рівноважної концентрації хлорид-іонів треба закінчити осадження осаду PbCl_2 , щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною HCl 2 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 моль/л для повного осадження?

3.143. При якому значенні рівноважної концентрації тіоціонат-іонів треба закінчити осадження осаду CuCNS , щоб розчинність осаду була мінімальною? Який об'єм розчину з молярною KCNS 1 моль/л необхідно додати до 100 мл розчину з молярною концентрацією CuNO_3 0,1 моль/л для повного осадження?

3.5. Екстракція як метод виділення та розділення компонентів

Екстракція — метод розділення та концентрування, що базується на вилученні компоненту з водяного розчину в фазу іншого розчинника, який не змішується з водою.

3.5.1. Кількісні характеристики екстракції

Електронейтральна частинка А, що перетинає межу між розчинами, розподіляється між двома фазами у відповідності з константою розподілу:



$$K_d = \frac{a_{A,\text{орг.}}}{a_A}, \quad (3.32)$$

або в концентраційному вигляді:

$$K_d^c = \frac{[A]_{\text{орг.}}}{[A]}. \quad (3.33)$$

Компонент А, що розподіляється між двома рідкими фазами, може приймати участь у реакціях, які відбуваються в кожній з фаз. Це приводить до зміщення рівноваги розподілу (3.31). Ефективність вилучення компоненту в конкретних умовах характеризує *коефіцієнт розподілу* D. Він дорівнює відношенню загальних концентрацій компоненту А в неводному $c^*(A)_{\text{орг}}$ і водному $c^*(A)$ розчинах:

$$D = \frac{c^*(A)_{\text{орг.}}}{c^*(A)}. \quad (3.34)$$

Коефіцієнт розподілу відображає вплив конкуруючих реакцій на рівновагу розподілу аналогічно тому, як це роблять умовні константи для рівноваг комплексоутворення і розчинення осадів або формальний потенціал для окислювально-відновних реакцій.

Коефіцієнт розподілу обчислюють за значенням константи розподілу аналогічно обчисленню умовних констант (розд. 2.2.3). Оскільки

$$[A] = \alpha_A \cdot c^*(A); \quad [A]_{\text{орг.}} = \alpha_{A \text{ орг.}} \cdot c^*(A)_{\text{орг.}}$$

де $\alpha_{A \text{ орг.}}$ і α_A — частки електронейтральної частинки А від загальних концентрацій А у неводній і водній фазі, з рівнянь (3.33) і (3.34) витікає:

$$D = K_d \cdot \alpha_A / \alpha_{A \text{ орг.}},$$

або в логарифмічному вигляді:

$$\lg D = \lg K_d + \lg \alpha_A - \lg \alpha_{A \text{ орг.}}. \quad (3.35)$$

Часто в неводній фазі конкуруючих реакцій немає, тож $\alpha_{A \text{ орг.}} = 1$, тоді

$$D = K_d \cdot \alpha_A, \quad (3.36)$$

звідки видно, що за наявності конкуруючих реакцій у водній фазі ($\alpha_A < 1$) коефіцієнт розподілу зменшується.

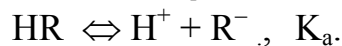
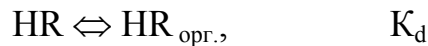
Приклади розв'язування задач

Приклад 3.12.

Діетилдітіокарбамінова кислота, що розподіляється між водою і хлороформом ($\lg K_d = 3,37$), у водяному розчині є одноосновною кислотою (HR , $\lg K_a = -3,35$). Як пов'язаний коефіцієнт розподілу діетилдітіокарбамінової кислоти з її константою розподілу? Чому дорівнює коефіцієнт розподілу діетилдітіокарбамінової кислоти при рН 5?

Розв'язок.

Діетилдітіокарбамінова кислота приймає участь у рівновагах (праворуч наведено позначення констант):



Згідно концентраційним виразам рівняння ЗДМ:

$$K_d = \frac{[\text{HR}]_{\text{орг.}}}{[\text{HR}]};$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]}.$$

Рівняння матеріального балансу для водяного розчину:

$$c^*(\text{HR}) = [\text{HR}] + [\text{R}^-].$$

Комбінуючи це рівняння з рівнянням ЗДМ, знаходимо зв'язок між загальною $c^*(\text{HR})$ і рівноважною $[\text{HR}]$ концентраціями електронейтральної частинки (молекул діетилдітіокарбамінової кислоти):

$$[\text{HR}] = \frac{c^*(\text{HR})}{1 + K_a [\text{H}]^{-1}} = \frac{c^*(\text{HR})}{1 + K_a 10^{\text{pH}}}.$$

Підставимо цей вираз в рівняння для K_d :

$$K_d = \frac{[\text{HR}]_{\text{орг.}}}{c^*(\text{HR})} \cdot \{1 + K_a 10^{\text{pH}}\};$$

звідси

$$D = \frac{[\text{HR}]_{\text{орг.}}}{c^*(\text{HR})} = \frac{K_d}{1 + K_a 10^{\text{pH}}}.$$

Тут частка електронейтральної частинки:

$$\alpha_{\text{HR}} = \frac{1}{1 + K_a 10^{\text{pH}}}.$$

При рН 5 коефіцієнт розподілу дорівнює:

$$D = \frac{10^{3,37}}{1 + 10^{-3,35} \cdot 10^5} = 51.$$

3.5.2. Дослідження ефективності і вибір умов екстрагування

Фактор вилучення — відношення кількості речовини компоненту А в неводному розчині до загальної кількості речовини А в двофазній системі:

$$R = \frac{n(A)_{\text{орг}}}{n(A) + n(A)_{\text{орг}}} = \frac{n(A)_{\text{орг}}}{n^0(A)}, \quad (3.37)$$

де $n^0(A)$ — початкова кількість речовини, взятої для розділення;

$n(A)$ і $n(A)_{\text{орг}}$ — кількість речовини після розділення у водному і неводному розчинах відповідно.

Фактор вилучення пов'язаний з коефіцієнтом розподілу:

$$R = \frac{D}{D + \frac{V}{V_{\text{орг}}}}, \quad (3.38)$$

де V і $V_{\text{орг}}$ — об'єми водного і неводного розчину відповідно.

Ефективність вилучення підвищують, повторюючи екстракції новими порціями неводного розчинника. Після m екстракцій фактор вилучення дорівнює:

$$R_m = 1 - \frac{1}{(Dr + 1)^m}. \quad (3.39)$$

Тут $r = V_{\text{орг}} / V$.

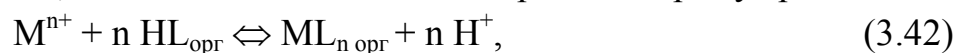
Можливість екстракційного розділення двох компонентів А і В характеризує **фактор збагачення** $S_{B/A}$: він показує, у скільки разів відношення кількостей речовини А і В в фазі екстрагента перевищує це відношення у водному розчині до екстракції:

$$\frac{n(B)_{\text{орг}}}{n(A)_{\text{орг}}} = S_{B/A} \frac{n(B)}{n(A)}. \quad (3.40)$$

Звідси фактор збагачення дорівнює відношенню факторів вилучення:

$$S_{B/A} = R_B / R_A. \quad (3.41)$$

Іони металів екстрагують з водних розчинів у вигляді електронейтральних комплексних сполук: хелатів або іонних асоціатів. Необхідний для комплексоутворення органічний реагент HL, як правило, краще розчиняється в неводному розчиннику. Типовими екстракційними реагентами є 8-оксихінолін, дітизон, ацетилацетон. Реакцію екстракції зображує рівняння:



з константою ЗДМ, яка називається **константою екстракції** K_{ex} .

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{орг}} [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [\text{HL}]_{\text{орг}}^n}. \quad (3.43)$$

Положення рівноваги екстракції залежить від кислотності водяного розчину. Для оцінок, пов'язаних з вибором умов екстракції, можна користуватись значенням рН напівекстракції $\text{pH}_{1/2}$: це таке значення рН, при якому екстрагується половина металу, тобто при однакових об'ємах водяного і неводяного розчинів:

$$[\text{M}^{n+}] = [\text{ML}_n]_{\text{орг}}. \quad (3.44)$$

За цієї умови з рівняння (3.43) після логарифмування одержуємо:

$$\text{pH}_{1/2} = -\frac{\lg K_{\text{ex}}}{n} - \lg [\text{HL}]_{\text{орг}}. \quad (3.45)$$

Реагент, як правило, беруть у надлишку, тоді $[\text{HL}]_{\text{орг}} \approx c(\text{HL})_{\text{орг}}$, і

$$\text{pH}_{1/2} = -\frac{\lg K_{\text{ex}}}{n} - \lg c(\text{HL})_{\text{орг}}. \quad (3.46)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 3.13.

Мідь(II) екстрагують у хлороформ розчином з молярною концентрацією дитизону $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 6,5$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу міді(II) при рН 2 ?

Розв'язок.

Екстракція відбувається за рівнянням:



Рівняння ЗДМ має вигляд:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuDz}_2]_{\text{орг}} [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HDz}]_{\text{орг}}^2}.$$

В умовах напівекстракції, якщо об'єми фаз однакові, виконується рівність:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{CuDz}_2]_{\text{орг}}.$$

Скоротивши однакові множники в рівнянні ЗДМ та вважаючи, що $[\text{HDz}_{\text{орг}}] \approx 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, одержуємо:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(1 \cdot 10^{-4})^2},$$

звідси

$$pH_{1/2} = -\frac{6,5}{2} - (-4) = 0,75.$$

Коефіцієнт розподілу міді(II) обчислимо за концентраціями форм, що переважають у кожній фазі:

$$D = \frac{c(\text{Cu}^{2+})_{\text{орг}}}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{[\text{Cu}(\text{Dz})_2]_{\text{орг}}}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Як витікає з рівняння ЗДМ, коефіцієнт розподілу при рН 2 дорівнює:

$$D = K_{\text{ex}} \cdot [\text{HDz}_{\text{орг}}]^2 \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 10^{6,5} \cdot (1 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (10^{-2})^{-2} = 316.$$

Завдання 3.144-3.148

3.144. Яким буде значення коефіцієнту розподілу дитизону HDz між водою і CCl_4 при рН 2 і 6 ($\lg K_d = 5,9$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення дитизону при рН 6, якщо об'єм водяного розчину 50 мл, а об'єм CCl_4 10 мл?

$$(7,9 \cdot 10^5; 2,2 \cdot 10^4; 1).$$

3.145. Яким буде значення коефіцієнту розподілу оксихіноліну НОх між водою і бутанолом при рН 6 і 12 ($\lg K_d = 1,66$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення оксихіноліну при рН 12, якщо об'єм водяного розчину 25 мл, а об'єм бутанолу 10 мл?

$$(42; 0,3; 0,1).$$

3.146. Яким буде значення коефіцієнту розподілу оксихіноліну НОх між водою і толуолом при рН 3 і 8 ($\lg K_d = 2,21$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення оксихіноліну при рН 8, якщо об'єм водяного розчину 50 мл, а об'єм толуолу 20 мл?

$$(1,8; 160; 0,98).$$

3.147. Яким буде значення коефіцієнту розподілу 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (у водяному розчині є двоосновною кислотою, $\lg K_{H1} = 11,2$; $\lg K_{H2} = 3,0$) між водою і CCl_4 при рН 1 і 6 ($\lg K_d = 5,4$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу при рН 6, якщо об'єм водяного розчину 20 мл, а об'єм CCl_4 10 мл?

$$(2,5 \cdot 10^5; 251; 0,99).$$

3.148. Яким буде значення коефіцієнту розподілу диметилглюксиму HDm між водою і CCl_4 при рН 5 і 12 ($\lg K_d = -0,92$)? Чому дорівнюватиме

фактор вилучення диметилглюксиму при рН 12, якщо об'єм водяного розчину 20 мл, а об'єм CCl_4 5 мл?

(0,12; 0,01; 0,002).

3.149. Яким буде значення коефіцієнту розподілу диметилглюксиму NDm між водою і бутанолом при рН 3 і 10 ($\lg K_d = 1,08$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення диметилглюксиму при рН 10, якщо об'єм водяного розчину 25 мл, а об'єм бутанолу 10 мл?

(12; 11; 0,8).

3.150. Яким буде значення коефіцієнту розподілу саліцілової кислоти H_2Sal між водою і CCl_4 при рН 1 і 6 ($\lg K_d = 0,5$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення саліцілової кислоти при рН 1, якщо об'єм водяного розчину 50 мл, а об'єм CCl_4 5 мл?

(2; $1 \cdot 10^{-6}$; 0,17).

3.151. Яким буде значення коефіцієнту розподілу саліцілової кислоти H_2Sal між водою і метилізобутилкетонем при рН 2 і 10 ($\lg K_d = 2,51$)? Чому дорівнюватиме фактор вилучення саліцілової кислоти при рН 2, якщо об'єм водяного розчину 20 мл, а об'єм CCl_4 10 мл?

(49; $1 \cdot 10^{-12}$; 0,96).

3.152¹. Залізо(III) екстрагують у хлороформ розчином з молярною концентрацією оксихіноліну $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 4,11$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу заліза(III) при рН 7?

(2,6; $1,3 \cdot 10^{13}$).

3.153. Паладій(II) екстрагують у хлороформ розчином з молярною концентрацією оксихіноліну $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 15$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу паладію(II) при рН 6?

(<0; 10^{19}).

3.154. Галій(III) екстрагують у хлороформ розчином з молярною концентрацією оксихіноліну $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 3,72$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу галію(III) при рН 7?

(2,76; $5 \cdot 10^{12}$).

3.155. Срібло(I) екстрагують у хлороформ розчином з молярною концентрацією дитизону $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 5,9$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу срібла(I) при рН 3?

(<0; $4 \cdot 10^5$).

3.156. Вісмут(III) екстрагують у чотирехлористий вуглець розчином з молярною концентрацією дитизону $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 10$). Чому

¹ А çààà=àð 3.157 - 3.163 àââàà°òüñý, ùí íá'oi áîäýííç, ðàçè äîð³áîð° íá'oió íðàáí³=ííç, ðàçè.

дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу вісмуту(III) при рН 2?

(0; $8 \cdot 10^4$).

3.157. Цинк(II) екстрагують у чотирихлористий вуглець розчином з молярною концентрацією дитизону $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 2$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу цинку(II) при рН 1?

(2,7; $4 \cdot 10^{-4}$).

3.158. Ртуть(II) екстрагують у чотирихлористий вуглець розчином з молярною концентрацією дитизону $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\lg K_{\text{ex}} = 26,7$). Чому дорівнює рН напівекстракції? Яким буде коефіцієнт розподілу ртуті(II) при рН 2?

(<0; $5 \cdot 10^{22}$).

4. МАТЕМАТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

4.1. Обчислення довірчого діапазону результату вимірювань

Чисельні дані, які отримують в процесі хімічного аналізу, є результатами вимірювання та визначення фізичних величин.

Результати вимірювання завжди містять похибки, які поширюються і на результати визначення. *Похибка — це відхилення результату вимірювання від дійсного значення вимірюваної фізичної величини.* Похибка називається *систематичною*, якщо при повторюванні вимірювань вона повторюється з одним і тим же знаком (результати вимірювань завжди занижені або завжди завищені). *Випадкова* похибка змінюється як за знаком, так і за значенням.

Вплив випадкових похибок на результат аналізу зменшують, повторюючи аналіз кілька разів в одних і тих же умовах (паралельні визначення). Сукупність результатів паралельних вимірювань або визначень називається *вибіркою*. Сукупність всіх результатів, які можна було б одержати при нескінченному повторюванні вимірювань даної величини в даних умовах, називається *генеральною сукупністю*.

За *результат аналізу* приймають *середнє* арифметичне значення (\bar{x}) результатів паралельних визначень:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i + x_n) / n = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (4.1)$$

де x_i — результат i -того одиничного визначення;

n — число паралельних визначень.

Ступінь розсіювання окремих результатів вимірювань відносно середнього значення характеризує *дисперсія*. За даними вибірки обчислюють дисперсію одиничного результату:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (4.2)$$

s — дисперсію середнього значення:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}. \quad (4.3)$$

Величина, що дорівнює квадратному кореню з дисперсії, називається **стандартним відхиленням**. Стандартне відхилення одиничного результату:

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (4.4)$$

Стандартне відхилення середнього значення:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (4.5)$$

Результат аналізу представляють у вигляді **довірчого діапазону**: це діапазон, у якому з заданою довірчою ймовірністю знаходиться дійсне значення величини, що визначається:

$$\bar{x} \pm t_{p; f} \cdot s_{\bar{x}}, \quad (4.6)$$

де f — число ступенів свободи; $f = n - 1$;

$t_{p; f}$ — коефіцієнт Стьюдента при заданих довірчій ймовірності P і числі ступенів свободи f ;

$s_{\bar{x}}$ — стандартне відхилення середнього значення.

Обчислення в хімічному аналізі проводять, як правило, при довірчій ймовірності 0,95 (95 %).

Серед результатів можуть траплятись значення, що помітно відрізняються від інших, є результатом грубих помилок і називаються **промахами**. Вони не належать до даної вибірки, тож їх треба виключити, перш ніж обчислювати середнє значення та дисперсію. Для виявлення промахів результати впорядковують по мірі зростання і обчислюють критерії, що базуються на розмасі варіювання. **Розмах варіювання** R — це різниця найбільшого і найменшого результатів:

$$R = x_n - x_1.$$

Щоб визначити, чи є промахом найбільший або найменший результат, обчислюють критерій Q :

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (4.7)$$

де x_1 —результат, що перевіряють на промах; x_2 — найближчий до нього результат. Обчислене значення Q порівнюють з табличним, яке відповідає даному числу вимірювань та заданій довірчій ймовірності. Результат x_1 признають промахом і не включають до вибірки, якщо

$$Q > Q_{\text{табл.}}$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 4.1.

При визначенні нікелю в сталі одержано такі значення масової частки нікелю (%): 1,22; 1,15; 1,21; 1,23; 1,20. Чи містять результати аналізу грубий промах ? Розрахувати дисперсію та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

Розв'язок.

Грубі промахи виявляють за Q -критерієм. Представимо результати аналізу в порядку їх збільшення: 1,15; 1,20; 1,21; 1,22; 1,23. Грубим промахом може бути найбільший або найменший результат. Найменший результат помітніше відрізняється від сусіднього, ніж найбільший. Розрахуємо для нього значення Q -критерію:

$$Q = \frac{1,20 - 1,15}{1,23 - 1,15} = 0,62.$$

За таблицею (див. Додаток) знаходимо значення Q -критерію при $P=95\%$ і $n=5$: $Q_{\text{табл.}} = 0,64$. Оскільки розраховане значення 0,62 менше табличного 0,64, результат 1,15 не є грубим промахом.

Для розрахунку дисперсії спочатку знайдемо середнє значення масової частки:

$$\bar{x} = (1,22 + 1,15 + 1,21 + 1,23 + 1,20) / 5 = 1,202,$$

потім знайдемо відхилення кожного результату від середнього, піднесемо їх до квадрату, додамо і розділимо на $(n - 1) = 4$. Ці обчислення зручно оформлювати у вигляді таблиці:

i	x_i	$x_i - \bar{x}, 10^{-2}$	$(x_i - \bar{x})^2, 10^{-4}$	
1	1,22	1,8	3,2	$s^2 = 38,8 \cdot 10^{-4} / 4 = 9,7 \cdot 10^{-4};$
2	1,15	5,2	27,0	
3	1,21	0,8	0,6	$s_{\bar{x}}^2 = 9,7 \cdot 10^{-4} / 5 = 1,94 \cdot 10^{-4};$
4	1,23	2,8	7,8	
5	1,20	0,2	0,04	

		$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 =$ $= 38,8;$	
--	--	--	--

Тоді стандартне відхилення дорівнює:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{1,94 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-2}.$$

Для обчислення довірчого діапазону результату аналізу знаходимо коефіцієнт Стьюдента при $P=95\%$ і $f=4$ (див. Додаток): $t=2,78$.

Згідно формули (4.6) довірчий діапазон складає:

$$1,202 \pm 2,78 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} = 1,202 \pm 0,038.$$

В значенні напівширини діапазону залишаємо одну значущу цифру, а в середньому значенні залишаємо стільки ж знаків після коми, скільки їх залишилось в напівширині інтервалу: $1,20 \pm 0,04$.

4.2. Перевірка статистичних гіпотез. Систематичні похибки.

Щоб впевнитись, що даний метод або методика аналізу дають правильні результати, їх застосовують до аналізу *стандартного зразка* — речовини, для якої з високою точністю відомий вміст компонента, що визначається. Результати аналізу порівнюють з дійсним вмістом компонента в стандартному зразку. Для цього обчислюють значення t –критерію:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_{\bar{x}}}, \quad (4.8)$$

де μ — дійсне значення величини, що визначалась. Обчислене значення критерію порівнюють з табличним при даному числі ступенів свободи та заданій довірчій ймовірності $t_{p; f}$. Якщо

$$t < t_{p; f}, \quad (4.9)$$

приймається гіпотеза про те, що результати аналізу належать до тієї ж генеральної сукупності, що й дійсне значення, тобто не містять систематичних похибок. При

$$t > t_{p; f}, \quad (4.10)$$

результати аналізу містять систематичну похибку.

Щоб порівняти два результати аналізу з середніми значеннями \bar{x}_1 і \bar{x}_2 , спочатку перевіряють, чи однорідні дисперсії s_1^2 і s_2^2 цих результатів. Для цього обчислюють значення F —критерію

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad (4.11)$$

де s_1^2 — більша з дисперсій, та порівнюють з табличним значенням $F_{P;f_1;f_2}$, яке відповідає ступеням свободи f_1 і f_2 та заданій довірчій ймовірності P . Дисперсії вважають однорідними, якщо

$$F < F_{P;f_1;f_2}. \quad (4.12)$$

Тоді знаходять об'єднану дисперсію:

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (4.13)$$

і стандартне відхилення:

$$\bar{s}_x = \sqrt{\bar{s}^2 \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}. \quad (4.14)$$

Одержане значення стандартного відхилення використовують для обчислення t –критерію для різниці двох середніх значень :

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}_x}. \quad (4.15)$$

Його порівнюють з табличним значенням $t_{P;f}$, яке відповідає заданій довірчій ймовірності та сумарному числу ступенів свободи

$f = f_1 + f_2$. Якщо

$$t < t_{P;f}, \quad (4.16)$$

приймається гіпотеза, що обидва результати аналізу належать до однієї генеральної сукупності, тобто різняться незначимо.

Приклади розв'язування задач

Приклад 4.2.

Масову частку оксиду міді в мінералі визначено методами йодометрії та комплексонометрії. При цьому отримано наступні результати (%): I. 38,20; 38,00; 37,66; II. 37,70; 37,65; 37,55. Чи однорідні дисперсії результатів двох методів? Чи значимо різняться результати, отримані різними методами?

Розв'язок.

Перевірка однорідності дисперсій проводиться за F -критерієм, а для його розрахунку необхідно обчислити дисперсії результатів обох методів. Спочатку знайдемо середні значення результатів масової частки кожного методу:

$\bar{x}_1 = (38,20 + 38,00 + 37,66) / 3 = 37,95$; $\bar{x}_2 = (37,70 + 37,65 + 37,55) / 3 = 37,63$.

Обчислення відхилень кожного результату від середнього значення та їх квадратів, як і в прикладі 4.1., зручно оформити у вигляді таблиці:

I метод			II метод		
x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
38,20	0,25	0,0625	37,70	0,07	0,0049
38,00	0,05	0,0025	37,65	0,02	0,0004
37,66	0,29	0,0841	37,55	0,08	0,0064
		$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 =$			$\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2 =$
		= 0,1491			= 0,0117

Дисперсії та F-критерій дорівнюють:

$$s_1^2 = 0,1491 / 2 = 0,0745; \quad s_2^2 = 0,0117 / 2 = 0,0058;$$

$$F = 0,0745 / 0,0058 = 12,78.$$

В таблиці (див.Додаток) для $P=95\%$ і $f_1 = 2$, $f_2 = 2$ знаходимо:

$$F_{\text{табл.}} = 19,00.$$

Оскільки $F_{\text{розрах.}} < F_{\text{табл.}}$, дисперсії однорідні.

За формулами (4.13) і (4.14) обчислюємо об'єднану дисперсію та стандартне відхилення:

$$\bar{s}^2 = (2 \cdot 0,0745 + 2 \cdot 0,0058) / (3 + 3 - 2) = 0,0402,$$

$$\bar{s}_{\bar{x}} = \sqrt{0,0402 \cdot (3 + 3) / 3 \cdot 3} = 0,168,$$

а за формулою (4.15) — t-критерій:

$$t = |37,95 - 37,63| / 0,168 = 1,96.$$

Розраховане значення t порівнюють з табличним при довірчій ймовірності 0,95 і об'єднаному числі ступенів свободи 4: $t_{95,4} = 2,78$. Оскільки $t_{\text{розрах.}} < t_{\text{табл.}}$, різниця між \bar{x}_1 і \bar{x}_2 незначима. Результати обох методів можна об'єднати.

4.3. Поширення похибок вимірювання фізичних величин на результат визначення

Якщо результати вимірювання фізичних величин використовують для обчислення величини x за функціональною залежністю:

$$x = \Phi(y_1, y_2, y_3), \quad (4.17)$$

то похибки вимірювання поширюються на результат обчислення.

Систематичні похибки Δy_i зумовлюють систематичну похибку величини x , яку можна оцінити за формулою:

$$\Delta x = \sum_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_i} \cdot \Delta y_i, \quad (4.18)$$

де $\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_i}$ – часткова похідна функції x по змінній y_i .

Випадкові похибки вимірювання величин y_i зумовлюють випадкову похибку величини x . Мірою випадкової похибки є дисперсія s_x^2 , яка обчислюється за формулою:

$$s_x^2 = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_i} \right)^2 \cdot s_{y_i}^2, \quad (4.19)$$

де $s_{y_i}^2$ – дисперсія вимірювання величини y_i .

Формули поширення похибок набувають простого вигляду для обчислень за простими арифметичними діями: **при додаванні та відніманні величин додаються їх дисперсії:**

$$x = y_1 + y_2 - y_3, \quad (4.20)$$

$$s_x^2 = s_{y_1}^2 + s_{y_2}^2 + s_{y_3}^2. \quad (4.21)$$

Систематична похибка алгебраїчної суми величин дорівнює такій же алгебраїчній сумі систематичних похибок доданків. Наприклад, для величини, обчисленої за формулою (4.20), систематична похибка дорівнює:

$$\Delta x = \Delta y_1 + \Delta y_2 - \Delta y_3. \quad (4.22)$$

При множенні та діленні величин додаються їх відносні дисперсії (квадрати відносних стандартних відхилень): для величини, обчисленої за рівнянням:

$$x = \frac{y_1 \cdot y_2}{y_3}, \quad (4.23)$$

квадрат відносного стандартного відхилення дорівнює:

$$\frac{s_x^2}{x^2} = \frac{s_{y_1}^2}{y_1^2} + \frac{s_{y_2}^2}{y_2^2} + \frac{s_{y_3}^2}{y_3^2}. \quad (4.24)$$

При множенні величин додаються їх відносні систематичні похибки; при діленні величин віднімаються їх відносні систематичні похибки,

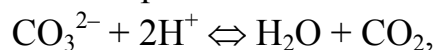
тож для результату обчислення за рівнянням (4.23) відносна систематична похибка дорівнює:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta y_1}{y_1} + \frac{\Delta y_2}{y_2} - \frac{\Delta y_3}{y_3}. \quad (4.26)$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 4.3.

В лабораторії було приготовано розчин хлороводневої кислоти з молярною концентрацією приблизно 1 моль/л. Для уточнення концентрації кислоти 25 мл приготованого розчину за допомогою піпетки перенесено до мірної колби місткістю 250 мл, доведено дистильованою водою до мітки і ретельно перемішано. Одержаним розчином відтитровано наважку Na_2CO_3 масою 0,1105 г у відповідності з реакцією:



на це витрачено 20,8 мл розчину кислоти. Якою буде відносна похибка визначення концентрації кислоти, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,3 мл, місткості піпетки—0,06 мл, місткості бюретки—0,1 мл?

Розв'язок.

Концентрація HCl в приготованому розчині обчислюється за формулою:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{колби}}}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{піпетки}}} = \frac{2 \cdot 0,1105 \cdot 250}{105,989 \cdot 20,8 \cdot 10^{-3} \cdot 25} =$$

$$= 1,002 \text{ (моль/л)}.$$

Похибкою визначення молярної маси можна знехтувати. Маса наважки обчислюється як різниця результатів двох зважувань. Тоді формула поширення випадкової похибки набуває вигляду:

$$\left(\frac{s_c}{c_{\text{HCl}}}\right)^2 = 2\left(\frac{s_m}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V_{\text{HCl}}}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V_{\text{колби}}}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V_{\text{піпетки}}}\right)^2;$$

$$\left(\frac{s_c}{c_{\text{HCl}}}\right)^2 = 2\left(\frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,1105}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{20,8}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 =$$

$$= 2,8 \cdot 10^{-7} + 2,31 \cdot 10^{-5} + 1,4 \cdot 10^{-6} + 5,8 \cdot 10^{-6} = 3,19 \cdot 10^{-5}.$$

Відносна похибка визначення концентрації HCl у приготованому розчині дорівнює:

$$\frac{s_c}{c_{\text{HCl}}} = 100 \% \cdot \sqrt{\left(\frac{s_c}{c_{\text{HCl}}}\right)^2} = 100 \% \cdot \sqrt{3,19 \cdot 10^{-5}} = 0,56 \%$$

Задачі для самостійної роботи

4.1. При градуюванні піпетки місткістю 10 мл одержано такі результати: 9,99 мл; 9,98 мл; 9,97 мл; 9,98 мл; 9,96 мл. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон місткості піпетки при довірчій ймовірності 95%.

(0,01; 9,98±0,02).

4.2. При визначенні фенолу методом титрування одержано такі значення масової частки фенолу (%): 55,27; 56,40; 55,80; 57,00; 55,90. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,65; 56,07±0,90).

4.3. При фотометричному визначенні мідь в розчині одержано такі значення молярної концентрації (моль/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

($0,3 \cdot 10^{-3}$; $(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$)

4.4. Сірку в нафті визначали потенціометричним методом, при цьому одержано слідуючі значення масової частки сірки (%) : 0,280; 0,277; 0,287; 0,290; 0,280. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,005; 0,283±0,007).

4.5. Барій в хлориді барію визначали гравіметричним методом, при цьому одержано такі значення масової частки (%): 70,82; 71,00; 71,02; 70,91; 70,85. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,09; 70,92±0,11).

4.6. В п'яти паралельних визначеннях заліза одержано такі значення масової частки (%): 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,08; 90,02±0,08).

4.7. Масову частку FeO в солі Мора визначено методом перманганатометричного титрування і одержано такі результати (%): 17,75; 17,95; 18,05. Чому дорівнює масова частка FeO при довірчій ймовірності 95%?

(17,9±0,4).

4.8. При гравіметричному визначенні кальцію у вигляді CaCO₃ одержано наступні значення масової частки (%): 22,86; 22,90; 22,93; 22,84. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,04, 22,88±0,05).

4.9. При фотометричному визначенні сурми в сплаві одержано такі значення масової частки (%): 22,95; 22,03; 22,98; 22,04. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату аналізу при довірчій ймовірності 95%.

(0,04; 22,50±0,07).

4.10. При визначенні концентрації перманганату калію одержано такі результати (моль/л): 0,1013, 0,1014, 0,1012, 0,1015, 0,1013. Чому дорівнює молярна концентрація перманганату при довірчій ймовірності 95%?

(0,1013±2·10⁻⁴).

4.11. В трьох паралельних титруваннях розчину ортофосфорної кислоти об'єми (мл) витраченого титранту дорівнювали 10,05, 10,10, 10,03. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон результату вимірювання об'єму при довірчій ймовірності 95%.

0,04; 10,06±0,09).

4.12. При йодометричному визначенні маси міді в 1 л розчину одержано такі значення (мг): 12,39; 12,85; 12,68. Чому дорівнює масова концентрація міді в розчині (мг/л) при довірчій ймовірності 95%?

(12,6±0,6).

4.13. При фотометричному визначенні масової частки хрому в сталі одержано такі результати (%): 2,13; 2,15; 2,08. Чому дорівнює масова частка хрому при довірчій ймовірності 95%?

(2,12±0,12).

4.14. При визначенні масової частки марганцю в сталі методом потенціометричного титрування одержано такі результати (%): 0,70; 0,55; 0,48; 0,64; 0,50. Чи є серед результатів грубі промахи? Чому дорівнює масова частка марганцю при довірчій ймовірності 95%?

(0,09; 0,57±0,12).

4.15. На титрування трьох аліквот розчину карбонату натрію, об'ємом 15 мл кожна, витрачено 20,05, 20,12, 20,10 мл розчину HCl. Розрахувати стандартне відхилення та довірчий діапазон вимірювання об'єму титранту при довірчій ймовірності 95%.

(0,04; 20,09±0,09).

4.16. Масова частка міді в стандартному зразку латуні дорівнює 67,80%. При визначенні в цьому зразку міді електрогравіметричним методом одержано такі результати (%): 68,02; 68,22; 67,94; 68,30; 68,10. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Є).

4.17. Масова частка берилію в стандартному зразку бронзи становить 3,12%. При визначенні берилію в цьому зразку новим методом одержано такі результати (%): 3,16; 3,12; 3,18; 3,19; 3,25. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Є).

4.18. Масова частка срібла в стандартному зразку срібної руди становить 95,97%. При визначенні срібла в цьому зразку новим методом одержано такі результати (%): 95,97; 95,71; 95,84; 95,79; 95,81. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Немає).

4.19. При титруванні стандартного розчину з молярною концентрацією HCl 0,0285 моль/л одержано такі результати (моль/л): 0,0274; 0,0278; 0,0280; 0,0275; 0,0276. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Є).

4.20. Вміст цинку в пробі становить 15,00 мг. При визначенні цинку в цій пробі амперометричним титруванням одержано такі результати (мг): 15,10; 15,05; 14,97; 14,00; 13,50; 13,00; 14,50. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Є).

4.21. Вміст міді в руді визначено фотометричним та потенціометричним методами. При цьому одержано такі результати (%): фотометричний метод: 70,12, 71,00, 71,25; потенціометричний метод: 68,75; 68,90; 69,50. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані за двома методами? Чи однорідні дисперсії?

(Значимо. Однорідні).

4.22. Вміст заліза в руді визначено перманганатометричним та комплексонометричним методами. При цьому такі результати (%): перман-

ганатометрія: 60,22; 61,10; 61,35; комплексонометрія: 58,85; 59,00; 59,60. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані за двома методами? Чи однорідні дисперсії?

(Не значимо. Однорідні).

4.23. Два студенти досліджували один і той же зразок калійної солі на вміст в ній калію і одержали такі значення масової частки (%): перший студент: 15,00; 15,23; 15,18; другий студент: 14,91; 15,01; 14,79. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані двома студентами?

(Не значимо).

4.24. Масова частка платини в стандартному зразку становить 85,97%. При аналізі цього зразку новим методом одержано такі результати (%): 85,97; 85,71; 85,84; 85,79; 85,70. Чи дає систематичну похибку новий метод аналізу?

(Так).

4.25. Вміст цинку визначено методом амперометричного титрування та фотометричним методом. При цьому одержано такі результати (мг): перший метод: 15,10; 15,05; 14,97; другий метод: 14,00; 13,50; 13,00. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані за двома методами?

(Значимо).

4.26. При визначенні масової частки хлору в хлорному вапні одержано такі результати (%): 37,11; 37,18; 37,23; 37,15; 37,12. Значення середнього генеральної сукупності становить 37,02. Чи значимо різняться вибіркове середнє і середнє генеральної сукупності при довірчій ймовірності 95%?

(Значимо).

4.27. Вміст заліза в руді визначено фотометричним та комплексонометричним методами. При цьому одержано слідуєчі результати (%): фотометрія: 71,12; 71,00; 71,25; комплексонометрія: 58,75; 58,90; 59,91. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані за двома методами, при довірчій ймовірності 95%? Чи однорідні дисперсії?

(Значимо. Однорідні).

4.28. При аналізі стандартного зразку з масовою часткою води 1,31% студентом одержано такі результати (%): 1,28; 1,26; 1,29. Чи є систематична похибка в результатах аналізу?

(Немає).

4.29. Вміст свинцю в бензині визначено двома аналітиками. При цьому одержано такі результати (%): 1) 0,72; 0,69; 0,75; 2) 0,68; 0,65; 0,63. Чи значимо різняться результати аналізу, одержані двома аналітиками?

(Значимо).

4.30. Готують розчин з молярною концентрацією дихромату калію 0,5 моль/л. Для цього на технохімічних терезах зважують 147,10 г $K_2Cr_2O_7$, наважку переносять в мірну колбу місткістю 1 л, розчиняють і доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують. Якою буде відносна похибка обчислення концентрації дихромату калію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює 0,01 г, місткості мірної колби—0,6 мл?

(0,06 %).

4.31. Готують розчин з молярною концентрацією хлориду барію 0,02 моль/л. Для цього на аналітичних терезах зважують 1,0412 г $BaCl_2$, наважку переносять в мірну колбу місткістю 250 мл, розчиняють і доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують. Якою буде відносна похибка обчислення концентрації хлориду барію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,3 мл?

(0,12 %).

4.32. Готують розчин з молярною концентрацією тіосульфату натрію 0,1 моль/л. Для цього на аналітичних терезах зважують 4,9636 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ наважку переносять в мірну колбу місткістю 200 мл, розчиняють і доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують. Якою буде відносна похибка обчислення концентрації тіосульфату натрію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,3 мл?

(0,15 %).

4.33. Готують розчин з молярною концентрацією нітрату калію 1 моль/л. Для цього на технохімічних терезах зважують 25,28 г KNO_3 , наважку переносять в мірну колбу місткістю 250 мл, розчиняють і доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують. Якою буде відносна похибка обчислення концентрації нітрату калію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює 0,01 г, місткості мірної колби—0,3 мл?

(0,13 %).

4.34. Визначають масову частку гідрокарбонату калію в суміші. Для цього наважку суміші масою 0,2153 г розчинено і відтитровано розчином з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,1010 моль/л. На титрування витрачено 18,50 мл розчину кислоти. Чому дорівнює масова частка $KHCO_3$ в суміші та якою буде відносна похибка результату аналізу, якщо

стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, об'єму—0,05 мл, визначення концентрації— $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

(86,9 %; 0,57 %).

4.35. Визначають масову частку гідросульфїту натрію в суміші. Для цього наважку суміші масою 0,5246 г розчинено і відтитровано розчином з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,152 моль/л. На титрування витрачено 21,45 мл розчину лугу. Чому дорівнює масова частка NaHSO_3 в суміші та якою буде відносна похибка результату аналізу, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ г, об'єму—0,07 мл, визначення концентрації— $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

(64,7 %; 0,74 %).

4.36. Визначають масову частку ціанїду калію в технічному продукті. Для цього наважку продукту масою 0,1495 г розчинено і відтитровано розчином з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,1255 моль/л. На титрування витрачено 15,70 мл розчину кислоти. Чому дорівнює масова частка KCN в технічному продукті та якою буде відносна похибка результату аналізу, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, об'єму—0,01 мл, визначення концентрації— $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

(85,8 %; 0,69 %).

4.37. Визначають масову частку гідросульфату калію в суміші. Для цього наважку суміші масою 0,5865 г розчинено і відтитровано розчином з молярною концентрацією гідроксиду калію 0,1198 моль/л. На титрування витрачено 19,25 мл розчину лугу. Чому дорівнює масова частка KHSO_4 в суміші та якою буде відносна похибка результату аналізу, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, об'єму—0,05 мл, визначення концентрації— $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

(53,5 %; 0,49 %).

4.38. Розчин з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 1,025 моль/л розводять двома способами. В першому разі використовують піпетку місткістю 25,05 мл і мірну колбу місткістю 500,2 мл; в другому разі—піпетку місткістю 5,02 мл і мірну колбу місткістю 100,1 мл. В якому разі відносна похибка обчислення концентрації HCl в розведеному розчині буде меншою? Стандартне відхилення визначення концентрації HCl в початковому розчині дорівнює $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, стандартні відхилення вимірювання місткості піпеток—0,06 і 0,04 мл, мірних колб—0,5 і 0,2 мл.

(В першому разі).

4.39. Розчин з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,5018 моль/л розводять двома способами. В першому разі розчин розводять один раз, використавши піпетку місткістю 5,04 мл і мірну колбу місткістю 500,3 мл; в другому разі початковий розчин розводять двічі, використавши піпетку місткістю 10,04 мл і мірну колбу місткістю 100,3 мл. В якому разі відносна похибка обчислення концентрації HCl в розведеному розчині буде меншою? Стандартне відхилення визначення концентрації NaOH в початковому розчині дорівнює $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, стандартні відхилення вимірювання місткості піпеток—0,04 мл, мірних колб—0,5 і 0,2 мл.

(В другому разі).

4.40. Розчин з молярною концентрацією нітрату калію 5,22 моль/л розводять двома способами. В першому разі розчин розводять один раз, використавши піпетку місткістю 1,01 мл і мірну колбу місткістю 1000,2 мл; в другому разі початковий розчин розводять тричі, використавши піпетку місткістю 20,03 мл і мірну колбу місткістю 200,0 мл. В якому разі відносна похибка обчислення концентрації KNO_3 в розведеному розчині буде меншою? Стандартне відхилення визначення концентрації KNO_3 в початковому розчині дорівнює $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, стандартні відхилення вимірювання місткості піпеток—0,02 і 0,06 мл, мірних колб—0,6 і 0,2 мл.

(В другому разі).

4.41. Розчин з молярною концентрацією хлориду натрію 0,115 моль/л розводять двома способами. В першому разі розчин розводять один раз, використавши піпетку місткістю 2,00 мл і мірну колбу місткістю 199,8 мл; в другому разі початковий розчин розводять двічі, використавши піпетку місткістю 24,96 мл і мірну колбу місткістю 250,1 мл. В якому разі відносна похибка обчислення концентрації NaCl в розведеному розчині буде меншою? Стандартне відхилення визначення концентрації NaCl в початковому розчині дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, стандартні відхилення вимірювання місткості піпеток—0,02 і 0,06 мл, мірних колб—0,3 мл.

(В другому разі).

4.42. В лабораторії приготовано розчин трилону Б з молярною концентрацією приблизно 0,5 моль/л. Для уточнення концентрації трилону Б 20 мл приготованого розчину за допомогою піпетки перенесено до мірної колби місткістю 200 мл, доведено дистильованою водою до мітки і ретельно перемішано. Одержаним розчином відтитровано розчинену в азотній кислоті наважку металічного вісмуту масою 0,2173 г. На це витрачено 20,8 мл розчину трилону Б. Якою буде відносна похибка визначення

концентрації трилону Б, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,2 мл, місткості піпетки—0,03 мл, місткості бюретки—0,01 мл?

(0,20 %).

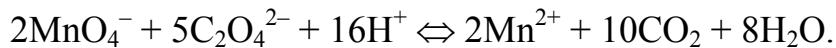
4.43. В лабораторії приготовано розчин тіосульфату натрію з молярною концентрацією приблизно 1 моль/л. Для уточнення концентрації тіосульфату натрію 10 мл приготованого розчину за допомогою піпетки перенесено до мірної колби місткістю 100 мл, доведено дистильованою водою до мітки і ретельно перемішано. Одержаним розчином відтитровано наважку йоду масою 0,2475 г у відповідності з рівнянням:



На це витрачено 19,5 мл розчину тіосульфату натрію. Якою буде відносна похибка визначення концентрації тіосульфату натрію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,2 мл, місткості піпетки—0,04 мл, місткості бюретки—0,05 мл?

(0,53 %).

4.44. В лабораторії приготовано розчин перманганату калію з молярною концентрацією приблизно 0,2 моль/л. Для уточнення концентрації перманганату калію 25 мл приготованого розчину за допомогою піпетки перенесено до мірної колби місткістю 250 мл, доведено дистильованою водою до мітки і ретельно перемішано. Одержаним розчином відтитровано наважку оксалату натрію масою 0,1018 г у відповідності з рівнянням:



На це витрачено 15,2 мл розчину перманганату калію. Якою буде відносна похибка визначення концентрації перманганату калію, якщо стандартне відхилення вимірювання маси дорівнює $2 \cdot 10^{-4}$ г, місткості мірної колби—0,3 мл, місткості піпетки—0,06 мл, місткості бюретки—0,05 мл?

(0,51 %).

5. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ. ГРАВІМЕТРІЯ.

5.1. Стехіометричні розрахунки в гравіметрії

В гравіметрії вимірюють масу осаду, що утворився з аналітичного компонента А за реакцією:



Осад, масу якого вимірюють, називається *гравіметричною формою*.

Результати аналізу обчислюють на основі стехіометричного відношення (див. розділ 1):

$$\frac{n(A)}{v_A} = \frac{n(B)}{v_B}. \quad (5.2)$$

Звідси маса компонента, що визначається, дорівнює:

$$m(A) = \frac{v_A \cdot M(A)}{v_B \cdot M(B)} \cdot m(B). \quad (5.3)$$

При всіх визначеннях, пов'язаних з даною реакцією, залишається незмінним множник:

$$F = \frac{v_A \cdot M(A)}{v_B \cdot M(B)}, \quad (5.4)$$

який називають *гравіметричним фактором*. Для його обчислення не обов'язково записувати рівняння реакції, досить до відношення молярних мас ввести множник, що вирівнює кількість атомів одного й того ж елемента в чисельнику і знаменнику, наприклад:

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

Масова частка компонента, що визначається, дорівнює:

$$x_A \% = \frac{v_A \cdot M(A)}{v_B \cdot M(B)} \cdot \frac{m(B)}{m_{\text{наваж}}} \cdot 100 \%, \quad (5.5)$$

або

$$x_A \% = F \cdot \frac{m_{\text{осад}}}{m_{\text{наваж}}} \cdot 100 \%, \quad (5.6)$$

де $m_{\text{наваж}}$ – маса наважки, взятої для аналізу.

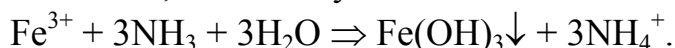
Приклади розв'язування задач

Приклад 5.1.

Масова частка Fe_3O_4 в магнетиті біля 70 %. Залізо визначають, осаджуючи його розчином з масовою часткою NH_3 2 %. Об'єм розчину NH_3 беруть з півторакратним надлишком. Маса осаду після прожарювання не повинна перевищувати 0,2 г. Обчислити масу наважки магнетиту, яку необхідно взяти для визначення заліза. Який об'єм розчину аміаку витрачається на осадження ?

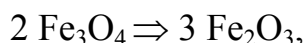
Розв'язок.

З кожної молекули Fe_3O_4 при розчиненні з окисненням Fe^{2+} утворюється три іони Fe^{3+} , які осаджуються аміаком:



Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при прожарюванні перетворюється в Fe_2O_3 .

Для обчислення маси наважки магнетиту складемо схему перетворення:



з якої витікає, що:

$$\frac{n(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{2} = \frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{3}.$$

Звідси

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2}{3} \cdot \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 0,2}{3 \cdot 159,69} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ (моль)}.$$

Обчислимо масу Fe_3O_4 та масу магнетиту:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = n(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 8,3 \cdot 10^{-4} \cdot 231,54 = 0,1933 \text{ (г)};$$

$$m(\text{магнетиту}) = 0,1933 / 0,7 = 0,2762 \text{ (г)}.$$

Кількість речовини заліза, яке утворюється з магнетиту, дорівнює:

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

З рівняння реакції осадження заліза витікає:

$$n(\text{NH}_3) = 3 \cdot n(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Маса аміаку та маса розчину дорівнюють:

$$m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 17,0304 = 0,127 \text{ (г)},$$

$$m(\text{розчину}) = \frac{m(\text{NH}_3)}{\varpi(\text{NH}_3)} = \frac{0,127}{0,02} = 6,36 \text{ (г)}.$$

Обчислимо об'єм розчину аміаку, необхідний для осадження, врахувавши півторакратний надлишок:

$$V(\text{розчину}) = m(\text{розчину}) / \rho = 6,36 / 0,990 = 6,42 \text{ (мл)},$$

$$V(\text{розчину})_{\text{надл.}} = 6,42 \cdot 1,5 = 9,64 \text{ (мл)}.$$

Задачі для самостійної роботи

5.1. Скласти вираз для обчислення гравіметричного фактору, якщо ви- значають $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, а гравіметричною формою є наступні речовини:

- а) Fe_2O_3 ; в) Al_2O_3 ;
 б) SiO_2 ; г) $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$.

5.2. Скласти вираз для обчислення гравіметричного фактору в кожному з наступних прикладів:

№	Компонент, який ви- значають	Гравіметрична форма
1	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	KBF_4
2	Nb	Nb_2O_5
3	Nb_2O_3	Nb_2O_5
4	SiF_4	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$
5	Mo	$\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$
6	P	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

5.3. Скласти вираз для обчислення гравіметричного фактору в кожному з наступних прикладів:

№	Компонент, який ви- значають	Гравіметрична форма
1	Tb	Tb_4O_7
2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	AgCl
3	Co_3O_4	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
4	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	BaSO_4
5	Rh_2SO_4	$\text{RhB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
6	Hg_2Cl_2	$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$

5.4. Скласти вираз для обчислення гравіметричного фактору для визна- чення компоненту, який перетворюється в гравіметричну форму за схемою:

- 1) $\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$;
- 2) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl}$;
- 3) $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$;
- 4) $\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.

5.5. При визначенні магнію одержують осад MgNH_4PO_4 і прожарюють його. Маса осаду $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який утворюється після прожарювання MgNH_4PO_4 , не повинна перевищувати 0,3 г. Яку наважку речовини з масовою часткою MgCO_3 40 % треба взяти для визначення магнію?

(0,6 г).

5.6. Масова частка карбонату кальцію в вапняку складає близько 75 %. Яку наважку вапняку треба взяти для визначення кальцію у вигляді CaCO_3 , щоб маса осаду після прожарювання дорівнювала 0,1 г?

(0,13 г).

5.7. При визначенні свинцю у вигляді сульфату свинцю маса осаду не повинна перевищувати 0,1 г. Яку наважку сплаву треба взяти для аналізу, якщо масова частка свинцю у сплаві 15 %?

(0,46 г).

5.8. Масова частка олова у сплаві складає близько 15 %. Яку наважку сплаву треба взяти для визначення олова у вигляді SnO_2 , щоб маса осаду після прожарювання дорівнювала 0,2 г?

(1,0 г).

5.9. Масова частка сульфату міді в речовині складає 75 %. Яку наважку речовини треба взяти для визначення міді у вигляді осаду CuSCN , щоб маса осаду після висушування дорівнювала 0,3 г?

(0,5 г).

5.10. При визначенні стронцію одержують осад SrCO_3 і прожарюють його. Маса прожареного осаду не повинна перебільшувати 0,5 г. Яку наважку речовини з масовою часткою сульфату стронцію 25 % треба взяти для визначення стронцію?

(2,5 г).

5.11. Масова частка $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в технічному сірчано кислому алюмінії становить 88 %. Яку наважку речовини треба взяти для визначення алюмінію у вигляді Al_2O_3 , щоб маса осаду після прожарювання дорівнювала 0,1 г?

(0,7 г)

5.12. Масова частка магнію у цементі складає 20 %. Яку наважку цементу потрібно взяти для визначення магнію у вигляді оксихіоляту магнію $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, щоб маса висушеного осаду дорівнювала 0,3 г?

(0,12 г).

5.13. Масова частка хрому у речовині складає 40 %. Яку наважку цієї речовини потрібно взяти для визначення хрому у вигляді хромату барію, щоб маса прожареного осаду дорівнювала 0,3 г?

(0,15 г).

5.14. При визначенні сульфату у вигляді BaSO_4 маса осаду має складати близько 0,3 г. Яку наважку речовини треба взяти для гравіметричного аналізу, якщо масова частка сульфату натрію у речовині дорівнює 45 %?

(0,27 г).

5.15. Масова частка заліза у сплаві складає 25 %. Яку наважку сплаву потрібно взяти, щоб маса прожареного осаду Fe_2O_3 дорівнювала 0,25 г?

(0,7 г).

5.16. При визначенні вісмуту одержують осад BiPO_4 і прожарюють його. Яку наважку речовини з масовою часткою вісмуту 85 % треба взяти для визначення вісмуту, щоб маса прожареного осаду складала 0,3 г?

(0,24).

5.17. При визначенні сірки у речовині одержують осад сірчаноокислого барію і прожарюють його. Яку наважку речовини з масовою часткою сірки 1,5 % треба взяти для визначення сірки у вигляді BaSO_4 , щоб маса осаду дорівнювала 0,15 г?

(1,4 г).

5.18. Масова частка сірчаноокислого калію у речовині дорівнює 1 %, а хлориду калію – 3 %. Яку наважку речовини треба взяти для гравіметричного аналізу, щоб маса висушеного осаду KClO_4 дорівнювала 0,2 г?

(2,8 г).

5.19. Масова частка хлориду натрію в речовині складає 20 %, а хлориду калію – 30 %. Яку наважку речовини треба взяти для визначення хлориду у вигляді AgCl , щоб маса осаду після висушування дорівнювала 0,5 г?

(0,47 г).

5.20. Розчинено наважку сплаву масою 2,000 г з масовою часткою срібла 22 %. Для осадження срібла використовують розведений у відношенні 1:100 розчин хлороводневої кислоти з густиною 1,17 г/мл. Який об'єм розчину кислоти необхідно взяти, якщо осадження проводиться в умовах півторакратного надлишку кислоти.

(56 мл).

5.21. Наважку алюмоамонійних галунів масою 0,9656 г розчинено у воді. Для осадження алюмінію використовують розчин з масовою часткою аміаку

2 % ($\rho = 0,990$ г/мл). Який об'єм розчину аміаку необхідно взяти, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку осаджувача?

(11 мл).

5.22. Для осадження хлориду срібла до 200 мл розчину з молярною концентрацією хлориду натрію 0,01 моль/л додають розчин з масовою часткою нітрату срібла 3,4 %. Обчислити масу розчину нітрату срібла, необхідного для осадження AgCl в умовах двократного надлишку осаджувача.

(20 г).

5.23. Розчинено наважку оксиду кальцію масою 0,3500 г. Для осадження кальцію використовують розведений у відношенні 1:10 розчин сірчаної кислоти з густиною 1,24 г/мл. Який об'єм розчину кислоти необхідно взяти, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку кислоти?

(30 мл).

5.24. Для осадження сульфату барію BaSO_4 до 100 мл розчину з молярною концентрацією сірчаноокислого натрію 0,05 моль/л додають розчин з масовою часткою хлориду барію 10 %. Яку масу розчину хлориду барію необхідно взяти для осадження, якщо осадження проводиться в умовах півторакратного надлишку хлориду барію.

(15,60 г).

5.25. Розчинено наважку сплаву масою 0,5865 г з масовою часткою свинцю 12 %. Для осадження свинцю використовують розчин з масовою часткою сірчаної кислоти 1 %. Обчислити масу розчину сірчаної кислоти, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку кислоти.

(6,7 г).

5.26. Розчинено наважку сплаву масою 0,6856 г з масовою часткою свинцю 30%. Для осадження свинцю використовують розчин з масовою часткою сірчаної кислоти 1 %. Обчислити масу розчину сірчаної кислоти, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах п'ятикратного надлишку кислоти.

(49 г).

5.27. Для осадження броміду срібла до 100 мл розчину з молярною концентрацією броміду калію 0,01 моль/л додають розчин з масовою часткою нітрату срібла 2,5 %. Обчислити масу розчину нітрату срібла, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах півторакратного надлишку нітрату срібла.

(6,79г)

5.28. Для осадження оксалату кальцію CaC_2O_4 до 200 мл з молярною концентрацією CaCl_2 0,05 моль/л додають розчин з масовою часткою $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2,5 %. Обчислити масу розчину оксалату амонію, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку оксалату амонію.

(99,29г).

5.29. Розчинено наважку $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,4880 г. Для осадження барію використовують розведений у відношенні 1:10 розчин сірчаної кислоти з густиною 1,1 г/мл. Який об'єм розчину кислоти необхідно взяти, якщо осадження проводиться в умовах півторакратного надлишку кислоти?

(18 мл).

5.30. Розчинено наважку сплаву масою 0,5000 г з масовою часткою магнію 90 %. Для осадження магнію в вигляді MgNH_4PO_4 використовують розчин з молярною концентрацією Na_2HPO_4 0,5 моль/л. Обчислити об'єм розчину гідрофосфату натрію, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку гідрофосфату.

(74 мл).

5.31. Розчинено наважку апатиту $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ масою 1,500 г. Для осадження кальцію використовують розчин з масовою часткою $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3,5 %. Обчислити масу розчину оксалату амонію, необхідного для осадження кальцію за умови двократного надлишку осаджувача.

(87 г).

5.32. Розчинено наважку руди масою 2,00 г з масовою часткою Fe_2O_3 20 %. Для осадження заліза в вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ використовують розчин з масовою часткою аміаку 2 % ($\rho = 0,99$ г/мл). Який об'єм розчину аміаку необхідно взяти, якщо осадження проводиться в умовах півторакратного надлишку аміаку?

(19 мл).

5.33. Для осадження оксалату кальцію до 200 мл розчину з молярною концентрацією CaCl_2 0,05 моль/л додають розчин з масовою часткою оксалату амонію 2,5 %. Обчислити масу розчину оксалату амонію, необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку оксалату.

(99г).

5.34. Для осадження броміду до 200 мл розчину з молярною концентрацією броміду калію 0,05 моль/л додають розчин з масовою часткою

нітрату срібла 5 %. Обчислити масу розчину AgNO_3 , необхідного для осадження, якщо осадження проводиться в умовах двократного надлишку розчину нітрату срібла.

(68 г).

5.35. Для визначення алюмінію взято наважку каоліну масою 1,00 г. Після розчинення наважки та відділення кремневої кислоти фільтрат перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл. 100 мл одержаного розчину використано для осадження алюмінію розчином аміаку. Маса одержаного після прожарювання осаду Al_2O_3 дорівнювала 0,1561 г. Чому дорівнює масова частка алюмінію в каоліні?

(16,53 %).

5.36. Для визначення кремнію у чавуні було взято наважку чавуну масою 3,000 г. Після прожарювання одержано осад SiO_2 масою 0,1244 г. Чому дорівнює масова частка кремнію в чавуні?

(1,94 %).

5.37. Наважку сталі масою 2,0046 г розчинено і після обробки одержано осад WO_3 масою 0,1942 г. Чому дорівнює масова частка вольфраму в сталі?

(7,68 %).

5.38. В технічному препараті сульфату амонію визначають масову частку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для аналізу було взято наважку технічного препарату масою 0,5117 г. Після обробки одержано осад $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ масою 0,0183 г. Чому дорівнює масова частка $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в технічному препараті?

(7,92 %).

5.39. Для визначення хлору було взято наважку речовини масою 0,5000 г і одержано осад хлориду срібла масою 0,4042 г. Чому дорівнює масова частка хлору в речовині?

(20,0 %).

5.40. Для визначення оксиду магнію взято наважку цементу масою 1,9578 г. Після розкладу наважки розчин перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл і доведено дистильованою водою до мітки. 100 мл одержаного розчину використано для осадження магнію в вигляді MgNH_4PO_4 , після прожарювання якого було одержано осад $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ масою 0,2234 г. Чому дорівнює масова частка оксиду магнію в цементі?

(10,33 %).

5.41. Для визначення алюмінію наважку алюмокалієвих галунів $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ масою 2,6710 г розчинено в мірній колбі місткістю 200 мл. До 20 мл одержаного розчину додано розчин хлориду барію. Маса осаду

сульфату барію після прожарювання дорівнює 0,2680 г. Чому дорівнює масова частка алюмінію в галунах?

(5,80 %).

5.42. Для визначення кобальту розчинено наважку сплаву масою 0,1012 г і до одержаного розчину додано розчин α -нітрозо- β -нафтолу. Після прожарювання утвореного осаду одержано осад Co_3O_4 масою 0,1012 г. Чому дорівнює масова частка кобальту в сплаві?

(35,38 %).

5.43. Для визначення фосфору взято наважку органічної речовини масою 0,4004 г, оброблено концентрованою сірчаною кислотою і переведено до мірної колби місткістю 200 мл. 20,00 мл цього розчину використано для одержання осаду $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, маса якого після висушування дорівнює 0,1982 г. Чому дорівнює масова частка фосфору в органічній речовині?

(8,17 %).

5.44. Для визначення хлориду калію наважку мінералу масою 5,000 г розчинили в мірній колбі місткістю 500 мл. 10,0 мл цього розчину використано для одержання осаду тетрафенілборату калію $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, маса якого після висушування дорівнює 0,1948 г. Чому дорівнює масова частка хлориду калію в мінералі?

(40,57 %).

5.45. Наважку технічного хлориду натрію масою 0,2120 г розчинено в мірній колбі місткістю 200 мл. 20,0 мл цього розчину використано для осадження натрію в вигляді $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, маса якого після висушування дорівнює 0,5578 г. Чому дорівнює масова частка оксиду натрію в технічному продукті?

(53 %).

5.46. Із наважки суперфосфату масою 0,5302 г одержано осад $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ масою 0,3240 г. Чому дорівнює масова частка оксиду фосфору P_2O_5 в суперфосфаті?

(39,0 %).

5.47. Наважку технічного продукту масою 0,9200 г розчинено і залізо осаджено розчином аміаку. Маса осаду Fe_2O_3 після прожарювання дорівнює 0,2545 г. Чому дорівнює масова частка FeO в технічному продукті?

(24,89 %).

5.48. Розчинено наважку жужелиці масою 0,8876 г, осад SiO_2 відділено, а фільтрат перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл. 100 мл одержаного

розчину використано для осадження гідроксиду алюмінію. Маса прожареного осаду Al_2O_3 дорівнює 0,0506 г. Чому дорівнює масова частка алюмінію в жужелиці?

(7,54 %).

5.49. Із наважки сталі масою 1,000 г одержано осад SiO_2 і WO_3 масою 0,1021 г. Після обробки осадів фтороводновою кислотою та відділення кремнію маса осаду WO_3 дорівнювала 0,0712 г. Чому дорівнюють масові частки кремнію та вольфраму в сталі?

(1,44 %; 5,65 %).

5.50. Із наважки сплаву масою 0,2545 г одержано осад оксиду алюмінію Al_2O_3 масою 0,2004 г та осад оксиду кремнію SiO_2 масою 0,0518 г. Чому дорівнюють масові частки алюмінію і кремнію у сплаві?

(11,72 %; 5,35 %).

5.51. Наважку вапняку масою 0,9866 г розчинено і в розчині осаджено кальцій і магній. Маса прожареного осаду CaCO_3 дорівнює 0,6702 г, а маса прожареного осаду $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,4105 г. Чому дорівнюють масові частки карбонатів кальцію та магнію у вапняку?

(67,94 %; 31,48 %).

5.52. Наважку масою 0,1225 г суміші хлоридів калію та натрію розчинено і хлорид осаджено нітратом срібла. Маса осаду AgCl дорівнює 0,2850 г. Чому дорівнюють масові частки хлоридів калію та натрію в суміші?

(23,74 %; 76,26 %).

5.53. Наважку сплаву масою 1,50 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. 100 мл одержаного розчину використано для осадження гідроксидів заліза та алюмінію. Маса прожарених осадів Fe_2O_3 та Al_2O_3 дорівнює 0,1015 г. В 100 мл такого ж розчину було замасковано алюміній і осаджено гідроксид заліза. Після прожарювання маса осаду Fe_2O_3 складає 0,0561 г. Чому дорівнюють масові частки заліза та алюмінію в сплаві?

(6,55 %; 4,00 %).

5.54. Із наважки феросиліцію масою 2,2417 г одержано осад TiO_2 і ZrO_2 масою 0,0684 г. Після відділення титану цирконій осаджено у вигляді ZrP_2O_7 , маса якого дорівнює 0,0842 г. Чому дорівнюють масові частки титану та цирконію в феросиліції?

(0,78 %; 1,29 %).

5.55. Із наважки силікату масою 0,7524 г одержано суміш хлоридів калію та натрію масою 0,2415 г. Із цієї суміші отримано осад K_2PtCl_6 , маса якого

після прожарювання дорівнює 0,2760 г. Чому дорівнюють масові частки K_2O та Na_2O в силікаті?

(7,11 %; 11,05 %).

5.56. Наважку масою 0,7500 г суміші сульфатів натрію та калію розчинено, а сульфати осаджено розчином хлориду барію. Маса прожареного осаду $BaSO_4$ дорівнює 0,1120 г. Чому дорівнюють масові частки сульфатів натрію та калію в початковій суміші?

(50,88 %; 49,12 %).

5.57. Із наважки силікату масою 1,5000 г одержано суміш хлоридів калію і натрію масою 0,1322 г. Цю суміш розчинено і калій осаджено у вигляді осаду $KClO_4$, маса якого після прожарювання дорівнює 0,1022 г. Чому дорівнюють масові частки K_2O та Na_2O в силікаті?

(2,32 %; 2,73 %).

5.58. Наважку суміші оксидів заліза та алюмінію масою 0,7000 г відновили у струмі водню. Маса одержаного продукту, який містить залізо та оксид алюмінію, після прожарювання дорівнює 0,6350 г. Чому дорівнюють масові частки оксидів заліза та алюмінію в початковій суміші?

(31,24 %; 68,76 %).

5.59. Із наважки масою 0,5000 г суміші оксидів барію та кальцію отримано суміш сульфатів барію та кальцію масою 0,9151 г. Чому дорівнюють масові частки барію та кальцію у вихідній суміші?

(59,09 %; 24,31 %).

5.60. Наважку масою 2,0260 г люмінофору, який складається із сульфідів цинку і кадмію, розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. 20,08 мл одержаного розчину використано для осадження цинку і кадмію. Маса осадів $Zn_2P_2O_7$ та $Cd_2P_2O_7$ після прожарювання дорівнює 0,6227 г. Чому дорівнюють масові частки сульфідів цинку та кадмію у люмінофорі?

(81,87 %; 18,13 %).

5.2. Теоретичне дослідження похибок гравіметрії

Похибки результатів гравіметричного аналізу зумовлені похибками вимірювання маси (інструментальні похибки), а також розчинністю та забрудненням осадів.

Результат гравіметричного визначення обчислюють за формулою (5.6) за результатами чотирьох зважувань:

$$x_A \% = F \cdot \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \%, \quad (5.7)$$

де $(m_4 - m_3)$ — маса осаду; $(m_2 - m_1)$ — маса наважки.

Для обчислення інструментальної похибки слід до рівняння (5.7) застосувати формулу поширення похибок (розділ 4, рівн. 4.19). Вважаючи, що стандартне відхилення вимірювання маси (s_m) однакове при всіх зважуваннях, одержуємо:

$$\frac{s_x}{x_A} = s_m \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_{\text{наваж}}^2} + \frac{1}{m_{\text{осад}}^2}}, \quad (5.8)$$

де $\frac{s_x}{x_A}$ — відносне стандартне відхилення результату аналізу.

Для обчислення розчинності осаду в умовах його осадження та промивання, передбачених методикою визначення, застосовують методи, розглянуті в розд. 3.4.3. Розчинність осаду вважають достатньо низькою, якщо зумовлена нею похибка не перевищує інструментальної похибки результату аналізу.

Похибки, зумовлені забрудненням осадів, зводять до мінімуму, регулюючи розмір частинок осаду та провадячи операції попереднього розділення, переосадження, промивання і термічної обробки осаду.

Приклади розв'язування задач

Приклад 5.2.

Для гравіметричного визначення барію в кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наважку його масою 0,2094 г розчинено в 150 мл дистильованої води, додано 3 мл розчину з молярною концентрацією HCl 2 моль/л. Після нагрівання розчину майже до кипіння барій осаджено розчином з молярною концентрацією H_2SO_4 0,1 моль/л. Об'єм осаджувача взято з надлишком в 20%. Обчислити похибку, зумовлену розчинністю осаду.

Розв'язок.

Обчислимо об'єм розчину, де утворюється осад, і початкові концентрації реагентів.

Кількість речовини барію можна обчислити за масою наважки кристалогідрату $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{Ba}^{2+}) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,2094 \text{ г}}{244,28 \text{ г/моль}} = 8,58 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Кількість речовини сірчаної кислоти, з врахуванням надлишку, дорівнює:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 n(\text{Ba}^{2+}) = 1,2 \cdot 8,58 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Об'єм доданого розчину сірчаної кислоти:

$$V = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 0,1 \text{ моль/л} = 0,0103 \text{ л.}$$

Загальний об'єм розчину:

$$V = 150 \text{ мл} + 3 \text{ мл} + 10,3 \text{ мл} = 163,3 \text{ мл.}$$

Концентрації реагентів до утворення осаду:

$$c(\text{BaCl}_2) = 8,58 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / 0,1633 \text{ л} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 0,1633 \text{ л} = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \text{ моль/л} \cdot 3 \text{ мл}}{163,3 \text{ мл}} = 3,67 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$c_0(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{BaCl}_2) = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$c_0(\text{Cl}^-) = 2c(\text{BaCl}_2) + c(\text{HCl}) = 2 \cdot 5,25 \cdot 10^{-3} + 3,67 \cdot 10^{-2} = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л),}$$

$$c_0(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$c_0(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) + 2 c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,67 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 6,31 \cdot 10^{-3} = 4,93 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л).}$$

Після осадження BaSO_4 і утворення гідросульфату граничні значення концентрацій реагентів дорівнюють:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 0;$$

$$c(\text{Cl}^-) = c_0(\text{Cl}^-) = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c_0(\text{SO}_4^{2-}) - c_0(\text{Ba}^{2+}) = 6,31 \cdot 10^{-3} - 5,25 \cdot 10^{-3} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

$$c(\text{H}^+) = c_0(\text{H}^+) - c(\text{HSO}_4^-) = 4,93 \cdot 10^{-2} - 1,06 \cdot 10^{-3} = 4,82 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л).}$$

На розчинність осаду BaSO_4 в такому розчині впливають: (1) іонна сила; (2) конкуруючі реакції з надлишком осаджувача: утворення розчинних комплексів BaSO_4 ($\lg \beta_1 = 2,7$) та $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ($\lg \beta_2 = 1,42$); (3) конкуруючі кислотно-основні реакції: протонування SO_4^{2-} ($\lg \beta_{\text{H1}} = 1,99$).

Для розрахунків доцільно обрати метод балансу компонентів, обчисливши концентраційні константи ЗДМ. До компонентів відносимо осад і реагенти з високими рівноважними концентраціями HSO_4^- і H^+ .

компоненти			продукти	lg K
$\text{BaSO}_4 \downarrow$	HSO_4^-	H^+		

0	0	1	H ⁺	0
1	-1	1	Ba ²⁺	lg K _s ^c + lg β _{H1} ^c = = -9,30 + 1,58 = -7,72;
1	0	0	BaSO ₄	lg K _s ^c + lg β ₁ ^c = = -9,30 + 2,04 = -7,26;
1	1	-1	Ba(SO ₄) ₂ ²⁻	lg K _s ^c + lg β ₂ ^c - lg β _{H1} ^c = = -9,30 + 0,43 - 1,58 = = -10,45;
0	1	0	HSO ₄ ⁻	0
0	1	-1	SO ₄ ²⁻	-lg β _{H1} ^c = -1,58;

Обчислимо іонну силу розчину, враховуючи лише переважаючі частинки:

$$I = 1/2 \{c(\text{Cl}^-) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{H}^+)\} = 1/2 (4,72 \cdot 10^{-2} + 1,06 \cdot 10^{-3} + 4,82 \cdot 10^{-2}) = 4,82 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л);}$$

коефіцієнти активності однозарядних іонів:

$$\lg f = - \frac{0,5 \sqrt{4,82 \cdot 10^{-2}}}{1 + \sqrt{4,82 \cdot 10^{-2}}} + 0,15 \cdot 4,82 \cdot 10^{-2} = -0,083;$$

$$\lg f_{\text{H}^+} = \lg f = -0,097.$$

Коефіцієнти активності іонів осаду дорівнюють:

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = 4 \cdot (-0,083) = -0,33,$$

Обчислимо концентраційні константи ЗДМ:

$$\lg K_S^c = \lg K_S - \lg f_{\text{Ba}^{2+}} - \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = -9,96 + 2 \cdot 0,33 = -9,30;$$

$$\lg \beta_1^c = \lg \beta_1 + \lg f_{\text{Ba}^{2+}} + \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,7 - 2 \cdot 0,33 = 2,04;$$

$$\lg \beta_2^c = \lg \beta_2 + \lg f_{\text{Ba}^{2+}} + 2 \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,42 - 3 \cdot 0,33 = 0,43;$$

$$\lg \beta_{\text{H1}}^c = \lg \beta_{\text{H1}} + \lg f_{\text{SO}_4^{2-}} + \lg f_{\text{H}^+} = 1,99 - 0,33 - 0,083 = 1,58,$$

і концентраційні константи ЗДМ для реакцій, наведених у таблиці (табл).

Рівняння матеріального балансу компонентів мають вигляд:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaSO}_4] + [\text{Ba}(\text{SO}_4)_2^{2-}] = K_S^c \cdot \beta_{\text{H1}}^c [\text{HSO}_4^-]^{-1} [\text{H}^+] + K_S^c \cdot \beta_1^c + K_S^c \cdot \beta_2^c (\beta_{\text{H1}}^c)^{-1} [\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+]^{-1};$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = [\text{HSO}_4^-] - [\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ba}(\text{SO}_4)_2^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}];$$

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+] + [\text{Ba}^{2+}] - [\text{Ba}(\text{SO}_4)_2^{2-}] - [\text{SO}_4^{2-}].$$

Рівноважні концентрації компонентів HSO_4^- і H^+ набагато більші, ніж рівноважні концентрації продуктів розчинення осаду. Залишимо в двох останніх рівняннях лиш найбільші доданки:

$$c(\text{HSO}_4^-) = [\text{HSO}_4^-] = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+] = 4,82 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Підставимо ці значення рівноважних концентрацій в рівняння для розчинності:

$$S = 10^{-7,72} \cdot (1,06 \cdot 10^{-3})^{-1} \cdot 4,82 \cdot 10^{-2} + 10^{-7,26} + 10^{-10,45} \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} \cdot (4,82 \cdot 10^{-2})^{-1} = 9,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Відносна похибка, зумовлена розчинністю осаду:

$$S/c_0(\text{Ba}^{2+}) = 9,3 \cdot 10^{-7} / 5,25 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ або } 0,018 \text{ \%}.$$

Задачі для самостійної роботи

5.61. Для гравіметричного визначення хлориду в кристалогідраті $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ його наважку масою 0,3084 г розчинено в 200 мл дистильованої води, додано 5 мл розчину азотної кислоти. Для осадження хлориду у вигляді AgCl до одержаного розчину додано, ретельно перемішуючи, розрахований об'єм розчину з масовою часткою AgNO_3 5 %, а потім ще надлишок в 5 мл. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.62. Для гравіметричного визначення срібла в реактиві “Срібло азотно-кисле” наважку реактиву масою 5 г розчинено в 350 мл дистильованої води, додано 5 мл розчину з масовою часткою HNO_3 25 % та 40 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.63. Масова частка SO_4^{2-} в солі дорівнює 34,22 %. Для гравіметричного визначення сульфату наважку солі масою 0,2542 г розчинено в 100 мл дистильованої води, додано 10 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л, нагріто майже до кипіння і сульфат осаджено розчином з молярною концентрацією BaCl_2 0,02 моль/л. Об'єм осаджувача взято з надлишком в 10 %. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.64. Для гравіметричного визначення кальцію в вапняку з масовою часткою домішок 5% наважку вапняку масою 0,5263 г розчинено в HCl. Об'єм розчину доведено до 200 мл дистильованою водою, та нейтралізовано розчином аміаку до рН 6. Потім до розчину додано 5 мл концентрованого розчину HCl та 50 мл гарячого розчину оксалату амонію, який містить 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Розчин нагрівають, додають кілька крапель розчину індикатора метилоранжу і при перемішуванні розведений розчин (1:1) аміаку до зміни забарвлення метилоранжу з червоного в жовте. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.65. Для гравіметричного визначення магнію пірофосфатним методом наважку кристалогідрату $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, яка містить не більше 0,1 г MgO, розчинено в дистильованій воді. До одержаного розчину додано 5 мл концентрованого розчину HCl, розведено дистильованою водою до 150 мл та додано 10 мл розчину з масовою часткою $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 20 %. Після цього до розчину повільно при перемішуванні додано концентрований розчин аміаку до рН 9. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.66. Для гравіметричного визначення магнію в вигляді оксихіноляту магнію $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наважку кристалогідрату $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що містить 0,05 г MgO, розчинено в 150 мл дистильованої води. До нагрітого до 70-80°C розчину додано 10 мл розчину з масовою часткою оксихіноліну 5 %, а потім краплями при перемішуванні розчин з молярною концентрацією NH_3 6 моль/л до рН 9. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.67. Для гравіметричного визначення нікелю у вигляді диметилгліоксимату нікелю наважку кристалогідрату $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що містить 0,05 г нікелю, розчинено в 200 мл дистильованої води, додано 10 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л, 20 г карбаміду, 50 мл розчину з масовою часткою диметилгліоксиму 1 % і об'єм розчину доведено до 300 мл. Розчин нагрівають на водяній бані протягом 1–1,5 години, при цьому рН розчину досягає значення 8. Утворений осад фільтрують, висушують і зважують. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.68. Для гравіметричного визначення заліза у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наважку масою 1,000 г руди з масовою часткою Fe_2O_3 20 % розчинено в кислоті і об'єм розчину доведено до 200 мл. Розчин нагріто майже до кипіння і додано півторакратний об'єм розчину з масовою часткою NH_3 2 %. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.69. Для гравіметричного визначення алюмінію в алюмокалієвих галунах у вигляді оксихіноляту алюмінію наважку галунів масою 0,5078 г розчинено в 10 мл дистильованої води, нагріто до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, додано 3 краплі розведеної хлороводневої кислоти, 15 мл розчину з масовою часткою 8-оксихіноліну 5 % і повільно, краплями, при перемішуванні 25 мл розчину з молярною концентрацією $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2 моль/л. Потім додано ще 25 мл того ж розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.70. Для визначення хромату розчин, 100 мл якого містить приблизно 0,1 г CrO_4^{2-} , нейтралізовано до початку утворення осаду, розчинено осад в оцтовій кислоті і нагріто до кипіння. Потім повільно при перемішуванні додано 24 мл розчину з молярною концентрацією BaCl_2 0,1 моль/л і залишено при нагріванні на 2 години. Після цього осад відфільтровано, промито і висушено. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.71. Для гравіметричного визначення броміду в вигляді AgBr наважку KBr масою 0,2975 г розчинено в 200 мл дистильованої води, додано 1 мл розчину з молярною концентрацією HNO_3 6 моль/л і повільно, при перемішуванні, долито об'єм розчину з молярною концентрацією AgNO_3 приблизно 0,1 моль/л, розрахований за стехіометричним відношенням, та зверх того ще 5 мл. Нагріто до кипіння, перемішано протягом 1–2 хвилин. Після перевірки на повноту осадження розчин з осадом залишено в темному місці на 2 години, потім відфільтровано. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.72. Для гравіметричного визначення йодиду в вигляді AgI наважку KI масою 0,2614 г розчинено в 200 мл дистильованої води, додано 1 мл розчину з молярною концентрацією HNO_3 6 моль/л і повільно, при перемішуванні, долито об'єм розчину з молярною концентрацією AgNO_3 при-

близно 0,1 моль/л, розрахований за стехіометричним відношенням, та зверху того ще 5 мл. Нагріто до кипіння, перемішано протягом 1–2 хвилин. Після перевірки на повноту осадження розчин з осадом залишено в темному місці на 2 години, потім відфільтровано. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.73. Для гравіметричного визначення фториду в вигляді CaF_2 взято 200 мл розчину, що містить 300 мг F^- . До слабкокислого розчину додано 2 г CH_3COONa та кілька мілілітрів розчину таніну. Нагріто до кипіння і додано об'єм розчину з молярною концентрацією хлориду кальцію 0,1 моль/л, розрахований за стехіометричним відношенням, та зверху того надлишок в 20 %. Утворений осад відфільтровано. Обчислити відносну похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.74. В 100 мл розчину лікарського препарату “Рідина Бурова” міститься 7,6–9,2 г основного ацетату алюмінію. Для гравіметричного визначення алюмінію 5 мл препарату розведено дистильованою водою до 100 мл. До одержаного розчину додано 5 г NH_4Cl та нагріто до кипіння. До гарячого розчину додано 2–3 краплі індикатора метилового червоного та краплями розчин з масовою часткою NH_3 2 % до появи жовтого забарвлення індикатора (рН 6). Після цього додано ще 150 мл води, знову нагріто до кипіння і осад відфільтровано. Обчислити похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

5.75. Для гравіметричного визначення сульфату в лікарському препараті “Глауберова сіль” наважку препарату масою 0,9998 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл і доведено до мітки дистильованою водою. 25 мл одержаного розчину розведено водою до 200 мл, підкислено 1 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л і нагріто до кипіння. До гарячого розчину повільно додано 10 мл нагрітого до кипіння розчину з масовою часткою BaCl_2 5 %. Обчислити похибку результату аналізу, зумовлену розчинністю осаду.

6. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

6.1. Основні поняття титриметрії

В титриметрії вимірюють витрату реагенту-титранту на реакцію з компонентом, який визначається. Кількості речовини компоненту А та титранту Т, що вступили до реакції



знаходяться в стехіометричному відношенні:

$$\frac{n(A)}{v_A} = \frac{n(T)}{v_T}. \quad (6.2)$$

Стехіометричне відношення виражають також як рівність кількостей речовини еквівалентів компоненту А і титранту Т:

$$n\left(\frac{1}{z_A} A\right) = n\left(\frac{1}{z_T} T\right), \quad (6.3)$$

де z_A та z_T - числа еквівалентності кожної з реагуючих речовин.

Момент у процесі титрування, коли **кількість речовини доданого титранту відповідає стехіометричному відношенню**, має назву **точка еквівалентності (ТЕ)** або **точка стехіометричності (ТС)**.

Про закінчення реакції дізнаються, спостерігаючи за деякими властивостями, які пов'язані з рівноважною концентрацією одного або кількох реагентів і характерно змінюються, коли реакція закінчилась. Момент, коли **з'являється ознака закінчення реакції**, яка сигналізує про необхідність припинити додавання титранту, має назву **кінцева точка титрування (КТТ)**.

КТТ можна визначити візуально по появі або зміненню кольору розчину, появі осаду. Для цього використовується власне забарвлення компоненту А або титранту (самоіндикація КТТ) або вноситься до розчину спеціальна речовина — **індикатор**.

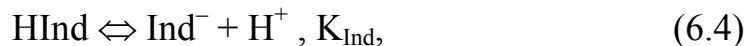
При інструментальному визначенні КТТ реєструють змінювання при титруванні таких властивостей розчину як поглинання світла, електропровідність, рН і т.п. Для цього використовують відповідні вимірювальні прилади (спектрофотометри, кондуктометри, рН-метри та інші).

Спосіб індикації обирають так, щоб КТТ була якомога ближче до ТС, але все ж це різні точки. Похибка результату титрування, **зумовлена розбіжністю КТТ і ТС**, називається **похибкою індикації**.

6.2. Стехіометричні розрахунки в кислотно-основному титруванні

Кислотно-основне титрування базується на реакціях обміну іонами H^+ між речовиною, яку титрують, та титрантом. Титрантами слугують розчини сильних кислот та лугів, найчастіше HCl та $NaOH$. Точну концентрацію титрантів визначають шляхом *стандартизації*, титруючи точно зважену наважку твердої кислоти чи основи. Для стандартизації розчинів кислот використовують карбонати лужних металів, тетраборат натрію $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$; для стандартизації розчинів лугів використовують гідрофталаат калію, бензойну чи адипінову кислоти.

Для визначення КТТ застосовують *кислотно-основні індикатори*. Це органічні речовини, у яких кислотна ($HInd$) і основна (Ind^-) форми мають різне забарвлення. Змінювання рН в процесі титрування супроводжується зсувом рівноваги індикаторної реакції:



і розчин набуває забарвлення переважаючої форми індикатора. Приклади кислотно-основних індикаторів наведено в таблиці.

Назва індикатору	Інтервал рН переходу забарвлення	Кольори кислотної і основної форм індикатору
Метилловий фіолетовий, 1-й перехід	0,13 — 0,5	жовтий —зелений
Метилловий фіолетовий, 2-й перехід	1,0 — 1,5	зелений —синій
Тропеолін 00	1,4 —3,2	червоний—жовтий
Метилловий фіолетовий, 3-й перехід	2,0 — 3,0	синій —фіолетовий
2,4 -динітрофенол	2,8 —4,4	безбарвн. —жовтий
Метилловий оранжевий (метилоранж)	3,0 —4,4	червоний — оранжево-жовтий
Бромкрезоловий синій (бромкре- золовий зелений)	3,8 —5,4	жовтий —синій

Лакмоїд	4,0 — 6,4	червоний — синій
Бромтимоловий синій	6,0 — 7,6	жовтий — синій
Феноловий червоний	6,8 — 8,0	жовтий — червоний
Тропеолін 000	7,6 — 8,9	жовто-зелений — рожевий
Фенолфталеїн	8,2 — 10,0	безбарвн. — пурпуровий
Тимолфталеїн	9,4 — 10,6	безбарвн. — синій
Алізаріновий жовтий Р	10,1 — 12,1	жовтий — ліловий

Значення рН в КТТ приблизно відповідає середині інтервалу переходу забарвлення або значенню рН на границі областей переважання двох форм індикатора:

$$pH_{КТТ} = -\lg K_{Ind}. \quad (6.5)$$

При використанні змішаних індикаторів можна вважати, що

$$pH_{КТТ} = pT, \quad (6.6)$$

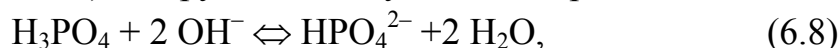
де рТ — показник титрування; це значення рН, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення індикатора.

На практиці інтервал переходу забарвлення залежить від температури, іонної сили розчину, наявності частинок суспензії чи колоїду, тож наведені способи дають наближене значення рН_{КТТ} з похибкою близько $\pm 0,5$.

Титрування одноосновних кислот чи однокислотних основ описується простим стехіометричним відношенням:

$$n(A) = n(T). \quad (6.7)$$

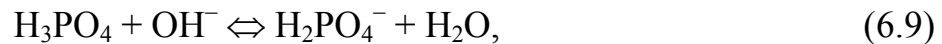
Якщо титрування речовини А може відбуватись за кількома ступенями, для складення стехіометричного відношення треба знати, який саме продукт утворюється в кінці титрування. Це буде та кислотно-основна форма речовини А, яка переважає при рН_{КТТ}. Наприклад, при титруванні фосфорної кислоти в присутності індикатора фенолфталеїну інтервал рН переходу забарвлення 8 – 10, і, значить, КТТ знаходиться в області переважання форми HPO_4^{2-} (рН 7,2 – 12,35; див. розд. 2.1.4.). Титрування відбувається за реакцією:



стехіометричне відношення має вигляд:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{n(\text{OH}^-)}{2}.$$

При титруванні фосфорної кислоти в присутності індикатора метилоранжу забарвлення змінюється при рН 3,0 – 4,4. КТТ знаходиться в області переважання H_2PO_4^- (рН 2,13 – 7,2 ; див. розд. 2.1.4.). Титрування відбувається за реакцією:



стехіометричне відношення має вигляд:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{OH}^-).$$

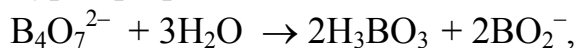
Приклади розв'язування задач

Приклад 6.1.

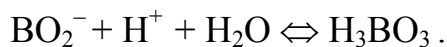
Наважку бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 16,85 мл розчину хлороводневої кислоти. Обчислити молярну концентрацію HCl в розчині.

Розв'язок.

Бура при розчиненні взаємодіє з водою:



і утворений метаборат титрують кислотою:



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

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

Ся ääíèèè çàää÷³ äîö³ëüíî äêðàçèèè ê³ëüê³ñòü ðâ÷îâèèè òàòðàáîðàòó n($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) ÷âðâç îàñó³ ïëüðíó îàñó áóðè:

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

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

а кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl та об'єм розчину, який витрачено на титрування:

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

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

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

звідки

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

В результаті обчислень одержуємо:

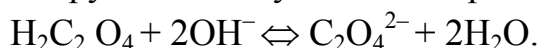
$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,3221 \text{ г}}{381,37 \text{ г / моль} \cdot 0,01685 \text{ л}} = 0,1002 \text{ моль / л.}$$

Приклад 6.2.

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

Розв'язок.

Титрування відбувається за рівнянням:



В точці стехіометричності виконується співвідношення:

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

Кількість речовини щавлевої кислоти, що титрується, дорівнює:

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

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

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

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

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

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

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

Звідси концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

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

Приклад 6.3.

Розчин має лужну реакцію. Є припущення, що в ньому можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃. На титрування 25,00 мл такого розчину в присутності індикатора фенолфталеїну (ФФ) витрачено 15,67 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1012 моль/л, а на титрування такого ж об'єму розчину в присутності індикатора бромкрезолово-

го зеленого (БКЗ) – 42,13 мл того ж розчину НСІ. Які речовини знаходяться в розчині? Обчислити їх маси.

Розв'язок.

Якби розчин містив тільки NaOH, на його титрування в присутності будь-якого з двох згаданих індикаторів витрачались би однакові об'єми розчину кислоти, тобто $V_{\text{фф}} = V_{\text{БКЗ}}$.

Якби розчин містив тільки Na_2CO_3 , на його титрування в присутності фенолфталеїну витрачалось би в 2 рази менше розчину кислоти, чим в присутності бромкрезолового зеленого, тобто

$$V_{\text{фф}} = \frac{1}{2} \cdot V_{\text{БКЗ}} .$$

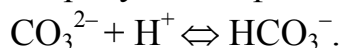
Якби розчин містив тільки NaHCO_3 , то при титруванні в присутності фенолфталеїну розчин би знебарвлювався при додаванні перших капель розчину кислоти, тобто $V_{\text{фф}} = 0$.

Якби розчин містив NaOH та Na_2CO_3 , то на титрування в присутності фенолфталеїну витрачався б об'єм розчину кислоти більший, ніж половина того, що витрачається на титрування в присутності бромкрезолового зеленого, тобто $V_{\text{фф}} > 1/2 V_{\text{БКЗ}}$.

Згідно з умовою задачі, на титрування в присутності фенолфталеїну витрачено менше розчину кислоти, ніж половина того, що витрачається на титрування в присутності бромкрезолового зеленого, тобто $V_{\text{фф}} < 1/2 V_{\text{БКЗ}}$.

Отже, розчин містить Na_2CO_3 та NaHCO_3 .

В присутності фенолфталеїну титрується тільки Na_2CO_3 :



В точці стехіометричності має місце рівність:

$$n_1(\text{H}^+) = n(\text{CO}_3^{2-}), \text{ або}$$

$$c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{фф}} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3) ,$$

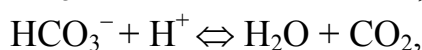
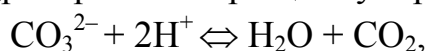
звідки

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{фф}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

В результаті обчислень одержуємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1012 \text{ моль/л} \cdot 15,67 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 105,989 \text{ г/моль} = 0,1681 \text{ г}.$$

В присутності бромкрезолового зеленого титруються як карбонат, так і гідрокарбонат. При цьому протікають реакції:



і кількості речовини пов'язані між собою рівнянням:

$$n_2(\text{H}^+) = 2n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-), \text{ або}$$

$$c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{БКЗ}} = 2 \cdot c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ФФ}} + m(\text{NaHCO}_3) / M(\text{NaHCO}_3),$$

звідки

$$m(\text{NaHCO}_3) = M(\text{NaHCO}_3) \cdot c(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{БКЗ}} - 2V_{\text{ФФ}}).$$

Обчислимо масу NaHCO_3 :

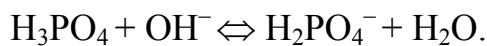
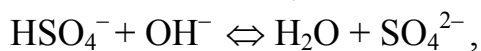
$$m(\text{NaHCO}_3) = 84,007 \text{ г/моль} \cdot 0,1012 \text{ моль/л} \cdot (42,13 - 2 \cdot 15,67) \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,0917 \text{ г}.$$

Приклад 6.4.

В мірну колбу місткістю 250 мл внесли 5,00 мл суміші, яка містить технічні сірчану H_2SO_4 та ортофосфорну H_3PO_4 кислоти, і довели дистильованою водою до мітки. На титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності індикатора бромкрезолового зеленого (БКЗ) витрачено 26,40 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0986 моль/л. На титрування такого ж об'єму розчину в присутності індикатора фенолфталеїну (ФФ) витрачено 40,00 мл того ж розчину NaOH . Обчислити маси кислот в 1 л суміші.

Розв'язок.

В присутності БКЗ титрується сірчана кислота за двома ступенями та ортофосфорна кислота до дигідрофосфату:



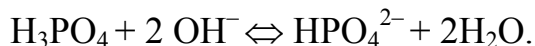
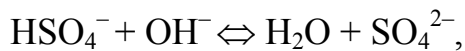
В точці стехіометричності виконується рівність:

$$n_1(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_3\text{PO}_4), \quad (1)$$

або

$$c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{БКЗ}} = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_3\text{PO}_4). \quad (2)$$

В присутності ФФ титруються і сірчана, і ортофосфорна кислоти за двома ступенями:



В точці стехіометричності в даному випадку виконується рівність:

$$n_2(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2n(\text{H}_3\text{PO}_4), \quad (3)$$

або

$$c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{ФФ}} = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2n(\text{H}_3\text{PO}_4). \quad (4)$$

Віднімемо рівняння (2) з рівняння (4):

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{ФФ}} - V_{\text{БКЗ}}) . \quad (5)$$

Маса H_3PO_4 , яка міститься в 5,00 мл суміші, дорівнює:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{ФФ}} - V_{\text{БКЗ}}) \cdot V_{\text{к}}/V_{\text{ал}} = \\ &= 97,995 \text{ г/моль} \cdot 0,0986 \text{ моль/л} \cdot (40,00 - 26,40) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 250 \text{ мл} / 25 \text{ мл} \\ &= 1,3140 \text{ г} , \end{aligned}$$

а в 1 л суміші:

$$1,3140 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл} / 5,00 \text{ мл} = 262,8 \text{ г} .$$

Підставивши рівняння (5) в рівняння (2), одержимо:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot (2V_{\text{БКЗ}} - V_{\text{ФФ}}) / 2 .$$

Звідси маса H_2SO_4 , яка міститься в 5,00 мл суміші, дорівнює:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= c(\text{NaOH}) \cdot (2V_{\text{БКЗ}} - V_{\text{ФФ}}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{к}} / 2V_{\text{ал}} = \\ &= 0,0986 \text{ моль/л} (2 \cdot 26,40 - 40,00) \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 98,07 \text{ г/моль} \cdot 250 \text{ мл} / 2 \cdot 25 \text{ мл} = \\ &0,6188 \text{ г} , \end{aligned}$$

а в 1 л суміші:

$$0,6188 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл} / 5,00 \text{ мл} = 123,8 \text{ г} .$$

Приклад 6.5.

Наважку суміші дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 та гідрофосфату натрію Na_2HPO_4 масою 4,8215 г розчинено в 200 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1982 моль/л. На титрування 20,00 мл одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 21,00 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,25 моль/л. Обчислити масову частку Na_2HPO_4 в суміші.

Розв'язок.

Фенолфталеїн забарвлюється при рН 8–10, коли частинки, що містили фосфат, перетворюються в HPO_4^{2-} . Знайдемо кількість речовини іонів водню, що провзаємодіяли з лугом при титруванні. Для цього досить порівняти склад реагентів, що внесені до початкового розчину (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 і HCl), та склад розчину в кінці титрування (іони Na^+ , Cl^- , HPO_4^{2-}). З лугом провзаємодіяли ті іони водню, що містились у розчині HCl та в NaH_2PO_4 , причому кожна частинка дигідрофосфату вносить один іон H^+ до загальної кількості. На титрування взято 20 мл, тобто 1/10 частку початкового розчину. Тоді кількість речовини H^+ , що провзаємодіяла з лугом, дорівнює:

$$n(\text{H}^+) = 1/10 \{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\} .$$

В точці стехіометричності виконується рівність:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) ,$$

або:

$$n(\text{OH}^-) = 1/10 \{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) + n(\text{HCl})\}.$$

Обчислимо кількості речовини кислоти та лугу:

$$n(\text{HCl}) = 0,1982 \text{ моль/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,03964 \text{ моль},$$

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 21 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0,00525 \text{ моль}.$$

Тоді кількість речовини дигідрофосфату в суміші дорівнює:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 10 n(\text{OH}^-) - n(\text{HCl}) = 10 \cdot 0,00525 \text{ моль} - 0,03964 \text{ моль} = 0,01286 \text{ моль}.$$

Маса NaH_2PO_4 в суміші дорівнює:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 119,977 \text{ г/моль} \cdot 0,01286 \text{ моль} = 1,5429 \text{ г}.$$

Маса гідрофосфату натрію дорівнює:

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 4,8215 \text{ г} - 1,5429 \text{ г} = 3,2786 \text{ г}.$$

Обчислимо масову частку гідрофосфату натрію:

$$x(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3,2786 \text{ г} \cdot 100 \% / 4,8215 \text{ г} = 68,0 \%.$$

Задачі для самостійної роботи

6.1. На титрування 20,00 мл розчину, що містить речовину А, витрачено V мл розчину титранту з молярною концентрацією с моль/л. Формули речовини А і титранту, значення концентрації та об'єму титранту наведені в таблиці. Обчислити молярну концентрацію речовини А в розчині.

№ варіанту	Речовина А	Титрант	Концентрація титранту (с), моль/л	Об'єм титранту, V, мл
1	HCl	NaOH	0,1026	19,20
2	KOH	HCl	0,0785	18,70
3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	HCl	0,2005	15,45
4	Na_2CO_3	HCl	0,1145	12,63
5	H_2SO_4	NaOH	0,0997	14,83
6	HNO_3	KOH	0,1325	20,01
7	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	HCl	0,1675	19,50
8	CH_3COOH	KOH	0,1500	20,00
9	NH_3	HCl	0,1051	19,88
10	NaHCO_3	H_2SO_4	0,1251	13,50
11	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	NaOH	0,1285	14,50
12	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaOH	0,1054	15,60
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	NaOH	0,0683	18,90

14	Ba(OH) ₂	HCl	0,1046	16,40
15	HCOOH	NaOH	0,1052	17,52

6.2. Обчислити масу наважки бури Na₂B₄O₇·10H₂O, на титрування якої буде витрачено 20,00 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1060 моль/л.
(0,40 г).

6.3. Обчислити масу наважки кристалогідрату щавлевої кислоти H₂C₂O₄·2H₂O, на титрування якої буде витрачено близько 20 мл розчину з молярною концентрацією NaOH близько 0,10 моль/л.
(0,13 г).

6.4. Речовина містить 50 % CaO, 40 % CaCO₃ та 10 % індиферентних домішок. Яку наважку речовини треба взяти, щоб на її титрування витрачалось 20 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1 моль/л?
(0,08 г).

6.5. Наважку технічного гідроксиду калію масою 0,3158 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 27,45 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1966 моль/л. Чому дорівнює масова частка КОН в технічному продукті?
(95,88%).

6.6. Вино містить винну кислоту H₂C₄H₄O₆. Кислотність вина визначається вмістом винної кислоти в грамах на 100 мл вина. Обчислити кислотність білого столового вина, якщо на титрування 50 мл його в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 10,75 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0754 моль/л.
(0,122 г на 100 мл).

6.7. Наважку технічної ортофосфорної кислоти масою 0,300 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 20,85 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1921 моль/л. Чому дорівнює масова частка H₃PO₄ в технічній кислоті?
(65,42%).

6.8. Обчислити масу наважки кристалогідрату гідрофосфату натрію Na₂HPO₄·12H₂O, на титрування якої в присутності індикатора бромкрезолового зеленого витрачалось би 20 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,0524 моль/л.
(0,38 г).

6.9. Наважку бури Na₂B₄O₇·10H₂O масою 7,6410 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 250 мл. На титрування 25,0 мл одержаного розчину вит-

рачено 22,17 мл розчину HCl. Чому дорівнює молярна концентрація HCl в розчині?

(0,1804 моль/л).

6.10. Наважку кристалогідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,5445 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 20,00 мл одержаного розчину витрачено 18,34 мл розчину NaOH. Чому дорівнює молярна концентрація NaOH в розчині?

(0,0942 моль/л).

6.11. Наважку масою 0,5341 г лугу, що містить 92 % NaOH та індиферентні домішки, розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 10,00 мл одержаного розчину витрачено 15,40 мл розчину HCl. Чому дорівнює молярна концентрація HCl в розчині?

(0,0798 моль/л).

6.12. Наважку карбонату лужного металу масою 2,3585 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 10,00 мл одержаного розчину витрачено 20,00 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,2225 моль/л. Карбонат якого металу був взятий?

(Na).

6.13. Розчин хлороводневої кислоти об'ємом 50,00 мл внесено в мірну колбу і розбавлено водою до об'єму 1000 мл. 18,20 мл одержаного розчину кислоти витрачено на титрування 20,00 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0854 моль/л. Чому дорівнює молярна концентрація HCl в вихідному розчині?

(1,88 моль/л).

6.14. Побутовий миючий розчин об'ємом 25,0 мл розбавлено водою до 250 мл. На титрування 20,0 мл одержаного розчину витрачено 32,24 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1250 моль/л. Чому дорівнює масова частка NH_3 в миючому розчині, якщо його густина дорівнює 0,9840 г/мл?

(2,16 %).

6.15. Розчин сірчаної кислоти об'ємом 5 мл розбавлено дистильованою водою до 500 мл. На титрування 25,0 мл одержаного розчину витрачено 19,50 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0985 моль/л. Чому дорівнює молярна концентрація H_2SO_4 в вихідному розчині кислоти?

(76,8 моль/л).

6.16. Наважку масою 1,4550 г кальцинованої соди, що містить індиферентні домішки, розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності індикатора бромкрезолового зеле-

ного витрачено 20,95 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1025 моль/л. Чому дорівнює масова частка домішок в соді?
(21,78%).

6.17. Визначити об'єм розчину з молярною концентрацією HCl 0,1224 моль/л, який витрачається на титрування:

а) 20,0 мл розчину з молярною концентрацією Na_3PO_4 0,1116 моль/л в присутності фенолфталеїну;

б) того ж самого розчину в присутності бромкрезолового зеленого;

в) 40,0 мл розчину, який містить Na_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1050 моль/л та Na_2HPO_4 з молярною концентрацією 0,0825 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого;

г) 20,0 мл того ж самого розчину (пункт в)) в присутності фенолфталеїну.

(а) 18,24 мл; б) 36,48 мл; в) 95,59 мл; г) 17,16 мл).

6.18. Визначити об'єм розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1073 моль/л, який витрачається на титрування:

а) 25,0 мл розчину, який містить HCl з молярною концентрацією 0,1030 моль/л та NaH_2PO_4 з молярною концентрацією 0,1250 моль/л, в присутності фенолфталеїну;

б) того ж самого розчину в присутності бромкрезолового зеленого;

в) 30,0 мл розчину, який містить NaH_2PO_4 з молярною концентрацією 0,1640 моль/л, в присутності фенолфталеїну;

г) 25,0 мл розчину, що містить H_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1200 моль/л та NaH_2PO_4 з молярною концентрацією 0,1350 моль/л, в присутності фенолфталеїну.

(а) 82,2 мл; б) 77,12 мл; в) 45,85 мл; г) 87,37 мл).

6.19. Визначити об'єм розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1200 моль/л, який витрачається на титрування:

а) 25,00 мл розчину, який містить H_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1250 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого;

б) того ж самого розчину в присутності фенолфталеїну;

в) 25,00 мл розчину, що містить H_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1150 моль/л та NaH_2PO_4 з молярною концентрацією 0,0925 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого;

г) того ж самого розчину (пункт в)) в присутності фенолфталеїну.

(а) 26,04 мл; б) 52,08 мл; в) 23,96 мл; г) 67,19 мл.)

6.20. Визначити об'єм розчину з молярною концентрацією HCl 0,1065 моль/л, який витрачається на титрування:

а) 20,00 мл розчину, що містить Na_2HPO_4 з молярною концентрацією 0,0925 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого;

б) 25,00 мл розчину, що містить NaOH з молярною концентрацією 0,1065 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого;

в) 20,00 мл розчину, що містить NaOH з молярною концентрацією 0,1065 моль/л та Na_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1050 моль/л, в присутності фенолфталеїну;

г) 20,00 мл розчину, що містить Na_3PO_4 з молярною концентрацією 0,1065 моль/л та Na_2HPO_4 з молярною концентрацією 0,0925 моль/л, в присутності бромкрезолового зеленого.

а) 16,44 мл; б) 23,67 мл; в) 37,60; г) 54,31 мл.

6.21. Наважку масою 0,1000 г суміші, що містить карбонати натрію та калію, розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 22,00 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,0732 моль/л. Чому дорівнюють масові частки карбонатів в суміші?

(37,00 % Na_2CO_3 ; 63,00 % K_2CO_3).

6.22. Наважку масою 0,2140 г суміші, що містить карбонати натрію та калію, розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 16,50 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1065 моль/л. Чому дорівнюють масові частки карбонатів в суміші?

(45,88 % Na_2CO_3 ; 54,12 % K_2CO_3).

6.23. Наважку масою 0,1240 г суміші, що містить карбонати кальцію та барію, нейтралізовано 15,00 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,2000 моль/л. Чому дорівнюють масові частки карбонатів в суміші?

(39,26 % CaCO_3 ; 60,74 % BaCO_3).

6.24. Наважку технічного луку масою 0,3251 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 18,40 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,10 моль/л, а в присутності бромкрезолового зеленого - 18,80 мл того ж розчину кислоти. Чому дорівнює масова частка NaOH в технічному лузі?

(88,6 %).

6.25. Наважку масою 0,9184 г технічного луку, що містить домішки карбонату, розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 20,70 мл, а в присутності індикатора бромкрезолового зеленого — 21,48 мл

розчину з молярною концентрацією HCl 0,1042 моль/л . Чому дорівнюють масові частки NaOH та Na_2CO_3 в технічному лузі?

(90,65 % NaOH ; 9,35 % Na_2CO_3).

6.26. Наважку масою 0,0979 г зразку, що містить карбонат і гідроксид натрію, розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 20,65 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1063 моль/л. На продовження титрування цього ж розчину в присутності бромкрезолового зеленого витрачено ще 1,45 мл того ж розчину кислоти. Чому дорівнюють масові частки NaOH та Na_2CO_3 в зразку?

(83,35 %; 16,65 %).

6.27. Наважку зразку масою 1,5141 г з масовими частками NaOH 60% та Na_2CO_3 40% розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. Обчислити об'єм розчину з молярною концентрацією HCl 0,1025 моль/л, який буде витрачено на титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності фенолфталеїну та на титрування того ж об'єму розчину в присутності бромкрезолового зеленого.

(27,72 мл; 33,29 мл).

6.28. Наважку масою 0,3223 г їдкого калі, що містить домішки карбонату, розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 29,65 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1794 моль/л. Потім до цього розчину додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування, доки синє забарвлення не змінилось на зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 30,90 мл. Чому дорівнює масова частка KOH в їдкому калі?

(88,69%).

6.29. Наважку технічного гідроксиду натрію масою 0,4000 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. На титрування 20,00 мл одержаного розчину в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 19,20 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,0986 моль/л. Такий же об'єм розчину оброблено хлоридом барію до повного осадження карбонатів, а розчин, який відокремлено від осаду карбонатів, відтитровано в присутності фенолфталеїну. При цьому витрачено 18,80 мл того ж розчину кислоти. Чому дорівнює масова частка Na_2CO_3 в технічному гідроксиді натрію?

(2,62 %).

6.30. Технічний луг містить домішки карбонату. Наважку технічного лугу масою 0,1553 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 26,20 мл розчину з молярною

концентрацією HCl 0,1225 моль/л. Потім до цього розчину додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування, доки синє забарвлення розчину не змінилось на зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 29,30 мл. Чому дорівнює масова частка NaOH в технічному лузі?

(72,88 %).

6.31. Карбонат натрію містить домішки гідрокарбонату. Наважку такого карбонату масою 0,5070 г розчинено у воді і об'єм розчину доведено до 100 мл. На титрування 10,00 мл одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 8,72 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1004 моль/л. Потім до цього розчину додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування, доки синє забарвлення розчину не змінилось на зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 18,10 мл. Чому дорівнює масова частка NaHCO_3 в карбонаті натрію?

(10,97%).

6.32. Наважку масою 0,1354 г карбонату натрію, що містить домішки гідрокарбонату, розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 10,25 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1028 моль/л. Потім в розчин додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування до зміни синього забарвлення на зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 23,24 мл. Чому дорівнює масова частка NaHCO_3 в карбонаті натрію?

(17,47%).

6.33. Карбонат натрію містить домішки гідрокарбонату. Наважку такого карбонату масою 0,1428 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 10,95 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1020 моль/л. Потім до цього розчину додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування, доки синє забарвлення не змінилось на зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 24,60 мл. Чому дорівнює масова частка гідрокарбонату в карбонаті натрію?

(16,31%).

6.34. В суміші можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH . Наважку суміші масою 0,2623 г розчинено у воді. При титруванні одержаного розчину в присутності фенолфталеїну останній знебарвлюється при додаванні перших капель розчину кислоти, а на титрування в присутності бромкрезолового зеленого витрачається 21,50 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1075 моль/л. Який компонент в суміші основний? Яка його масова частка?

(88,20% KHCO_3).

6.35. В суміші можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH . Наважку суміші масою 0,2800 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 5,14 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1521 моль/л. Потім до цього розчину додано бромкрезоловий зелений і продовжено титрування до зміни синього забарвлення в зелене. При цьому рівень розчину титранту в бюретці досяг відмітки 21,45 мл. Які речовини знаходяться в суміші? Чому дорівнюють їх масові частки?

(29,59% Na_2CO_3 ; 50,97% NaHCO_3).

6.36. В суміші можуть знаходитись одна або кілька таких речовин: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH . Наважку суміші масою 0,2582 г розчинено у воді. При титруванні одержаного розчину в присутності фенолфталеїну останній знебарвлюється при додаванні перших капель розчину кислоти, а на титрування в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 14,65 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,2040 моль/л. Які речовини входять в суміш? Чому дорівнює масова частка основного компонента суміші?

(97,23% NaHCO_3).

6.37. Розчин має лужну реакцію. Є припущення, що в ньому можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH . На титрування порції розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 7,52 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,2012 моль/л, а в присутності бромкрезолового зеленого — 18,25 мл того ж титранту. Які речовини знаходяться в розчині, які їх маси?

(0,2091 г K_2CO_3 ; 0,0646 г KHCO_3).

6.38. В суміші можуть знаходитись одна або кілька з таких речовин: K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH . Наважку суміші масою 0,4177 г розчинено у воді і відтитровано в присутності фенолфталеїну. При цьому витрачено 21,15 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,2482 моль/л. На титрування такої ж наважки суміші в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 27,20 мл того ж розчину кислоти. Які речовини знаходяться в суміші? Чому дорівнюють їх масові частки?

(49,67% K_2CO_3 ; 50,33% KOH).

6.39. Розчин містить хлороводневу HCl та ортофосфорну H_3PO_4 кислоти. Пробу такого розчину об'ємом 10 мл розведено в мірній колбі місткістю 200 мл. На титрування 20,00 мл одержаного розчину в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 16,65 мл розчину з молярною концентрацією NaOH

0,0997 моль/л, а на титрування такої ж порції розчину в присутності фенолфталеїну — 24,65 мл того ж титранту. Чому дорівнюють маси кислот в 1 л вихідного розчину?

(78,2 г H_3PO_4 ; 31,5 г HCl).

6.40. Титрували дві однакові аліквоти розчину, який містить ортофосфорну кислоту H_3PO_4 та дигідрофосфат натрію NaH_2PO_4 , одну — в присутності бромкрезолового зеленого, при цьому витрачено 7,45 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0975 моль/л, другу — в присутності фенолфталеїну, при цьому витрачено 23,95 мл того ж титранту. Чому дорівнюють маси компонентів в розчині?

(0,0711 г H_3PO_4 ; 0,1058 г NaH_2PO_4).

6.41. 5 мл суміші, яка містить сірчану H_2SO_4 та ортофосфорну H_3PO_4 кислоти, поміщено в мірну колбу місткістю 250 мл і доведено дистильованою водою до мітки. На титрування 25,00 мл одержаного розчину в присутності бромкрезолового зеленого витрачено 13,79 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1826 моль/л. На титрування такого ж об'єму одержаного розчину в присутності фенолфталеїну витрачено 20,47 мл того ж розчину титранту. Чому дорівнюють маси кожної кислоти в 1 л суміші, взятої для аналізу?

(238,91 г H_3PO_4 ; 126,56 г H_2SO_4).

6.42. 10 мл суміші, яка містить сірчану H_2SO_4 та ортофосфорну H_3PO_4 кислоти, розбавлено дистильованою водою до 500 мл. На титрування одержаного розчину відібрано дві аліквоти по 20,00 мл. Витрата розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0996 моль/л в присутності бромкрезолового зеленого становить 9,25 мл, а в присутності фенолфталеїну — 14,90 мл. Чому дорівнюють маси кислот в вихідній суміші об'ємом 1 л?

(137,86 г H_3PO_4 ; 43,90 г H_2SO_4).

6.43. До наважки технічного оксиду цинку масою 0,1007 г додано 25,0 мл розчину з молярною концентрацією H_2SO_4 0,1206 моль/л. На титрування надлишку кислоти витрачено 20,95 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1909 моль/л. Чому дорівнює масова частка ZnO в технічному оксиді?

(82,03 %).

6.44. Наважку технічного сульфату цинку масою 0,1324 г розчинено у воді. До одержаного розчину додано 25 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,0695 моль/л. Осад BaSO_4 відфільтровано, а на титрування надлишку $\text{Ba}(\text{OH})_2$ витрачено 18,2 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1026 моль/л. Чому дорівнює масова частка ZnSO_4 в технічному продукті?

(98 %).

6.45. Через 25 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,0116 моль/л пропущено 3 л міського повітря. Осад BaCO_3 , що утворився, відфільтровано, а надлишок $\text{Ba}(\text{OH})_2$ відтитровано розчином з молярною концентрацією HCl 0,0124 моль/л. При цьому витрачено 20,6 мл розчину кислоти. Чому дорівнює об'ємна частка CO_2 в повітрі при густині повітря 1,98 г/л?

(0,12 %).

6.46. До карбонату кальцію масою 0,2002 г додано 100 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1217 моль/л. Одержаний розчин прокип'ячено для видалення CO_2 , а надлишок HCl відтитровано розчином з молярною концентрацією NaOH 0,2019 моль/л. Розрахувати об'єм розчину NaOH , який витрачено на титрування.

(40,5 мл).

6.47. До наважки азотної кислоти масою 0,5050 г додано 50 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1025 моль/л. На титрування надлишку лугу витрачено 10,12 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1045 моль/л. Чому дорівнює масова частка N_2O_5 в наважці кислоти?

(43,50 %).

6.48. Наважку хлориду амонію масою 0,1706 г розчинено у воді, а до одержаного розчину додано 50,0 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,1000 моль/л. Розчин нагріто для повного видалення аміаку. На титрування надлишку NaOH витрачено 14,65 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1706 моль/л. Чому дорівнює масова частка NH_4Cl в наважці?

(78,39 %).

6.49. Азот, що міститься в органічній речовині масою 0,4436 г, переведено в сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. До нього додано концентрований розчин лугу та прокип'ячено. Аміак, що виділився при цьому, пропущено через 20 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1115 моль/л. На титрування надлишку кислоти витрачено 10,2 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,0688 моль/л. Чому дорівнює масова частка азоту в органічній речовині?

(4,83 %).

6.50. До наважки масою 0,2046 г суміші, що містить карбонати барію та натрію, додано 50 мл розчину з молярною концентрацією HCl 0,1056 моль/л. Одержаний розчин прокип'ячено для видалення CO_2 і на титрування надлишку HCl витрачено 10,95 мл розчину з молярною концентрацією NaOH 0,2082 моль/л. Чому дорівнюють масові частки карбонатів в суміші?

(48,16 % BaCO₃; 51,84 % Na₂CO₃).

6.3. Дослідження характеристик кислотно-основного титрування і вибір індикатору

Хід кислотно-основного титрування характеризує залежність рН розчину від об'єму доданого титранту, яка називається **кривою титрування**. Різка зміна рН поблизу ТС зумовлена падінням буферної ємності розчину і називається стрибком титрування. Індикаторну систему обирають так, щоб значення рН_{КТТ} знаходилось саме на стрибку титрування.

Значення рН в точці стехіометричності залежить від сили та концентрації протоліту, що титрується. При титруванні сильних кислот і лугів рН_{ТС} = 7, при титруванні слабких кислот рН_{ТС} > 7, при титруванні слабких основ рН_{ТС} < 7.

Основною методичною похибкою кислотно-основного титрування є **похибка індикації, зумовлена різницею значень рН_{КТТ} і рН_{ТС}**. Вона складається з **випадкової і систематичної складових**. Для оцінки похибки індикації в конкретному титруванні слід обчислити і співставити значення рН в ТС і КТТ.

Систематична складова похибки індикації переважає випадкову, якщо

$$|\text{pH}_{\text{ТС}} - \text{pH}_{\text{КТТ}}| > 0,5. \quad (6.10)$$

За наявності систематичної похибки результати титрування, обчислені за стехіометричним відношенням, будуть завищеними або заниженими порівняно з дійсним значенням.

Найбільш універсальний метод знаходження значення рН_{ТС} і дослідження систематичних похибок титрування — метод балансу компонентів. За компоненти обирають іон Н⁺ і продукт реакції титрування.

У розчині, який титрують, загальна концентрація іонів водню створюється відщепленням їх кислотою та приєднанням до основи:

$$c(\text{H}^+) = \frac{\text{кількість речовини Н}^+, \text{ відщеплених кислотою} \quad - \quad \text{кількість речовини Н}^+, \text{ приєднаних основою}}{V_0 + V_T} \quad (6.11)$$

де V₀ — початковий об'єм розчину, який титрують;

V_T — об'єм доданого розчину титранту.

В точці стехіометричності ці кількості речовини іонів Н⁺ рівні одна одній, тож

$$c(\text{H}^+) = 0. \quad (6.12)$$

В кінцевій точці титрування ця рівність не виконується, і відмінна від нуля величина $c(\text{H}^+)$ дорівнює систематичній складовій похибки індикації, віднесеної до сумарного об'єму розчину:

$$\Delta c = (c_{\text{дійсн.}} - c_{\text{визнач.}}) \frac{V_0}{V_0 + V_T}. \quad (6.13)$$

При титруванні кислоти $\Delta c_k = c(\text{H}^+)$, при титруванні основи

$$\Delta c_{\text{осн}} = -c(\text{H}^+).$$

Систематичну похибку індикації обчислюють за рівнянням матеріального балансу для іонів водню, використовуючи дані про рівноважний склад розчину в КТТ. В правій частині рівняння матеріального балансу досить врахувати лише найбільші за абсолютною величиною доданки.

При титруванні сильних протолітів рівняння матеріального балансу має вигляд:

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (6.14)$$

$$\text{В ТС } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w^{1/2} = 1 \cdot 10^{-7}, \text{ рН}_{\text{ТС}} = 7.$$

Знаючи, який індикатор застосовано в титруванні, можна легко визначити, яка з рівноважних концентрацій в правій частині рівняння більша і визначає похибку.

При застосуванні індикатора з $\text{рН}_{\text{КТТ}} < \text{рН}_{\text{ТС}}$ розчин в КТТ містить надлишок H^+ . Тоді $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$. Нехтуючи малим значенням $[\text{OH}^-]$, з рівняння (6.14) одержуємо значення систематичної похибки при титруванні кислоти:

$$\Delta c_k = [\text{H}^+]_{\text{КТТ}} = 10^{-\text{рН}_{\text{КТТ}}}. \quad (6.15)$$

При застосуванні індикатора з $\text{рН}_{\text{КТТ}} > \text{рН}_{\text{ТС}}$ розчин перетитровано, він містить надлишок OH^- , і $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$. Тоді з рівняння (6.14) систематична похибка дорівнює:

$$\Delta c_k = -[\text{OH}^-]_{\text{КТТ}} = -10^{-14+\text{рН}_{\text{КТТ}}}. \quad (6.16)$$

(Знак мінус свідчить про те, що завищене значення концентрації кислоти, обчислене за стехіометричним відношенням, можна уточнити, віднявши від нього величину $10^{-14+\text{рН}_{\text{КТТ}}}$).

При титруванні слабких протолітів рівняння матеріального балансу H^+ об'єднує рівноважні концентрації більше, ніж двох частинок. Співвідношення між окремими доданками в рівнянні МБ не завжди очевидно. Щоб обрати найбільші доданки для обчислення $\text{рН}_{\text{ТС}}$ чи похибки індикації при $\text{рН}_{\text{КТТ}}$, зручно скористатись концентраційно-логарифмічною діаграмою. Діаграму слід будувати для того значення загальної концентрації протоліту, яке буде в ТС з урахуванням розведення.

Так, наприклад, при титруванні лугом розчину слабкої кислоти НА продуктом титрування буде форма A^- . Рівняння матеріального балансу для іонів H^+ має вигляд:

$$c(H^+) = [H^+] + [HA] - [OH^-]. \quad (6.17)$$

Побудуємо КЛД для системи $HA \rightleftharpoons A^-$ (рис. 6.1). Якщо початкова концентрація кислоти до додавання титранту дорівнює $c_0(HA)$, КЛД будуємо при

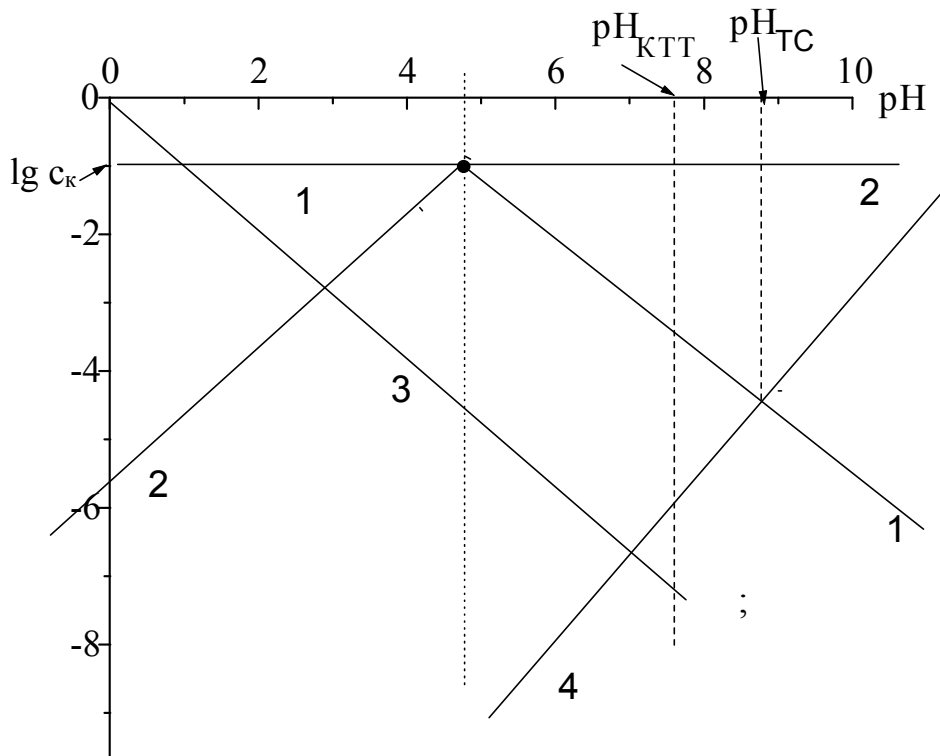
$$c_k = c_0(HA) \frac{V_0}{V_0 + V_T}. \quad (6.18)$$

Як видно з КЛД, $[H^+] \ll [HA]$, якщо c_k має не дуже мале значення.

Тоді в ТС, як витікає з рівняння (6.17) при $c(H^+) = 0$:

$$[HA] = [OH^-]. \quad (6.19)$$

Рис. 6.1. Концентраційно-логіфімічна діаграма для системи слабка кислота НА – супряжена основа А



1 — $\lg [\text{HA}]$; 2 — $\lg [\text{A}^-]$;
 3 — $\lg [\text{H}^+]$; 4 — $\lg [\text{OH}^-]$.

Рівність (6.19) можна скористатись для обчислення pH_{TC} . Для цього $[\text{HA}]$ і $[\text{OH}^-]$ треба виразити за рівняннями ЗДМ через рівноважні концентрації компонентів A^- і H^+ :

$$K_{\text{H}}[\text{H}^+][\text{A}^-] = K_{\text{w}}[\text{H}^+]^{-1}. \quad (6.20)$$

Оскільки продукт титрування A^- є переважаючою формою в ТС, можна вважати, що $[\text{A}^-] = c_{\text{k}}$, тоді рівняння (6.20) набуває вигляду:

$$K_{\text{H}}[\text{H}^+]_{\text{ТС}} \cdot c_{\text{k}} = K_{\text{w}} [\text{H}^+]^{-1}. \quad (6.21)$$

При розв'язанні цього рівняння знаходимо:

$$\text{pH}_{\text{ТС}} = 1/2 \{ \lg K_{\text{H}} - \lg K_{\text{w}} + \lg c_{\text{k}} \}, \quad (6.22)$$

або

$$\text{pH}_{\text{ТС}} = 1/2 \{ \lg K_{\text{H}} - \lg K_{\text{w}} + \lg c_0(\text{HA}) \frac{V_0}{V_0 + V_{\text{T}}} \}. \quad (6.23)$$

Це значення можна знайти і без обчислень, безпосередньо за КЛД. Рівності (6.19) відповідає точка перетину графіків $\lg [\text{HA}]$ і $\lg [\text{OH}^-]$ на рис. (6.1); абсциса точки перетину і є значенням $\text{pH}_{\text{ТС}}$.

Якщо $pH_{КТТ}$ відрізняється від $pH_{ТС}$ більше, ніж на 0,5, систематична похибка індикації дорівнює:

$$\Delta c_k \equiv c(H^+) = [H^+] + [HA] - [OH^-]. \quad (6.24)$$

При $[H^+] \ll [HA]$ похибка визначається балансом концентрацій $[HA]$ і $[OH^-]$:

$$\Delta c_k = [HA] - [OH^-]. \quad (6.25)$$

З КЛД можна дізнатись, яка з цих концентрацій більша при $pH_{КТТ}$, знайти її значення, тож і значення похибки. Для цього на КЛД проводять допоміжну лінію з абсцисою, що дорівнює $pH_{КТТ}$ (рис.6.1).

Коли $pH_{КТТ} < pH_{ТС}$, графік $\lg [HA]$ проходить вище графіка $\lg [OH^-]$, тож, залишаючи лише більший з доданків в рівнянні (6.17), одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta c_k &= [HA]; \\ \lg \Delta c_k &= \lg [HA]. \end{aligned}$$

При $pH_{КТТ} > pH_{ТС}$

$$\begin{aligned} |\Delta c_k| &= [OH^-], \\ \lg |\Delta c_k| &= \lg [OH^-]. \end{aligned}$$

Випадкова складова похибки пов'язана з випадковою похибкою оцінки $pH_{КТТ}$ (розд.6.1.), яка при візуальній індикації складає біля $\pm 0,5$.

Похибка індикації обмежена тільки випадковою складовою (систематичною можна знехтувати), якщо

$$|pH_{ТС} - pH_{КТТ}| < 0,5. \quad (6.26)$$

Випадкова похибка індикації s_c пов'язана з буферною ємністю поблизу ТС. Згідно формули поширення похибок:

$$s_c = \frac{dc}{d pH} \cdot s_{pH}, \quad (6.27)$$

де $\frac{dc}{d pH} = \omega$ — буферна ємність;

s_{pH} — випадкова похибка визначення $pH_{КТТ}$.

На КЛД для кислотно-основних систем легко побудувати залежність від pH величини $\lg (\omega / 2,303)$ (рис. 6.1). В області переважання продукту титрування залежність $\lg (\omega / 2,303)$ проходить через мінімум на 0,3 вище точки перетину, що відповідає точці стехіометричності.

З рівняння (6.27) при $s_{pH} = \pm 0,5$ витікає:

$$\lg s_c = \lg \omega + \lg s_{pH} = \lg \omega + \lg 2,303 - \lg 2,303 + \lg 0,5 \approx \lg (\omega / 2,303)_{ТС},$$

тобто наближене значення $\lg s_c$ можна знайти за КЛД як значення величини $\lg (\omega / 2,303)$ в мінімумі, що відповідає ТС. Обчислене таким чином значення

похибки є граничним (найменшим) для даного титрування. Його досягають при оптимальному виборі індикатора у відповідності з умовою (6.26).

Глибина мінімуму на КЛД, що відповідає падінню буферної ємності, як можна показати, зменшується при зменшенні концентрації або константи дисоціації протоліту. Коли буферна ємність в ТС падає менше, ніж на 2 порядки, величина рН поблизу ТС змінюється не різко, тому важко помітити зміну забарвлення індикатора після додавання малої порції титранту. Визначення КТТ ускладнюється або й стає неможливим. Це основна причина непридатності кислотно-основного титрування для аналізу дуже розведених розчинів навіть сильних протолітів і для визначення дуже слабких кислот чи основ. Можливість конкретного титрування визначають за КЛД: треба, щоб при pH_{TC} відстань від лінії $lg c$ до мінімуму залежності $lg (\omega / 2,303)$ перевищувала 2.

Одержані вище результати можна узагальнити, щоб визначати похибки титрування безпосередньо за КЛД, не записуючи рівняння МБ для H^+ :

1. Для визначення pH_{TC} слід розглянути на КЛД область переважаючої тієї кислотно-основної форми, що є продуктом титрування. **Точці стехіометричності відповідає найвища точка перетину двох нахилених графіків, що проходять під графіком для продукту титрування.** Значення pH_{TC} дорівнює абсцисі точки перетину.

2. Для визначення похибок індикації слід на КЛД провести допоміжну вертикальну лінію через точку $pH_{КТТ}$ і продовжити її до перетину з найвищим з нахилених графіків, які проходять під графіком для продукту титрування. Ордината точки перетину дорівнює логарифму випадкової похибки ($lg s_c$), якщо $pH_{КТТ}$ і pH_{TC} різняться не більш ніж на 0,5, або логарифму модуля систематичної похибки ($lg |\Delta c|$), якщо $pH_{КТТ}$ відрізняється від pH_{TC} більше, ніж на 0,5.

3. Щоб обрати індикатор, який забезпечує титрування з відносною похибкою не вище заданого значення δ , слід провести на КЛД допоміжну горизонтальну лінію на $lg \delta$ нижче від лінії $lg c$. Індикатор можна обрати, якщо допоміжна лінія проходить вище тієї точки перетину графіків, що відповідає ТС, на 0,5 або більше. Тоді точки перетину допоміжної лінії з нахиленими графіками обмежують діапазон рН, в якому повинна знаходитись КТТ, щоб похибка індикації не перевищувала заданого значення (див. Приклад 6.6, рис. 6.2).

Графічні визначення мають достатню точність, якщо нахилені графіки, що перетинаються в ТС, віддалені від паралельних їм графіків більше, ніж на 1.

Якщо відстань між паралельними графіками менша, в рівнянні МБ для H^+ їм відповідатимуть близькі за значеннями доданки, які треба враховувати при визначенні $pH_{ктт}$ та дослідженні похибок.

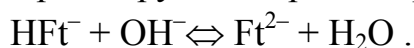
Приклади розв'язування задач

Приклад 6.6.

Чому дорівнює pH в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією гідрофталату калію $KHFt$ 0,02 моль/л розчином з такою ж концентрацією $NaOH$? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,5 %.

Розв'язок.

При титруванні протікає реакція:



В точці стехіометричності

$$n(NaOH) = n(HFt^-) ,$$

тоді в ТС об'єм $NaOH$, доданий до розчину кислоти, дорівнює:

$$V_T = \frac{c(KHFt) \cdot V_0}{c(NaOH)} = V_0 .$$

Об'єм розчину в ТС порівняно з початковим об'ємом збільшується в 2 рази, а концентрація кислоти в стільки ж раз зменшується і дорівнює:

$$c(HFt^-) = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Побудуємо КЛД для розчину H_2Ft при $\lg K_{H1} = 5,4$; $\lg K_{H2} = 3,0$; $\lg c(HFt^-) = -2$ (рис.6.2, а).

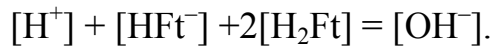
Для знаходження значення $pH_{ТС}$ скористаємось рівнянням матеріального балансу для H^+ . Обравши компонентами продукт титрування Ft^{2-} , H^+ і H_2O , одержимо матрицю стехіометричних коефіцієнтів:

Компоненти			Продукти
Ft^{2-}	H^+	H_2O	
1	0	0	Ft^{2-}
0	1	0	H^+
1	1	0	HFt^-
1	2	0	H_2Ft
0	-1	1	OH^-

Рівняння матеріального балансу для H^+ :

$$c(H^+) = [H^+] + [HFt^-] + 2[H_2Ft] - [OH^-] .$$

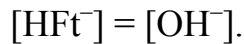
В ТС при $c(\text{H}^+) = 0$ маємо:



Як видно з КЛД, в тій області рН, де переважає продукт реакції титрування Ft^{2-} ,



значить, в рівнянні матеріального балансу можна знехтувати малими значеннями $[\text{H}^+]$ і $[\text{H}_2\text{Ft}]$, і тоді в ТС:



Таким чином, ТС відповідає точці перетину графіків $\lg [\text{HFt}^-]$ і

$\lg [\text{OH}^-]$, для якої рН = 8,7.

Визначимо діапазон значень $\text{pH}_{\text{КТТ}}$, при яких відносна похибка не перевищує 0,5 % або $\delta = 0,005$. Від точки $\lg c$ на ординаті відкладемо значення $\lg 0,005 = -2,3$ і проведемо допоміжну лінію паралельно осі абсцис. Точки перетину цієї лінії з графіками $\lg [\text{HFt}^-]$ і $\lg [\text{OH}^-]$ обмежують діапазон рН, де має бути КТТ : це значення від 7,7 до 9,7. Будь-який індикатор, що змінює забарвлення в цьому діапазоні, забезпечує індикацію КТТ з похибкою не вище 0,005. Це можуть бути індикатори фенолфталеїн ($\text{pH}_{\text{КТТ}} = 9,0$) або тимоловий синій ($\text{pH}_{\text{КТТ}} = 8,8$).

Приклад 6.7.

Розчин з молярною концентрацією гідрофталату калію KHFt 0,02 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталейну до появи синього забарвлення. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена розбіжністю ТС з КТТ?

Розв'язок.

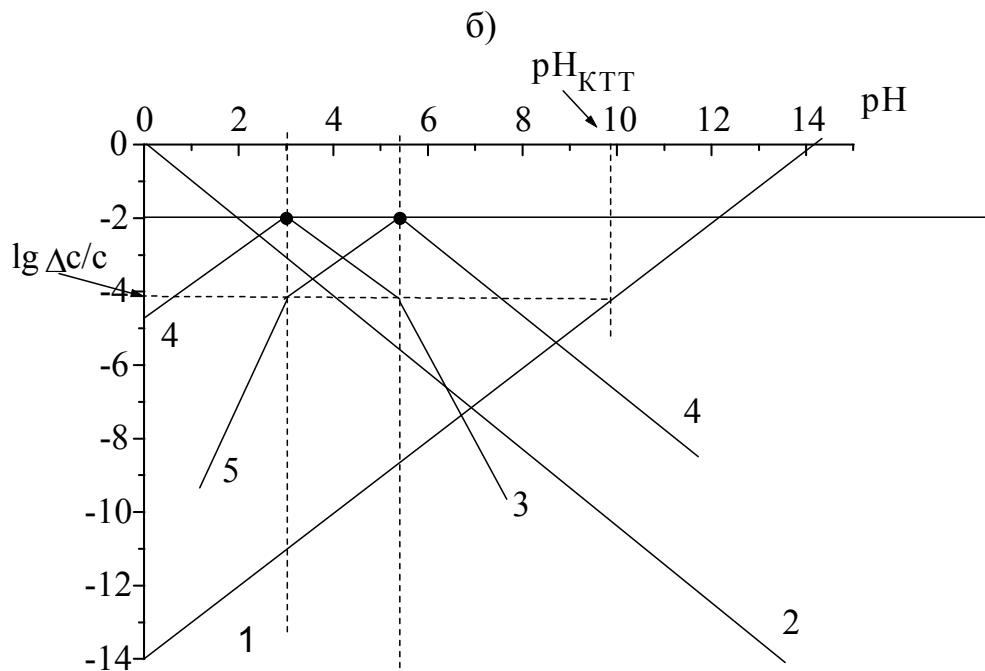
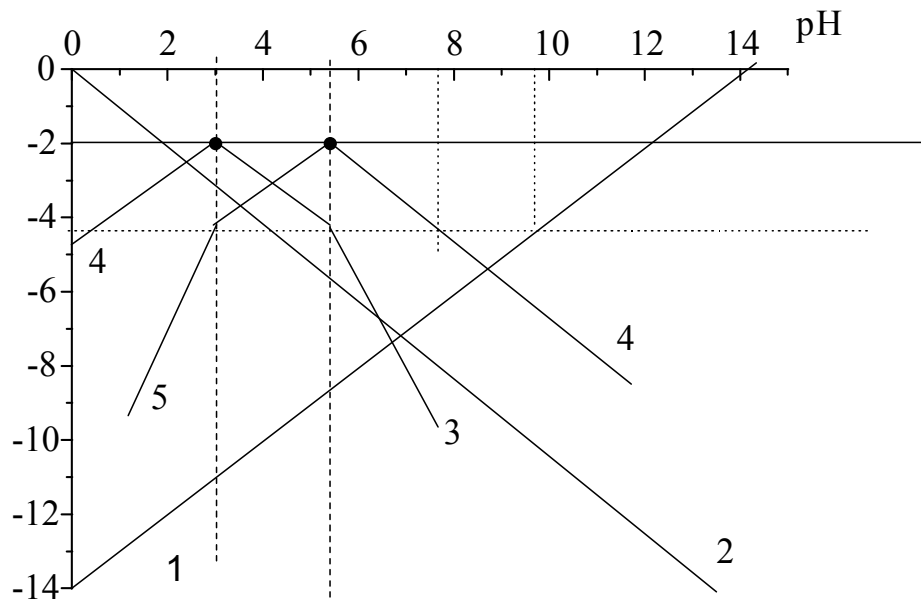
При застосуванні тимолфталейну $\text{pH}_{\text{КТТ}} \approx 9,8$, що відповідає переважанню форми Ft^{2-} . Рівняння матеріального балансу для H^+ має такий же вигляд, як і в попередній задачі:

$$c(\text{H}^+) = \frac{c_{\text{к}}V_{\text{к}} - c_{\text{о с н}}V_{\text{о с н}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{о с н}}} = [\text{H}^+] + [\text{HFt}^-] + 2[\text{H}_2\text{Ft}] - [\text{OH}^-].$$

В КТТ $c(\text{H}^+) \neq 0$, тож виникає похибка, яка дорівнює:

$$\Delta c = \frac{c_{\text{к}}V_{\text{к}} - c_{\text{о с н}}V_{\text{о с н}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{о с н}}} = [\text{H}^+] + [\text{HFt}^-] + 2[\text{H}_2\text{Ft}] - [\text{OH}^-].$$

Рис. 6.2. Концентраційно-логіфімічна діаграма для розчину фталевої кислоти
а)



1 — $\lg [\text{OH}^-]$; 2 — $\lg [\text{H}^+]$; 3 — $\lg [\text{H}_2\text{Ft}]$;
4 — $\lg [\text{HFt}^-]$; 5 — $\lg [\text{Ft}^{2-}]$.

Як видно з КЛД для фталевої кислоти (рис. 6.2, б), в КТТ найбільшим доданком в правій частині рівняння є $[\text{OH}^-]$, тож, нехтуючи меншими доданками, одержуємо:

$$\Delta c \approx -[\text{OH}^-], \text{ або } \lg |\Delta c| \approx \lg [\text{OH}^-].$$

Знаходимо за графіком $\lg |\Delta c|$ як значення $\lg [\text{OH}^-]$ при $\text{pH}_{\text{КТТ}} 9,8$.

$$\lg |\Delta c| = -4,1. \text{ Тоді } \Delta c = -8 \cdot 10^{-5}.$$

Ця абсолютна похибка відноситься до розведеного додаванням титранту розчину. Для обчислення відносної похибки розділимо це значення на концентрацію фталевої кислоти з врахуванням розведення (0,01 моль/л):

$$\Delta c / c = -8 \cdot 10^{-5} / 0,01 = -8 \cdot 10^{-3} \text{ або } -0,8 \%.$$

Знак мінус показує, що розчин перетитровано, тож уточнене значення концентрації буде на 0,8 % менше, ніж обчислене за стехіометричним відношенням і значенням об'єму титранту в КТТ.

Задачі для самостійної роботи

6.51.¹ Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією HNO_2 0,01 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH ? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,5 %.

$$(\text{pH}_{\text{ТС}} = 7,4; \text{pH}_{\text{КТТ}} 5,4 \text{ — } 9,4).$$

6.52. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією H_3PO_4 0,1 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH ? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1%.

$$(\text{pH}_{\text{ТС}} = 4,7; \text{pH}_{\text{КТТ}} 4,2 \text{ — } 5,2).$$

6.53. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією Na_2SO_3 0,01 моль/л розчином з такою ж концентрацією HCl , якщо продуктом реакції є гідросульфит-іон? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1%.

$$(\text{pH}_{\text{ТС}} = 4,8; \text{pH}_{\text{КТТ}} 4,3 \text{ — } 5,3).$$

6.54. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією феноляту натрію $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 0,01 моль/л розчином з

¹ Аєү діçа'үçеó çää÷ 6.51-6.66. ñêîðåñòàéðáññü êîñòàîððàð³éí-êîñòàððè³÷íèèè ä³ääðàìàèè.

такою ж концентрацією HCl? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,3%.

$$(pH_{TC} = 6,3; pH_{КТТ} 4,9 — 7,6).$$

6.55. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією саліцилату натрію Na_2Sal 0,05 моль/л розчином з такою ж концентрацією HCl, якщо продуктом реакції є гідросаліцилат-іон? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,5%.

$$(pH_{TC} = 7,7; pH_{КТТ} 5,4 — 10,0).$$

6.56. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією саліцилової кислоти H_2Sal 0,01 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH, якщо продуктом реакції є гідросаліцилат-іон? Підібрати індикатор для титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,1%.

$$(pH_{TC} = 7,4; pH_{КТТ} 6,0 — 8,7).$$

6.57. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією оксалату натрію $Na_2C_2O_4$ 0,1 моль/л розчином з такою ж концентрацією HCl, якщо продуктом реакції є гідрооксалат-іон? Чи можна підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1 %?

$$(pH_{TC} = 2,8; \text{неможливо}).$$

6.58. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією гідроксиду натрію Na_2HCit 0,01 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1,0 %.

$$(pH_{TC} = 9,0; pH_{КТТ} 8,4 — 9,7).$$

6.59. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією гідрофталату калію $KHFt$ 0,06 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,4%.

$$(pH_{TC} = 8,9; pH_{КТТ} 7,8 — 10,1).$$

6.60. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією H_3PO_4 0,15 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH, якщо продуктом реакції є гідрофосфат-іон? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1%.

$$(pH_{TC} = 9,8; pH_{КТТ} 9,2 — 10,3).$$

6.61. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією ціаниду калію KCN 0,02 моль/л розчином з такою ж концентрацією HCl? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,5%.

$$(pH_{TC} = 5,6; pH_{КТТ} 4,4 — 6,8).$$

6.62. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією ціановодневої кислоти HCN 0,1 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 1%.

$$(pH_{TC} = 11,0; \text{неможливо}).$$

6.63. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією дигідроарсеніту натрію NaH_2AsO_3 0,03 моль/л розчином з такою ж концентрацією HCl? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,3%.

$$(pH_{TC} = 5,6; pH_{КТТ} 4,4 — 6,8).$$

6.65. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією дигідроцитрату натрію NaH_2Cit 0,06 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH, якщо продуктом реакції є цитрат-іон? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,3%.

$$(pH_{TC} = 9,4; pH_{КТТ} 8,9 — 9,9).$$

6.66. Чому дорівнює рН в точці стехіометричності при титруванні розчину з молярною концентрацією щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 моль/л розчином з такою ж концентрацією NaOH, якщо продуктом реакції є оксалат-іон? Підібрати індикатор для такого титрування, щоб відносна похибка титрування не перевищувала 0,5%.

$$(pH_{TC} = 8,3; pH_{КТТ} 6,6 — 9,9).$$

6.67. Розчин з молярною концентрацією H_3PO_4 0,1 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора бромкрезолового зеленого до зміни жовтого забарвлення розчину на зелене. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС ?

$$(1 \%).$$

6.68. Розчин з молярною концентрацією феноляту натрію $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 0,05 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією HCl в присутності індикатора лакмоїду до зміни синього забарвлення розчину на

червоне. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,08 %).

6.69. Розчин з молярною концентрацією H_3PO_4 0,08 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталейну до появи синього забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,8 %).

6.70. Розчин з молярною концентрацією гідрофталату калію KHFt 0,1 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталейну до появи синього забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,06 %).

6.71. Розчин з молярною концентрацією дигідроарсеніту натрію NaH_2AsO_3 0,01 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією HCl в присутності індикатора метилового червоного до зміни жовтого забарвлення розчину на червоне. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(1,2 %).

6.72. Розчин з молярною концентрацією гідроцитрату натрію Na_2HCit 0,04 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталейну до появи в розчині синього забарвлення. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,4 %).

6.73. Розчин з молярною концентрацією сульфіту натрію Na_2SO_3 0,06 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією HCl в присутності індикатора бромфенолового синього до зміни синього забарвлення розчину на зелене. Чому дорівнює відносна похибка титрування, відмінністю КТТ від ТС ?

(1,2 %).

6.74. Розчин з молярною концентрацією ціаніду калію KCN 0,1 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією HCl в присутності індикатора бромтимолового синього до зміни синього забарвлення розчину на зелене. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,4 %).

6.75. Розчин з молярною концентрацією азотистої кислоти HNO_2 0,05 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора фенолфталеїну до появи малинового забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,05 %).

6.76. Розчин з молярною концентрацією саліцилату натрію Na_2Sal 0,02 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією HCl в присутності індикатора фенолфталеїну до знебарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,01 %).

6.77. Розчин з молярною концентрацією дигідроцитрату натрію NaH_2Cit 0,01 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталеїну до появи синього забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(2,5 %).

6.78. Розчин з молярною концентрацією гідросульфїту натрію NaHSO_3 0,1 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора фенолфталеїну до появи малинового забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(1,2 %).

6.79. Розчин з молярною концентрацією салицилової кислоти H_2Sal 0,05 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора бромфенолового червоного до зміни жовтого забарвлення розчину на червоне. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,12 %).

6.80. Розчин з молярною концентрацією щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,06 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора фенолфталеїну до появи малинового забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(0,06 %).

6.81. Розчин з молярною концентрацією мурашиної кислоти HCOOH 0,01 моль/л титрують розчином з такою ж молярною концентрацією NaOH в присутності індикатора тимолфталейну до появи синього забарвлення розчину. Чому дорівнює відносна похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

(1,6 %).

6.82. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Літія карбонат” наважку попередньо висушеного препарату масою 0,7015 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл і доведено дистильованою водою до мітки. 25 мл одержаного розчину відтитровано розчином з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,100 моль/л в присутності індикатора метилового оранжевого до зміни жовтого забарвлення на рожеве. На титрування витрачено 18,85 мл розчину титранту. Чому дорівнює масова частка Li_2CO_3 в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.83. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Магнія оксид” наважку препарату масою 0,5368 г розчинено в 50,0 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 1,025 моль/л. Надлишок кислоти відтитровано розчином з такою ж молярною концентрацією гідроксиду натрію в присутності індикатора метилового оранжевого до зміни рожевого забарвлення на жовте. На титрування витрачено 24,50 мл розчину титранту. Чому дорівнює масова частка MgO в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.84. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Кислота бензойна” наважку препарату масою 0,1995 г розчинено в 20,0 мл етанолу, нейтралізованого за фенолфталейном. Одержаний розчин відтитровано розчином з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,0998 моль/л в присутності того ж індикатора до появи малинового забарвлення. На титрування витрачено 16,30 мл титранту. Чому дорівнює масова частка $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.85. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Кислота саліцилова” наважку препарату масою 0,2508 г розчинено в 15,0 мл етанолу, нейтралізованого за фенолфталейном. Одержаний розчин відтитровано розчином з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,1010 моль/л в присутності того ж індикатора до появи малинового забарв-

лення. На титрування витрачено 17,90 мл титранту. Чому дорівнює масова частка саліцилової кислоти в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.86. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Амонія хлорид” останній було висушено в ексикаторі над сірчаною кислотою до постійної маси. Наважку препарату масою 1,0250 г розчинено в мірній колбі місткістю 49,96 мл і доведено до мітки дистильованою водою. 5,05 мл одержаного розчину кількісно перенесено в колонку з катіонітом КУ-1 в Н-формі. Рідині дають стікати з швидкістю 20-25 крапель в хвилину. Колонку промито водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. Фільтрат і промивну воду зібрано в конічну колбу і відтитровано розчином з молярною концентрацією гідроксиду натрію 0,1015 моль/л в присутності індикатора метилового оранжевого до зміни рожевого забарвлення на жовте. На титрування витрачено 19,00 мл розчину титранту. Чому дорівнює масова частка NH_4Cl в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.87. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Кальція оксид” наважку прожареного препарату масою 0,4815 г внесено в конічну колбу і додано 5,0 мл води. Одержаний гідроксид кальцію розчинено в 40,20 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,500 моль/л. На титрування надлишку кислоти в присутності метилового оранжевого витрачено 6,20 мл розчину з такою ж молярною концентрацією гідроксиду натрію, як і кислоти. При цьому червоне забарвлення розчину змінилось на жовте. Чому дорівнює масова частка CaO в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.88. Для визначення вмісту основного компонента в фармацевтичному препараті “Калія ацетат” останній було висушено до сталої маси. Наважку препарату масою 0,5072 г внесено до конічної колби місткістю 100 мл і розчинено в 50 мл води. На титрування одержаного розчину в присутності індикатора тропеоліну 00 витрачено 10,25 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,5008 моль/л. При цьому жовте забарвлення розчину змінилось на червоне. Чому дорівнює масова частка ацетату калію в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.89. Для визначення вмісту основного компоненту в фармацевтичному препараті “Натрія гідроцитрат” наважку препарату масою 0,2985 г розчинено в 10,10 мл води, яку прокип’ятили та охолодили. На титрування одержаного розчину в присутності індикатора фенолфталеїну витрачено 10,10 мл розчину з молярною концентрацією гідроксида натрію 0,1008 моль/л. Чому дорівнює масова частка $\text{Na}_2\text{HCit} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

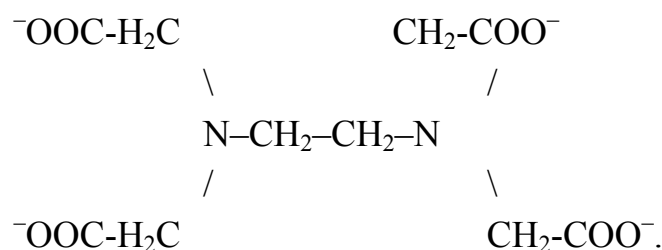
6.90. Для визначення вмісту основного компоненту в фармацевтичному препараті “Бура” наважку препарату масою 3,9855 г розчинено у воді, перенесено в мірну колбу місткістю 250,02 мл і доведено дистильованою водою до мітки. На титрування 25,03 мл одержаного розчину в присутності індикатора метилового оранжевого витрачено 20,35 мл розчину з молярною концентрацією хлороводневої кислоти 0,1011 моль/л. При цьому жовте забарвлення розчину змінилось на червоне. Чому дорівнює масова частка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

6.91. Для визначення вмісту основного компоненту в фармацевтичному препараті “Нашатирний спирт” наважку препарату масою 4,6245 г перенесено в мірну колбу місткістю 100,05 мл і доведено дистильованою водою до мітки. На титрування 10,04 мл одержаного розчину в присутності індикатора метилового оранжевого витрачено 23,50 мл розчину з молярною концентрацією сірчаної кислоти 0,0554 моль/л. При цьому жовте забарвлення розчину змінилось на червоне. Чому дорівнює масова частка NH_3 в препараті? Чому дорівнює відносна похибка титрування?

7. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ.

7.1. Стехіометричні розрахунки в комплексонометрії

В основі комплексонометричного титрування лежать реакції взаємодії катіонів металів з полідентатними органічними лігандами - комплексонами. Найбільшого поширення в практиці титриметрії набули карбоксилвміщуючі комплексонометричні ліганди, зокрема, етилендіамінтетраоцтова кислота. Її аніон — етилендіамінтетраоцетат (скорочено ЕДТА) є шестидентатним лігандом:



Для приготування розчинів титранту застосовують динатрієву сіль ЕДТА $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}\cdot\text{H}_2\text{O}$, відому під назвами комплексон III або трилон Б. Майже всі катіони взаємодіють з ЕДТА практично миттєво. Виняток складають кінетично інертні катіони алюмінію(III) та хрому (III); ці катіони визначають методом зворотного комплексонометричного титрування. З переважною більшістю катіонів металів ЕДТА утворює стійкі комплексні сполуки (комплексонати) у стехіометричному відношенні 1:1, тож в точці стехіометричності виконується рівність:

$$n(\text{M}^{z+}) = n(\text{Edta}).$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 7.1.

Наважку масою 1,4545 г сплаву, що містить свинець, розчинено і об'єм розчину доведено до 100 мл. На титрування 10,0 мл одержаного розчину в присутності індикатора ксиленового оранжевого витрачено 12,25 мл розчину з молярною концентрацією ЕДТА 0,0543 моль/л. Чому дорівнює масова частка свинцю в сплаві ?

Розв'язок.

ЕДТА взаємодіє з іонами свинцю у відношенні 1:1. В точці стехіометричності:

$$\begin{aligned}n(\text{Pb}^{2+}) &= n(\text{Edta}) = c(\text{Edta}) \cdot V = 0,0543 \text{ моль/л} \cdot 12,25 \cdot 10^{-3} \text{ л} = \\ &= 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}\end{aligned}$$

На титрування було взято десятю частину розчину, отже, в усьому розчині кількість речовини свинцю в 10 раз більше і дорівнює $6,65 \cdot 10^{-3}$ моль.

Обчислимо масу свинцю:

$$m(\text{Pb}) = M(\text{Pb}) \cdot n(\text{Pb}) = 207,2 \text{ г/моль} \cdot 6,65 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 1,3781 \text{ г}$$

і масову частку його в сплаві:

$$x(\text{Pb}) = 1,3781 \text{ г} \cdot 100 \% / 1,4545 \text{ г} = 94,75 \%$$

Приклад 7.2.

Наважку технічного хрому масою 0,1034 г розчинено в кислоті. До одержаного розчину додано 50,0 мл розчину з молярною концентрацією ЕДТА 0,0502 моль/л. На титрування надлишку ЕДТА витрачено 15,50 мл розчину з молярною концентрацією ZnCl_2 0,0498 моль/л. Чому дорівнює масова частка хрому в технічному продукті?

Розв'язок.

Обчислимо кількість речовини ЕДТА, доданого до розчину, що містить хром:

$$c(\text{Edta}) \cdot V = 0,0502 \text{ моль/л} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Частина його провзаємодіяла з хромом, а надлишок — з іонами цинку.

Кількість речовини надлишку ЕДТА дорівнює кількості речовини ZnCl_2 :

$$n_{\text{надл.}}(\text{Edta}) = n(\text{ZnCl}_2) = c(\text{ZnCl}_2) \cdot V = 0,0498 \text{ моль/л} \cdot 15,50 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Тоді з хромом прореагувало:

$$2,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ моль ЕДТА.}$$

Такою ж буде і кількість речовини хрому. Обчислимо масу хрому:

$$m(\text{Cr}) = M(\text{Cr}) \cdot n(\text{Cr}) = 51,9961 \text{ г/моль} \cdot 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,0931 \text{ г}$$

та його масову частку:

$$x(\text{Cr}) = 0,0931 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,1034 \text{ г} = 90,04 \%$$

Приклад 7.3.

Наважку фериту масою 0,5192 г, що містить оксиди заліза(III), нікеля та алюмінію, розчинено в кислоті. Залізо вилучено шляхом екстракції, а об'єм розчину, в якому залишились нікель та алюміній, доведено до 100,0 мл. До 20,0 мл одержаного розчину додано 50,0 мл розчину з молярною концентрацією ЕДТА 0,0491 моль/л. На титрування надлишку ЕДТА витрачено 18,15 мл розчину з молярною концентрацією ZnCl_2 0,0536 моль/л. Потім в тій же пробі алюміній замаскували за допомогою фториду. На титрування ЕДТА, що виділився, витрачено 16,45 мл того ж розчину ZnCl_2 . Чому дорівнюють масові частки оксидів у фериті?

Розв'язок.

Обчислимо кількість речовини ЕДТА, доданого до розчину, що містить нікель та алюміній:

$$\begin{aligned}n_1(\text{Edta}) &= c(\text{Edta}) \cdot V = 0,0491 \text{ моль/л} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} = \\ &= 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}\end{aligned}$$

Кількість речовини ЕДТА, що залишилась в надлишку, дорівнює:

$$\begin{aligned}n_{\text{надл.}}(\text{Edta}) &= n(\text{ZnCl}_2) = c(\text{ZnCl}_2) \cdot V = 0,0536 \text{ моль/л} \cdot 18,15 \cdot 10^{-3} \text{ л} \\ &= 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}\end{aligned}$$

Різниця цих величин дорівнює кількості речовини ЕДТА, що провзаємодіяла з нікелем та алюмінієм:

$$\begin{aligned}n_2(\text{Edta}) &= n_1(\text{Edta}) - n_{\text{надл.}}(\text{Edta}) = \\ &= 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}\end{aligned}$$

Такою ж буде і сума кількостей речовини нікелю та алюмінію:

$$n(\text{Ni}) + n(\text{Al}) = n_2(\text{ЕДТА}) = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Кількість речовини алюмінію дорівнює кількості речовини ЕДТА, що виділилась після маскування алюмінію, і, значить, кількості речовини цинку, витраченого на друге титрування:

$$\begin{aligned}n(\text{Al}) &= n(\text{Edta}) = n(\text{ZnCl}_2) = c(\text{ZnCl}_2) \cdot V = \\ &= 0,0536 \text{ моль/л} \cdot 16,45 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}\end{aligned}$$

Тоді кількість речовини нікелю дорівнює різниці:

$$n(\text{Ni}) = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Оскільки для аналізу було взято 1/5 частину одержаного розчину, у всьому розчині містилось в 5 раз більше алюмінію та нікелю:

$$n(\text{Al}) = 5 \cdot 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$$n(\text{Ni}) = 5 \cdot 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Обчислимо кількості речовин оксидів нікелю та алюмінію:

$$n(\text{NiO}) = n(\text{Ni}) = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1/2n(\text{Al}) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль,}$$

їх маси:

$$m(\text{NiO}) = n(\text{NiO}) \cdot M(\text{NiO}) =$$

$$= 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 74,69 \text{ г/моль} = 0,2278 \text{ г,}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 101,961 \text{ г/моль} = 0,2243 \text{ г}$$

та масові частки:

$$x(\text{NiO}) = 0,2278 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,5192 \text{ г} = 43,88 \%,$$

$$x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,2243 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,5192 \text{ г} = 43,20 \%.$$

Масову частку Fe_2O_3 знайдемо за різницею:

$$100 \% - 43,88 \% - 43,20 \% = 12,92 \%.$$

Задачі для самостійної роботи

7.1. Для стандартизації розчину трилону Б проводять титрування окремих наважок вісмуту. Розрахувати масу наважки вісмуту, на титрування якої витрачалося би близько 20 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б біля 0,05 моль/л.

(0,21 г).

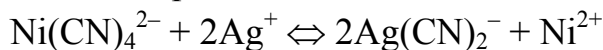
7.2. На титрування розчину, що містить мідь, витрачено 15,20 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0405 моль/л. Чому дорівнює маса міді в розчині?

(0,0394 г).

7.3. Наважку масою 0,6159 г солі, що містить MgCl_2 , розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,0 мл одержаного розчину витрачено 20,70 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0250 моль/л. Чому дорівнює масова частка MgCl_2 в солі?

(80 %).

7.4. Іони срібла, що містяться в 50,0 мл розчину, за допомогою реакції



переведено в ціанідний комплекс. На титрування іонів нікелю, що виділяються, витрачено 21,85 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0480 моль/л. Чому дорівнює молярна концентрація Ag^+ в розчині?

(0,0420 моль/л).

7.5. На титрування розчину, що містить залізо(II) та залізо(III), витрачено при $\text{pH}=2$ 13,7 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б

0,0552 моль/л, а при $\text{pH}=6$ —23,50 мл того ж розчину. Чому дорівнюють маси заліза(II) та заліза(III) в розчині?

(0,0423 г; 0,0302 г).

7.6. Наважку вапняку масою 1,2512 г розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. При визначенні суми магнію і кальцію на титрування 20,0 мл одержаного розчину витрачено 19,25 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0514 моль/л. При визначенні кальцію на титрування такого ж об'єму розчину при $\text{pH}=12$ витрачено 6,25 мл розчину того ж титранту. Чому дорівнюють масові частки CaCO_3 та MgCO_3 в вапняку?

(12,84 %; 22,51 %).

7.7. Наважку масою 0,8512 г сплаву, що містить цинк і мідь, розчинено і об'єм розчину доведено до 100 мл. При визначенні суми цинку та міді на титрування 10 мл одержаного розчину витрачено 20,05 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0512 моль/л. В другій порції розчину об'ємом 20,0 мл мідь замасковано, а на титрування цинку витрачено 10,80 мл того ж розчину трилону Б. Чому дорівнюють масові частки цинку та міді в сплаві?

(21,11 %; 56,43 %).

7.8. Наважку латуні масою 0,1640 г розчинено в азотній кислоті. Осад метаолов'яної кислоти відфільтровано, а фільтрат та промивні води перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл. На титрування суми свинцю, цинку та міді, що містились в 10,0 мл розчину, витрачено 18,75 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0050 моль/л. В другій порції розчину об'ємом 25,0 мл мідь замасковано тіосульфатом, а на титрування свинцю та цинку витрачено 13,80 мл того ж розчину трилону Б. В третій порції розчину об'ємом 50,0 мл замасковано мідь та цинк ціанідом, а на титрування свинцю витрачено 5,40 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0025 моль/л. Обчислити масові частки компонентів в латуні.

(8,52 %; 24,67 %; 64,49 %; 2,32 %).

7.9. До 10 мл електролітного розчину, що містить сульфат натрію Na_2SO_4 , додано 50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1086 моль/л. На титрування надлишку $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ витрачено 12,5 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0908 моль/л. Яка маса Na_2SO_4 міститься в 1 л електроліту?

(61,0 г).

7.10. Наважку масою 0,2205 г сплаву, що містить алюміній, розчинено і вилучено іони, що заважають визначенню алюмінію. До одержаного розчи-

ну додано 50 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0502 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 14,50 мл розчину з молярною концентрацією ZnCl_2 0,1111 моль/л. Чому дорівнює масова частка алюмінію в сплаві?

(11,02 %).

7.11. Наважку масою 0,5628 г солі, що містить MgSO_4 , розчинено в мірній колбі місткістю 100 мл. До 20 мл одержаного розчину додано 10,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0310 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 9,25 мл розчину з молярною концентрацією ZnSO_4 0,0102 моль/л. Обчислити масову частку MgSO_4 в солі.

(23,06 %).

7.12. Хром, що виділено на поверхні пластини, розчинено в хлорводневій кислоті і об'єм розчину доведено до 250 мл. В 25,0 мл одержаного розчину рН доведено до 5 та додано 40,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,01062 моль/л. На титрування надлишку трилону Б витрачено 17,36 мл розчину з молярною концентрацією MgSO_4 0,0104 моль/л. Чому дорівнює маса хрому, що виділився на пластині?

(0,1270 г).

7.13. Нікелевий електроліт містить солі NiSO_4 та Na_2SO_4 . На титрування порції електроліту об'ємом 5,0 мл витрачено 15,0 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0450 моль/л. До другої такої ж порції електроліту додано 50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1200 моль/л. Осад PbSO_4 відокремлено. На титрування іонів нікелю та свинцю, що містить розчин після вилучення осаду, витрачено 20,2 мл того ж розчину трилону Б. Обчислити маси солей в електроліті.

(0,1045 г; 0,7245 г).

7.14. Наважку масою 0,5012 г сплаву, що містить свинець, магній та цинк, розчинено в кислоті. Для маскуванню цинку до одержаного розчину додано ціанід. На титрування свинцю та магнію витрачено 21,10 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0412 моль/л. Потім до цього розчину додано 2,3-димеркаптанопропанол, який зв'язує свинець в більш міцний комплекс, ніж комплекс з ЕДТА. На титрування ЕДТА, що виділився при цьому, витрачено 9,65 мл розчину з молярною концентрацією MgSO_4 0,0153 моль/л. Для демаскування цинку до розчину додано формальдегід. На титрування цинку, що виділився, витрачено 21,6 мл розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0206 моль/л. Чому дорівнюють масові частки металів в сплаві?

(6,10 %; 3,45 %; 5,77 %).

7.15. Наважку масою 0,5176 г сплаву, що містить нікель, залізо та хром, розчинено і об'єм розчину доведено до 200 мл. До 25,0 мл одержаного розчину додано такий же об'єм розчину з молярною концентрацією трилону Б 0,0518 моль/л. При цьому всі три іони зв'язуються в комплекс з трилоном Б, а на титрування надлишку трилону Б витрачено 5,25 мл розчину з молярною концентрацією MgSO_4 0,0304 моль/л. В другій порції розчину об'ємом 25 мл хром замасковано, а на титрування заліза та нікеля витрачено 18,0 мл того ж розчину трилону Б. В третій порції розчину об'ємом 25 мл залізо та хром замасковано пірофосфатом. На титрування нікелю витрачено 12,95 мл того ж розчину трилону Б. Чому дорівнюють масові частки металів в сплаві?

(60,78 %; 22,45 %; 16,50 %).

7.2. Умовні константи стійкості комплексонатів

З реакціями комплексоутворення конкурують кислотно-основні реакції: протонування ЕДТА, утворення гідроксокомплексів металу, утворення протон- та гідроксидвміщуючих комплексонатів (так, наприклад, залізо(III), крім комплексу FeEdta^- , утворює комплексонати складу FeHEdta , FeOHEdta^{2-} і $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Edta}^{3-}$).

Як правило, титрування проводять при постійному значенні рН. Повноту зв'язування катіону в процесі титрування характеризують умовні константи стійкості комплексів :

$$\beta^{\text{умовн}} = \frac{c(\text{MY}^{z-4})}{c^*(\text{M}^{z+}) \cdot c^*(\text{Y}^{4-})}, \quad (7.1)$$

де $c(\text{MY}^{z-4})$ — сумарна концентрація комплексів M^{z+} з ЕДТА, що включає комплекси MY^{z-4} , протонвміщуючі та гідроксилвміщуючі комплекси;

$c^*(\text{M}^{z+})$ — концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА; вона включає рівноважну концентрацію безпосередньо M^{z+} та рівноважні концентрації його гідроксокомплексів;

$c^*(\text{Y}^{4-})$ — концентрація ЕДТА, не зв'язаного в комплекс з металом; вона включає рівноважну концентрацію безпосередньо іону Y^{4-} та рівноважні концентрації його протонуваних форм.

Умовна константа стійкості пов'язана з концентраційною константою стійкості комплексу MY^{z-4} співвідношенням:

$$\lg \beta^{yMOBH} = \lg \beta + \lg \alpha_M + \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{MY}, \quad (7.2)$$

де α_M , α_Y і α_{MY} — частки катіону металу M^{z+} , аніону ЕДТА Y^{4-} та комплексу MY^{z-4} :

$$\alpha_M = [M^{z+}] / c^*(M^{z+}), \quad (7.3)$$

$$\alpha_Y = [Y^{4-}] / c^*(Y^{4-}), \quad (7.4)$$

$$\alpha_{MY} = [MY^{z-4}] / c(MY^{z-4}). \quad (7.5)$$

При заданому рН частки обчислюються за рівняннями:

$$\lg \alpha_M = -\lg \sum_{j=0}^J \beta_{OH,j} \cdot 10^{j(\lg K_w + pH)}, \quad (7.6)$$

$$\lg \alpha_Y = -\lg \sum_{i=0}^6 \beta_{Hi} \cdot 10^{-i pH}. \quad (7.7)$$

Загальний вираз для розрахунку α_{MY} не наводиться. Для кожного конкретного комплексонату розрахунок α_{MY} здійснюється у відповідності з визначенням:

$$\alpha_{MY} [MY^{z-4}] / c(MY^{z-4}), \quad (7.8)$$

у відповідності з тим, які саме продукти утворює комплексонат за конкуруючими реакціями.

Іноколи іон металу утворює комплекси з допоміжними реагентами, що наявні в розчині, наприклад, з компонентами буферної системи, яка застосовується для стабілізації рН. Тоді частка α_M залежить і від концентрації допоміжного реагенту і може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg \alpha_M = -\lg \left(\sum_{j=0}^J \beta_{OH,j} \cdot 10^{j(\lg K_w + pH)} + \sum_{n=1}^N \beta_n \cdot [L]^n \right), \quad (7.9)$$

де $[L]$ — рівноважна концентрація допоміжного реагенту, β_n — константи стійкості комплексів ML_n , утворених з допоміжним реагентом.

Для визначення кінцевої точки в комплексонометричному титруванні застосовують металохромні індикатори — речовини, що змінюють забарвлення, взаємодіючи з іонами металів. Індикаторну реакцію в загальному вигляді можна представити за допомогою рівняння:



На стійкість комплексу $M \text{ Ind}$ впливають кислотно-основні взаємодії, зокрема, протолітичні реакції Ind^{z-} . Тому для характеристики рівноваги індикаторної реакції теж застосовують умовні константи стійкості $\beta_{\text{Ind}}^{yMOBH}$. Приклади металохромних індикаторів наведено в таблиці.

Індикатор	Іон металу	$\lg \beta_{\text{Ind}}$	$\lg \beta_{\text{Ind}}^{yMOBH}$	Умови визначення
-----------	------------	--------------------------	----------------------------------	------------------

Еріохром чорний Т	H^+	$lg K_{H1}=11,5$ $lg K_{H2}=6,35$ $lg K_{H3}=3,85$		
	Ca^{2+}	5,4	3,9	pH 10
	Cd^{2+}	12,74	10,79	pH 10
	Mg^{2+}	7,0	5,5	pH 10
	Pb^{2+}	13,19	8,68	pH 10
Калконкарбонова кислота	H^+	$lg K_{H1}=13,7$ $lg K_{H2}=9,26$ $lg K_{H3}=3,8$		
	Ca^{2+}	5,0	3,26	pH 13
Кальцеїн	H^+	$lg K_{H1}=12$ $lg K_{H2}=10,5$ $lg K_{H3}=9,0$ $lg K_{H4}=5,4$ $lg K_{H5}=4$		
	Ba^{2+}			pH 12
	H^+	$lg K_{H1}=12$ $lg K_{H2}=10,3$ $lg K_{H3}=7,5$ $lg K_{H4}=4,49$ $lg K_{H5}=2,74$ $lg K_{H6}=2,00$		
	Bi^{3+}		5,1	pH 2
	Hg^{2+}		11,5	pH 7
Мурексид, H_2Ind^{3-}	Cd^{2+}		3,8	pH 5,5
	Zn^{2+}		6,1	pH 5,8-6,2
		$lg K_{H1}\approx 14,5$ $lg K_{H2}=13,5$ $lg K_{H3}=10,3$ $lg K_{H4}=8,7$ $lg K_{H5}=1,6$		
	Cu^{2+}	15	9,9 (CuH_2Ind) 1,74	pH 7
	Ni^{2+}	3,36	3,36 (NiH_4Ind)	pH 10 pH 7
Пірокатехіновий		$lg K_{H1}=11,7$		

фіолетовий		$\lg K_{H2}=9,80$ $\lg K_{H3}=7,82$ 27,1	2,8	pH 2
	Bi^{3+}			

Приклади розв'язування задач

Приклад 7. 4.

Розрахувати умовну константу стійкості комплексу алюмінію з ЕДТА при pH=5.

Розв'язок.

Обчислимо частки Al^{3+} , Y^{4-} і AlY^{-} при pH=5.

Іони Al^{3+} утворюють чотири моноядерні гідроксокомплекси, для яких, згідно довідкових даних:

$$\lg \beta_1 = 9,01, \lg \beta_2 = 18,7, \lg \beta_3 = 27,0, \lg \beta_4 = 33,0.$$

Тоді:

$$\lg \alpha_{Al} = -\lg (1 + 10^{9,01} \cdot 10^{-14+5} + 10^{18,7} \cdot 10^{2 \cdot (-14+5)} + 10^{27,0} \cdot 10^{3 \cdot (-14+5)} + 10^{33,0} \cdot 10^{4 \cdot (-14+5)}) = -0,90.$$

Для Y^{4-} при pH=5:

$$\lg \alpha_Y = -\lg (1 + 10^{10,24} \cdot 10^{-5} + 10^{16,40} \cdot 10^{(-5) \cdot 2} + 10^{19,06} \cdot 10^{(-5) \cdot 3} + 10^{21,06} \cdot 10^{(-5) \cdot 4} + 10^{22,56} \cdot 10^{(-5) \cdot 5} + 10^{22,46} \cdot 10^{(-5) \cdot 6}) = -6,43.$$

Катіони алюмінію(III) утворюють з ЕДТА комплекси складу AlY^{-} , $AlHY$, $AlOHY^{2-}$, $Al(OH)_2Y^{3-}$. Частка комплексу AlY^{-} :

$$\alpha_{AlY} = \frac{[AlY]}{[AlY] + [AlHY] + [AlOHY^{2-}] + [Al(OH)_2Y^{3-}]}$$

Згідно довідкових даних:

$$\lg K(AlY^{-} + H^{+} \rightleftharpoons AlHY) = 2,5;$$

$$\lg K(AlOHY^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons AlY^{-} + H_2O) = 5,89;$$

$$\lg K(Al(OH)_2Y^{3-} + H^{+} \rightleftharpoons AlOHY^{2-} + H_2O) = 9,97.$$

За рівняннями ЗДМ виразимо концентрації продуктів кислотно-основних перетворень комплексу AlY^{-} через його рівноважну концентрацію:

$$[AlHY] = 10^{2,5} \cdot 10^{-pH} \cdot [AlY^{-}];$$

$$[AlOHY^{2-}] = 10^{-5,89} \cdot 10^{pH} \cdot [AlY^{-}];$$

$$[Al(OH)_2Y^{3-}] = 10^{-9,97} \cdot 10^{pH} \cdot [AlOHY^{2-}] = 10^{-9,97} \cdot 10^{-5,89} \cdot 10^{2pH} \cdot [AlY^{-}].$$

Підставивши ці вирази в рівняння для α_{AlY} і скоротивши чисельник і знаменник на загальний множник $[AlY^{-}]$, одержуємо:

$$\alpha_{AlY} = 1 / (1 + 10^{2,5} \cdot 10^{-pH} + 10^{-5,89} \cdot 10^{pH} + 10^{-9,97} \cdot 10^{-5,89} \cdot 10^{2pH}).$$

При $pH = 5$ $\alpha_{AlY} = 0,88$, $\lg \alpha_{AlY} = -0,05$.

Підставимо значення $\lg \alpha_{Al}$, $\lg \alpha_Y$, і $\lg \alpha_{AlY}$ в рівняння для $\lg \beta^{умовн}$:

$$\lg \beta^{умовн} = 16,3 - 0,90 - 6,43 + 0,05 = 9,02.$$

Задачі для самостійної роботи

7.16. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Ca^{2+} з ЕДТА при pH 5 і 12. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень pH титрувати розчин з молярною концентрацією Ca^{2+} 0,05 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$\begin{aligned}(\lg \beta^{умовн} = 4,55; 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;} \\ \lg \beta^{умовн} = 10,91; 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}).\end{aligned}$$

7.17. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Cd^{2+} з ЕДТА при pH 3 і 10. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень pH титрувати розчин з молярною концентрацією Cd^{2+} 0,02 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$\begin{aligned}(\lg \beta^{умовн} = 6,10; 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;} \\ \lg \beta^{умовн} = 15,57; 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}).\end{aligned}$$

7.18. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Ba^{2+} з ЕДТА при pH 4 і 11. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень pH титрувати розчин з молярною концентрацією Ba^{2+} 0,05 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$\begin{aligned}(\lg \beta^{умовн} = -0,09; 0,048 \text{ моль/л;} \\ \lg \beta^{умовн} = 7,71; 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}).\end{aligned}$$

7.19. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Mn^{2+} з ЕДТА при pH 4 і 10. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень pH титрувати розчин з молярною концентрацією Mn^{2+} 0,04 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$\begin{aligned}(\lg \beta^{умовн} = 5,56; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;} \\ \lg \beta^{умовн} = 13,32; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).\end{aligned}$$

7.20. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Cu^{2+} з ЕДТА при pH 2 і 6. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень pH титру-

вати розчин з молярною концентрацією Cu^{2+} 0,01 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 6,23; 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 14,08; 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}).$$

7.21. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Fe^{2+} з ЕДТА при рН 3 і 11. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Fe^{2+} 0,025 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 3,90; 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 12,42; 6,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.22. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Fe^{3+} з ЕДТА при рН 2 і 8. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Fe^{3+} 0,005 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 11,35; 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 13,13; 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}).$$

7.23. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Bi^{3+} з ЕДТА при рН 1 і 10. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Bi^{3+} 0,01 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 9,12; 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 5,19; 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}).$$

7.24. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Co^{2+} з ЕДТА при рН 3 і 6. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Co^{2+} 0,1 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 6,03; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 11,68; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.25. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Ni^{2+} з ЕДТА при рН 2 і 9. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Ni^{2+} 0,01 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 6,38; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 17,30; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.26. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Zn^{2+} з ЕДТА при рН 5 і 12. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Zn^{2+} 0,02 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 10,01; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 9,02; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.27. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Ag^+ з ЕДТА при рН 5 і 10. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Ag^+ 0,05 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 1,73; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 6,88; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.28. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Cr^{3+} з ЕДТА при рН 3,5 і 6. До розчину з молярною концентрацією Cr^{3+} 0,01 моль/л при рН 3,5 додано такий же об'єм розчину ЕДТА з такою ж молярною концентрацією. Одержаний розчин нагріто до кипіння, потім охолоджено. Чому дорівнює концентрація Cr^{3+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в такому розчині?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 13,82; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 16,65; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.29. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Hg^{2+} з ЕДТА при рН 4 і 11. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Hg^{2+} 0,03 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 11,30; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \\ \lg \beta^{\text{умовн}} = 7,53; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.30. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Pb^{2+} з ЕДТА при рН 2 і 6. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Pb^{2+} 0,05 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 5,44; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\lg \beta^{\text{умовн}} = 13,40; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

7.31. Обчислити умовну константу стійкості комплексу Mg^{2+} з ЕДТА при рН 6 і 10. Якою буде в точці стехіометричності концентрація металу, не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, якщо при кожному з цих значень рН титрувати розчин з молярною концентрацією Mg^{2+} 0,1 моль/л розчином ЕДТА такої ж концентрації?

$$(\lg \beta^{\text{умовн}} = 4,17; 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\lg \beta^{\text{умовн}} = 8,34; 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}).$$

7.32. До 20 мл розчину, що містить іони металу, додано 10 мл розчину ЕДТА та 10 мл буферного розчину, спосіб приготування якого наведено в таблиці (див. нижче). Чому дорівнює умовна константа стійкості комплексоутворення в такому розчині?

Номер варіанту	Іон металу	Спосіб приготування буферного розчину
1	Ni^{2+}	Змішано рівні об'єми розчину 1 моль/л NH_4Cl і розчину з масовою часткою NH_3 25 %
2	Zn^{2+}	До 70 г NH_4Cl додано 570 мл розчину з масовою часткою NH_3 25 % і об'єм розчину доведено до 1 л
3	Cd^{2+}	До 70 г NH_4Cl додано 570 мл розчину з масовою часткою NH_3 25 % і об'єм розчину доведено до 1 л
4	Co^{2+}	Змішано рівні об'єми розчину з молярною концентрацією NH_4Cl 2 моль/л і розчину з масовою часткою NH_3 25 %
5	Hg^{2+}	До 70 г NH_4Cl додано 570 мл розчину з масовою часткою NH_3 25 % і об'єм розчину доведено до 1 л
6	Cu^{2+}	Змішано рівні об'єми розчинів з молярними концентраціями NH_4Cl і NH_3 1 моль/л

7.3. Теоретичне дослідження характеристик комплексонометричного титрування

Хід комплексонометричного титрування характеризує змінювання величини

$$pM = -\lg c^*(M^{z+}) \quad (7.10)$$

при додаванні розчину титранту. В кінцевій точці титрування можна наближено вважати, що

$$pM_{\text{КТТ}} \approx \lg \beta_{\text{Ind}}^{\text{yMOBH}}. \quad (7.11)$$

Значення pM в ТС залежить від величини умовної константи стійкості комплексонату та концентрації іонів металу в розчині, який титрують.

Повноту зв'язування металу комплексоном можна оцінювати за методом балансу реакції, застосовуючи умовну константу стійкості комплексу, яка враховує всі інші реакції за участю катіонів та ЕДТА. Розглянемо баланс реакції в точці стехіометричності при титруванні катіону M^{z+} :

	M^{z+}	+	Y^{4-}	\Leftrightarrow	MY^{z-4} ,	$\lg \beta^{\text{yMOBH}}$
c	c		c		0	
Δc_{lim}	$-c$		$-c$		c	
c_{lim}	0		0		c	
Δc	x		x		$-x$	
$[]$	x		x		$c-x$	

Символом c тут позначено загальну концентрацію металу з врахуванням розведення в точці стехіометричності:

$$c = c_0 \cdot V_0 / (V_0 + V),$$

де V_0 — об'єм розчину, який титрують;

c_0 — початкова молярна концентрація іонів M^{z+} в розчині, який титрують;

V — об'єм доданого розчину титранту.

Підставимо одержані вирази рівноважних концентрацій (точніше, концентрацій комплексонату та не зв'язаних у комплекс катіону і ЕДТА) до рівняння ЗДМ:

$$\beta^{\text{умовн}} = (c - x) / x^2. \quad (7.12)$$

При $x \ll c$

$$\beta^{\text{умовн}} = c / x^2; \quad (7.13)$$

звідси:

$$x = c^*(M^{z+})_{\text{ТС}} = c^*(Y^{4-})_{\text{ТС}} = \sqrt{\frac{c}{\beta^{\text{умовн}}}} \quad (7.14)$$

$$pM_{\text{ТС}} = -\lg c^*(M^{z+})_{\text{ТС}} = (\lg \beta^{\text{умовн}} - \lg c) / 2. \quad (7.15)$$

Внаслідок відмінності КТТ від ТС виникає похибка індикації, що включає систематичну та випадкову складові. Можна вважати, що систематична складова похибки переважає при $|pM_{\text{КТТ}} - pM_{\text{ТС}}| > 0,5$. Її оцінюють на основі рівняння матеріального балансу для Y^{4-} або M^{z+} :

$$c(M^{z+}) \equiv -c(Y^{4-}) \equiv \frac{c_0 V_0 - c_Y V}{V_0 + V} = c^*(M^{z+}) - c^*(Y^{4-}). \quad (7.16)$$

В точці стехіометричності $c_0 V_0 = c_Y V$, тоді

$$c^*(M^{z+}) - c^*(Y^{4-}) = 0.$$

Рівність цих концентрацій було використано вище при обчисленні $pM_{\text{ТС}}$.

В кінцевій точці титрування ця рівність не виконується: $c_0 V_0 \neq c_Y V$. Відмінна від нуля величина $c(M^{z+})$ дорівнює систематичній складовій похибки індикації, віднесеній до сумарного об'єму розчину:

$$\Delta c = (c_{\text{дійсн.}} - c_{\text{визнач.}}) \frac{V_0}{V_0 + V}. \quad (7.17)$$

Знак похибки індикації при визначенні концентрації іонів металу співпадає зі знаком загальної концентрації M^{z+} і протилежний знаку величини $c(Y^{4-})$:

$$\Delta c = \frac{c_0 V_0 - c_Y V}{V_0 + V} = c^*(M^{z+}) - c^*(Y^{4-}). \quad (7.18)$$

Як правило, для обчислення цієї похибки досить врахувати лише більшу з двох концентрацій — $c^*(M^{z+})$ чи $c^*(Y^{4-})$. Їх значення в КТТ можна знайти

за КЛД або обчислити за відомим $pM_{\text{КТТ}}$. При $pM_{\text{КТТ}} < pM_{\text{ТС}}$ розчин *недо-титровано*, тобто

$$c_Y V < c_0 V_0.$$

Тоді систематична похибка індикації дорівнює:

$$\Delta c = c^*(M^{z+}) = 10^{-pM_{\text{КТТ}}}. \quad (7.19)$$

При $pM_{\text{КТТ}} > pM_{\text{ТС}}$ розчин *перетитровано*:

$$c_Y V > c_0 V_0.$$

Систематична складова похибки від'ємна:

$$\Delta c = -c^*(Y^{4-}) = -(\beta^{\text{умовн}})^{-1} \cdot 10^{pM_{\text{КТТ}}} \cdot c, \quad (7.20)$$

Знак мінус свідчить про те, що завищене значення концентрації іонів металу, обчислене за стехіометричним відношенням, можна уточнити, віднявши від нього величину $(\beta^{\text{умовн}})^{-1} \cdot 10^{pM_{\text{КТТ}}} \cdot c$.

Якщо $|pM_{\text{КТТ}} - pM_{\text{ТС}}| < 0,5$, індикаторна похибка обмежена випадковою складовою s_c , яка залежить від різкості стрибка титрування, а відтак і від значення умовної константи стійкості:

$$s_c^2 \approx 10 c / \beta^{\text{умовн}}. \quad (7.21)$$

Можливість комплексонометричного визначення одного металу в присутності другого залежить від співвідношення умовних констант стійкості комплексонатів і концентрацій цих двох металів. Так, при визначенні металу M_1^{z+} в присутності металу M_2^{z+} відносна похибка, зумовлена наявністю другого металу, може бути оцінена за рівнянням:

$$\left(\frac{\Delta c_1}{c_1} \right)^2 = \frac{\beta_2^{\text{умовн}} \cdot c_2}{\beta_1^{\text{умовн}} \cdot c_1}, \quad (7.22)$$

де індекси 1 і 2 відносяться до іонів M_1^{z+} і M_2^{z+} відповідно. Для обчислень рівноважного складу розчину в процесі титрування M_1^{z+} зручно скористатись рівнянням матеріального балансу ЕДТА у вигляді:

$$c(Y^{4-}) \equiv \frac{c_Y V - c_1 V_0}{V_0 + V} = c^*(M_{(2)}Y^{z-4}) + c^*(Y^{4-}) - c^*(M^{z+}),$$

де $M_{(2)}Y^{z-4}$ — комплекс другого металу з ЕДТА. Тоді в ТС виконується рівність:

$$c^*(M_{(2)}Y^{z-4}) + c^*(Y^{4-}) = c^*(M^{z+}).$$

Приклади розв'язування задач

Приклад 7. 5.

Для комплексонометричного визначення кальцію до 10 мл розчину з молярною концентрацією Ca^{2+} 0,03 моль/л додано 10 мл буферного розчину з молярними концентраціями NH_4Cl 0,1 моль/л і NH_3 0,6 моль/л та індикаторну суміш еріохрому чорного Т з NaCl . Одержаний розчин відтитровано розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,03 моль/л. Якою буде в точці стехіометричності концентрація Ca^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА ? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю кінцевої точки титрування від точки стехіометричності?

Розв'язок.

В ТС виконується рівність:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Edta}),$$

звідси об'єм розчину ЕДТА, доданого в ТС, дорівнює 10 мл. Сумарний об'єм розчину 30 мл, тож загальні концентрації реагентів в ТС дорівнюють:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-}) = \frac{0,03 \cdot 10}{30} = 0,01 \text{ (моль/л)};$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0,6 \cdot 10}{30} = 0,2 \text{ (моль/л)};$$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0,1 \cdot 10}{30} = \frac{0,1}{3} \text{ (моль/л)}.$$

За концентраціями компонентів буферу обчислимо значення рН розчину:

$$\text{pH} = \lg K_{\text{H}} + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)};$$

$$\text{pH} = 9,24 + \lg \frac{0,2 \cdot 3}{0,1} = 9,24 + 0,77 = 10,0;$$

Обчислимо $\lg \beta^{\text{умовн}}$ комплексу кальцію з ЕДТА при рН 10:

$$\lg \beta^{\text{умовн}} = \lg \beta + \lg \alpha_{\text{Ca}} + \lg \alpha_{\text{Y}} - \lg \alpha_{\text{CaY}} = 11,00 - 1,10 = 9,90.$$

Концентрацію Ca^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА в ТС, знаходимо за методом балансу реакції:

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	\Leftrightarrow	CaY^{2-} ,	$\lg \beta^{\text{умовн}}$
c	0,01		0,01		0	
Δc_{lim}	-0,01		-0,01		0,01	

c_{lim}	0	0	0,01
Δc	x	x	-x
[]	x	x	0,01-x

Підставимо одержані вирази рівноважних концентрацій в рівняння ЗДМ з умовною константою:

$$10^{9,9} = (0,01 - x) / x^2.$$

Припустимо, що $x \ll 0,01$, тоді:

$$10^{9,9} = 0,01 / x^2.$$

$$x = c^*(\text{Ca}^{2+})_{\text{TC}} = c^*(\text{Y}^{4-})_{\text{TC}} = \sqrt{\frac{0,01}{10^{9,9}}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$p\text{Ca}_{\text{TC}} = 5,96;$$

Значення $p\text{Ca}_{\text{КТТ}}$ оцінюємо за умовною константою індикаторної реакції при рН 10; для еріохрому чорного Т (див. табл.):

$$p\text{Ca}_{\text{КТТ}} = \lg \beta_{\text{Ind}}^{\text{YMOBH}} = 3,9.$$

Оскільки $p\text{Ca}_{\text{КТТ}} < p\text{Ca}_{\text{TC}}$, розчин недотитровано і систематична похибка індикації дорівнює:

$$\Delta c = c^*(\text{Ca}^{2+})_{\text{КТТ}} = 10^{-p\text{Ca}_{\text{КТТ}}} = 10^{-3,9} = 1,3 \cdot 10^{-4},$$

відносна похибка:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ або } 1,3 \text{ \%}.$$

Задачі для самостійної роботи

7.33. Для визначення алюмінію до 100 мл розчину, що містить близько 100 мг Al^{3+} , додають 50 мл розчину з молярною концентрацією ЕДТА 0,1 моль/л і 2 мл розчину з молярною концентрацією HCl 1 моль/л, нагрівають до кипіння і витримують на киплячій водяній бані 10 хв. Після охолодження додають ацетат натрію до рН 5,6 і індикатор ксиленоловий оранжевий. Титрують розчином з молярною концентрацією сульфату цинку 0,1 моль/л до зміни забарвлення розчину з жовтого на червоне. Якою буде концентрація Zn^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці

стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.34. Для визначення барію до 100 мл розчину, що містить близько 100 мг Ba^{2+} , додають 3 мл розчину з молярною концентрацією KOH 5 моль/л і індикаторну суміш (кальцеїн, тимоловий голубий та нітрат калію). Титрують розчином з молярною концентрацією EDTA 0,1 моль/л, доки зникне жовто-зелене флуоресціююче забарвлення, і з'явиться фіолетове забарвлення. Якою буде концентрація Ba^{2+} , не зв'язаного в комплекс з EDTA , в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.35. Для визначення вісмуту до 100 мл розчину, що містить близько 100 мг Bi^{3+} та азотну кислоту, додають ацетат або гідрокарбонат натрію до рН 2. Потім додають індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий та нітрат калію) і титрують розчином з молярною концентрацією EDTA 0,1 моль/л до зміни червоного забарвлення на жовте. Якою буде концентрація Bi^{3+} , не зв'язаного в комплекс з EDTA , в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.36. При комплексонометричному визначенні вісмуту (див. попередню задачу) при рН 2 можна використовувати індикатор пірокатехіновий фіолетовий і титрувати до зміни темно-голубого забарвлення на жовте. Який індикатор — пірокатехіновий фіолетовий чи ксиленоловий оранжевий — забезпечує краще наближення кінцевої точки титрування до точки стехіометричності?

7.37. Для визначення заліза до 100 мл розчину, що містить близько 80 мг Fe^{3+} та азотну кислоту, додають ацетат амонію до рН 2,5. Потім додають 1 мл розчину з масовою часткою сульфосаліцилової кислоти 5 % (вона служить індикатором). Одержаний розчин червоного кольору титрують розчином з молярною концентрацією EDTA 0,1 моль/л, доки забарвлення зникне, тоді додають ще кілька крапель індикатора. Якщо розчин знову став червоним, титрування продовжують до знебарвлення. Відомо, що червоне забарвлення зникає, коли концентрація Fe^{3+} , не зв'язаного в комплекс з EDTA , стає меншою, ніж 10^{-5} моль/л.

Якою буде концентрація Fe^{3+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.38. Для приготування буферного розчину в мірну колбу місткістю 1000 мл було внесено 70 г NH_4Cl і 570 мл розчину з масовою часткою NH_3 25 % та доведено водою до мітки. При визначенні кадмію 2 мл цього буферного розчину додають до 100 мл розчину, що містить близько 20 мг Cd^{2+} . Потім додають близько 50 мг індикаторної суміші еріохрому чорного Т з NaCl і титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,01 моль/л до зміни червоного забарвлення на голубе. Якою буде концентрація Cd^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.39. При комплексонометричному визначенні кадмію можна застосовувати індикатор ксиленоловий оранжевий при рН 6 (необхідну кислотність створюють додаванням уротропіну). В якій методиці — з ксиленоловим оранжевим чи з еріохромом чорним Т (див. попередню задачу) — нижче похибка титрування, що зумовлена відмінністю кінцевої точки титрування від точки стехіометричності?

7.40. При визначенні сумарної концентрації кальцію і магнію застосовують аміачно-амонійний буферний розчин, приготування якого описано в задачі 7.38. До 100 мл розчину з молярною концентрацією кальцію і магнію приблизно $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л додають 2 мл буферного розчину та індикаторну суміш еріохрому чорного Т з NaCl . Титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,01 моль/л до зміни червоного забарвлення на чисто голубе. Якою буде концентрація Ca^{2+} і Mg^{2+} , не зв'язаних в комплекси з ЕДТА, в КТТ від ТС?

7.41. Для визначення кальцію до 100 мл нейтрального розчину, що містить близько 40 мг Ca^{2+} , додають 10 мл розчину з масовою часткою КОН 25 %. Потім додають індикаторну суміш (калкон або калконкарбонова кислота з сульфатом натрію). Після додавання індикатору зразу ж, щоб попередити осадження CaCO_3 , титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,1 моль/л до зміни червоного забарвлення на голубе. Якою буде

концентрація Ca^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.42. Для визначення магнію до 100 мл нейтрального розчину, що містить близько 50 мг Mg^{2+} , додають 2 мл аміачно-амонійного буферного розчину (див. задачу 7.38.). Після додавання індикаторної суміші еріохрому чорного Т з NaCl розчин нагрівають до 40°C і титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,1 моль/л до зміни червоного забарвлення на голубе. Якою буде концентрація Mg^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС? (При обчисленнях знехтувати впливом підвищеної температури на константи рівноваг).

7.43. Для визначення міді до 100 мл розчину, що містить близько 20 мг Cu^{2+} , додають розчин аміаку з молярною концентрацією NH_3 1 моль/л приблизно до рН 8. Потім додають 10 мл розчину з молярною концентрацією NH_4Cl 1 моль/л і розчин мурексиду. Титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,05 моль/л до зміни жовтого забарвлення на фіолетове. Якою буде концентрація Cu^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.44. Для визначення нікелю беруть 100 мл розчину, що містить близько 15 мг Ni^{2+} , попередньо нейтралізованого за метиловим червоним (невелика кількість цього індикатора не заважає наступному визначенню нікелю). До розчину додають 5 мл розчину з молярною концентрацією NH_4Cl 1 моль/л, розчин індикатора мурексиду і концентрований розчин аміаку до появи жовтого забарвлення. Спочатку розчин забарвлюється в оранжевий колір, і лиш потім — в жовтий. Далі розчин нагрівають приблизно до 40°C і титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,01 моль/л, до різкої зміни жовтого забарвлення на фіолетово-голубе. Якщо при титруванні забарвлення змінюється на оранжеве, додають кілька краплин розчину аміаку і продовжують титрування. Реакція комплексоутворення з нікелем протікає сповільнено, тому титрування безпосередньо перед кінцевою точкою ведуть повільно. Якою буде концентрація Ni^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в

точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.45. Для визначення ртуті до 100 мл розчину, що містить близько 300 мг Hg^{2+} , додають індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий з нітратом калію) і розчин з масовою часткою уротропіну 20 % до появи червоно-фіолетового забарвлення розчину (приблизно до рН 6). Титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,1 моль/л до появи жовтого забарвлення розчину. Якою буде концентрація Hg^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

7.46. При визначенні свинцю застосовують буферний розчин, для приготування якого в мірну колбу місткістю 1000 мл було внесено 70 г NH_4Cl , 570 мл розчину з масовою часткою NH_3 25 % та доведено до мітки розчином з молярною концентрацією тартрату натрію-калію 1 моль/л. До 100 мл розчину, що містить близько 50 мг Pb^{2+} , додають 5 мл розчину з молярною концентрацією тартрату натрію-калію 1 моль/л і 2 мл буферного розчину. Потім додають індикаторну суміш еріохрому чорного Т з NaCl . Розчин нагрівають до 40°C і титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,02 моль/л до зміни фіолетового забарвлення на голубе. При додаванні останньої краплі ЕДТА в кольорі розчину має зникнути червонуватий відтінок. Якою буде концентрація Pb^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС? (При обчисленнях знехтувати впливом підвищеної температури на константи рівноваги).

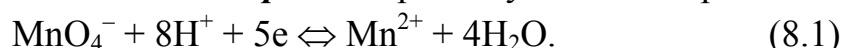
7.47. Для визначення цинку до 100 мл розчину, що містить близько 100 мг Zn^{2+} , додають індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий з нітратом калію) і розчин з масовою часткою уротропіну 20 % приблизно до рН 6. Титрують розчином з молярною концентрацією ЕДТА 0,1 моль/л до зміни червоно-фіолетового забарвлення розчину на жовте. Якою буде концентрація Zn^{2+} , не зв'язаного в комплекс з ЕДТА, в точці стехіометричності та в кінцевій точці титрування? Чому дорівнює похибка титрування, зумовлена відмінністю КТТ від ТС?

8. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ. ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

8.1. Стехіометричні розрахунки в окислювально- відновному титруванні

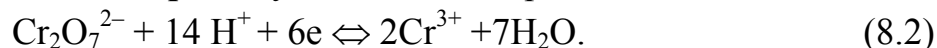
В окислювально-відновному титруванні використовуються реакції обміну електронами між титрантом та речовиною, яку титрують. Титрант, як правило, є окислювачем. Найбільш поширеними з них є перманганат калію, дихромат калію, йод, бромат калію, сполуки церію (IV).

В методах *перманганатометрії* використовується напівреакція:



КТТ визначають по появі характерного рожевого забарвлення перманганату (самоіндикація).

Методи *дихроматометрії* базуються на напівреакції:



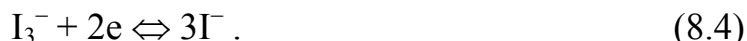
Власне забарвлення дихромату не досить інтенсивне для самоіндикації, тож КТТ визначають за допомогою редоксіндикаторів.

В методах *церіметрії* використовуються окислювальні властивості церію(IV):



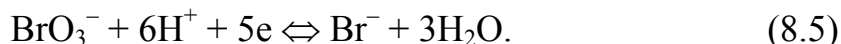
Розчини містять різні продукти гідролізу Ce(IV) і Ce(III), і не завжди відомо, частинки якого складу переважають. Для індикації КТТ використовують редоксіндикатори.

В методах *йодиметрії* титрантом є розчин йоду, розчинна форма якого — комплекс з йодидом I_3^- . Рівняння напівреакції:

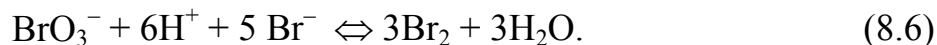


Для індикації КТТ застосовують специфічний індикатор — крохмаль, що утворює комплекси синього кольору з молекулярним йодом. Забарвлення стає помітним при концентрації йоду близько $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В методах *броматометрії* пряме титрування базується на напівреакції:

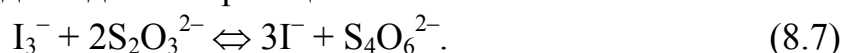


Непряме броматометричне визначення органічних речовин полягає в приготуванні бромат-бромідної суміші з точно відомою кількістю речовини бромату. В ній утворюється бром:



Бром, що утворився, витрачається на бромовання органічної речовини, надлишок броду визначають йодометричним методом.

Відновники рідко бувають титрантами, бо концентрація їх розчинів при зберіганні може змінюватись внаслідок взаємодії з киснем повітря. Прикладом титранту – відновника є тіосульфат натрію. Його застосовують у не-прямих методах *йодометрії*, коли до компоненту, який визначають, додають у надлишку йодид. При взаємодії виділяється йод, який титрують розчином тіосульфату у відповідності з реакцією:



КТТ визначають по зникненню синього забарвлення комплексу йоду з крохмалем.

Приклади розв'язування задач. Перманганатометрія.

Приклад 8.1.

Наважку масою 0,2250 г суміші, що містить залізо та оксид заліза(III), розчинено в кислоті, а залізо відновлено до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачено 20,50 мл розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0402 моль/л. Обчислити масові частки компонентів в суміші.

Розв'язок.

Хай маса заліза в суміші дорівнює m г. Тоді маса Fe_2O_3 дорівнює $(0,2250 - m)$ г. $M(Fe) = 55,847$ г/моль, $M(Fe_2O_3) = 159,69$ г/моль, кількості речовини Fe та Fe_2O_3 дорівнюють:

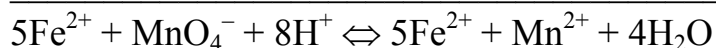
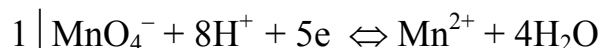
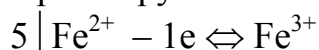
$$n(Fe) = (m / 55,847) \text{ моль,}$$

$$n(Fe_2O_3) = (0,2250 - m) / 159,69 \text{ моль.}$$

При розчиненні та відновленні проби з кожної частинки Fe утворюється 1 іон Fe^{2+} , а з кожної частинки Fe_2O_3 — 2 іона Fe^{2+} . Тоді кількість речовини Fe^{2+} в розчині для титрування дорівнює:

$$n(Fe^{2+}) = n(Fe) + 2n(Fe_2O_3).$$

При титруванні Fe^{2+} взаємодіє з MnO_4^- у відповідності з рівнянням:



В ТС виконується рівність:

$$n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-).$$

Кількість речовини MnO_4^- , що витрачена на титрування Fe^{2+} , дорівнює:

$$n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{KMnO}_4) \cdot V = 0,0362 \text{ моль/л} \cdot 20,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Тоді кількість речовини Fe^{2+} дорівнює:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

підставимо це значення в попередній вираз для $n(\text{Fe}^{2+})$:

$$m / 55,847 + 2(0,2250 - m) / 159,69 = 3,7 \cdot 10^{-3}.$$

Розв'язок цього рівняння дає значення маси заліза:

$$m = m(\text{Fe}) = 0,1667 \text{ г}.$$

Масова частка заліза дорівнює:

$$x(\text{Fe}) = 0,1667 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,2250 \text{ г} = 74,09 \%,$$

а масова частка Fe_2O_3 :

$$100 \% - 74,09 \% = 25,91 \%.$$

Приклад 8.2.

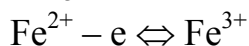
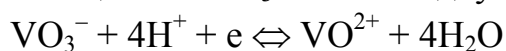
Ванадій, що міститься в сплаві масою 0,9899 г, переведено до розчину та окислено до ванадату VO_3^- . До одержаного розчину додано 40 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,1119 моль/л. На титрування надлишку FeSO_4 витрачено 20,25 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0230 моль/л. Обчислити масову частку ванадію в сплаві.

Розв'язок.

Для розрахунку масової частки необхідно знати масу ванадію в сплаві. Хай вона дорівнює m г. Тоді кількість речовини ванадію та утвореного з нього ванадату дорівнює:

$$n(\text{V}) = n(\text{VO}_3^-) = m / 50,9415 \text{ моль}.$$

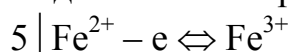
Реакція між VO_3^- та Fe^{2+} відбувається за рівняннями:

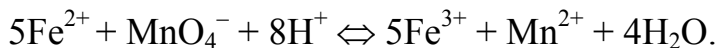


Кількість речовини Fe^{2+} , що провзаємодіяла з VO_3^- , відповідає стехіометричному відношенню:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{VO}_3^-).$$

Надлишок Fe^{2+} провзаємодіяв з MnO_4^- у відповідності з рівнянням:





В ТС виконується рівність:

$$n_{\text{надл.}}(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V = 5 \cdot 0,0230 \cdot 20,25 \cdot 10^{-3} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Всього добавлено

$$0,1119 \text{ моль/л} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль } \text{Fe}^{2+}.$$

Тоді на реакцію з VO_3^- витрачено:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Такими ж будуть і кількості речовини ванадату та ванадію:

$$n(\text{V}) = n(\text{VO}_3^-) = n(\text{Fe}^{2+}) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

$$\text{Тоді } m / 50,9415 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Звідси

$$m = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 50,9415 \text{ г/моль} = 0,1121 \text{ г},$$

а масова частка ванадію дорівнює:

$$x(\text{V}) = 0,1121 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,9899 \text{ г} = 11,32 \%.$$

Йодометрія

Приклад 8.3.

Наважку масою 5,1225 г руди, що містить мідь, розчинено в кислоті, мідь переведено в розчин в вигляді іона Cu^{2+} , а об'єм розчину доведено до 250 мл. До 25,0 мл одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 14,10 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1016 моль/л. Чому дорівнює масова частка міді в руді?

Розв'язок.

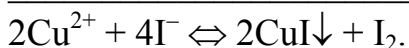
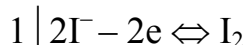
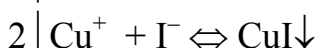
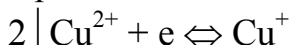
Хай маса міді в наважці дорівнює m г. Тоді в аліквоті, до якої додано надлишок KI, міститься:

$$(m \cdot 25,0 / 250) \text{ г міді}.$$

$M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ г/моль}$. Тоді кількість речовини Cu^{2+} в аліквоті дорівнює:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = m \cdot 25,0 / 250 \cdot 63,546 = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot m \text{ (моль)}.$$

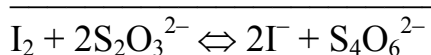
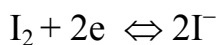
При додаванні до розчину надлишку KI відбувається реакція:



Кількості речовини Cu^{2+} та I_2 знаходяться в стехіометричному відношенні:

$$n(\text{Cu}^{2+}) / 2 = n(\text{I}_2) .$$

Йод, що виділився, взаємодіє з тіосульфатом натрію за рівнянням реакції:



і в точці стехіометричності:

$$n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2.$$

Підставивши цей вираз в попередню рівність, одержимо:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Кількість речовини $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за даними задачі доцільно виразити через молярну концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та об'єм розчину, витрачений на титрування:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V.$$

Тоді:

$$1,6 \cdot 10^{-3} \cdot m = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V.$$

Звідки маса міді дорівнює:

$$m(\text{Cu}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V / 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,1016 \cdot 14,10 \cdot 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{-3} = 0,8953 \text{ г},$$

а масова частка:

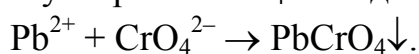
$$x(\text{Cu}) = 0,8953 \text{ г} \cdot 100 \% / 5,1225 \text{ г} = 17,48 \%.$$

Приклад 8.4.

Наважку сплаву масою 6,4114 г розчинено, а свинець, що міститься в ній, осаджено в вигляді осаду PbCrO_4 . Осад відфільтровано, промито та розчинено в кислоті. До одержаного розчину додано надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 18,30 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1028 моль/л. Чому дорівнює масова частка свинцю в сплаві?

Розв'язок.

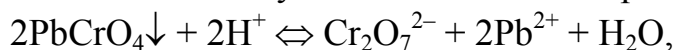
Свинець при розчиненні сплаву переходить в розчин в вигляді іону Pb^{2+} , який утворює з CrO_4^{2-} осад:



З рівняння реакції слідує, що

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{PbCrO}_4)$$

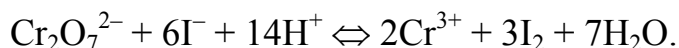
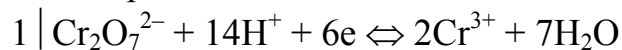
Розчинення осаду PbCrO_4 в кислоті передається рівнянням:



з якого видно, що

$$n(\text{PbCrO}_4) = 2n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}).$$

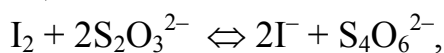
При додаванні до кислого розчину, що містить $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, надлишку KI відбувається реакція:



Кількості речовини $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та I_2 знаходяться в відношенні:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\text{I}_2) / 3, \text{ або } n(\text{I}_2) = 3n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}).$$

Йод, що виділився, взаємодіє з тіосульфатом натрію за рівнянням реакції:



і в точці стехіометричності виконується рівність:

$$n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2.$$

Підставивши в цю рівність попередні рівності, одержимо:

$$3n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}), \text{ або}$$

$$3m(\text{Pb}) / M(\text{Pb}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V.$$

Звідки, маса свинцю дорівнює:

$$m(\text{Pb}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V \cdot M(\text{Pb}) / 3 =$$

$$= 0,1028 \text{ моль/л} \cdot 18,30 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 207,2 \text{ г/моль} / 3 = 0,1299 \text{ г},$$

а масова частка:

$$x(\text{Pb}) = 0,1229 \text{ г} \cdot 100 \% / 6,4114 \text{ г} = 2,03 \ \%.$$

Приклад 8.5.

Наважку сталі масою 3,0350 г розчинено в кислоті. Сірку відновлено до сірководню, який виділено та поглинено розчином оцтовокислого кадмію $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. До розчину з осадом CdS додано 10,00 мл розчину з молярною концентрацією I_2 0,1760 моль/л. На титрування надлишку йоду витрачено 5,65 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5070 моль/л. Чому дорівнює масова частка сірки в сталі?

Розв'язок.

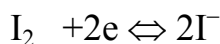
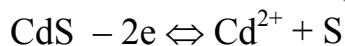
Сірка, що міститься в сталі, перетворюється в H_2S , при поглинанні якого розчином $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ утворюється осад CdS . Тому:

$$n(\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{CdS}).$$

Хай маса сірки в сталі дорівнює m г. $M(\text{S}) = 32,066$ г/моль, тоді кількість речовини сірки дорівнює:

$$n(\text{S}) = m / 32,066 \text{ моль.}$$

CdS взаємодіє з I_2 за рівнянням:



Як витікає з рівняння реакції,

$$n(\text{CdS}) = n(\text{I}_2).$$

Надлишок йоду взаємодіє з тіосульфатом натрію у відповідності з рівнянням:



В точці стехіометричності виконується рівність:

$$\begin{aligned} n_{\text{надл.}}(\text{I}_2) &= n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V / 2 = \\ &= 0,5070 \text{ моль/л} \cdot 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ л} / 2 = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Усього додано йоду:

$$n(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \cdot V = 0,1760 \text{ моль/л} \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Тоді на реакцію з CdS витрачено:

$$n(\text{I}_2) = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль} - 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Такими ж будуть кількості речовини CdS , H_2S та S :

$$n(\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{CdS}) = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

$$\text{Тоді } m / 32,066 = 3,3 \cdot 10^{-4}.$$

Звідси

$$m(\text{S}) = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 32,066 \text{ г/моль} = 0,0106 \text{ г,}$$

а масова частка сірки дорівнює:

$$x(S) = 0,0106 \text{ г} \cdot 100 \% / 3,0350 \text{ г} = 0,35 \%$$

Задачі для самостійної роботи

8.1. Для стандартизації розчину з молярною концентрацією KMnO_4 близько 0,02 моль/л використовують наважки кристалогідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Об'єм розчину, який буде витрачено на титрування, не повинен перебільшувати 20,0 мл. Визначити масу наважки щавлевої кислоти.

(0,1261 г).

8.2. Взято наважку оксалату натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ масою 0,1700 г. Чи можна використати цю наважку для стандартизації розчину з молярною концентрацією KMnO_4 близько 0,02 моль/л, якщо місткість бюретки для титрування 25,0 мл?

(Не можна).

8.3. Наважку солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ масою 0,6779 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 15,45 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0223 моль/л. Чому дорівнює масова частка заліза в солі Мора?

(14,23 %).

8.4. Розрахувати масу наважки залізної руди з масовою часткою заліза близько 40 %, яку необхідно взяти для аналізу, якщо молярна концентрація KMnO_4 в розчині дорівнює 0,0225 моль/л, а об'єм титранту не повинен перебільшувати 20 мл.

(Не більше 0,315 г).

8.5. Наважку масою 1,5152 г руди, що містить Fe_2O_3 , розчинено, а залізо відновлено до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачено 22,45 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0305 моль/л. Чому дорівнює масова частка Fe_2O_3 у руді?

(18,04 %).

8.6. Наважку технічного нітриту натрію масою 0,1521 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 15,0 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0470 моль/л. Чому дорівнює масова частка NaNO_2 в технічному продукті?

(80 %).

8.7. Наважку пергідролію масою 0,1228 г розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 14,50 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0299 моль/л. Чому дорівнює масова частка H_2O_2 в пергідролі?

(30 %).

8.8. Наважку масою 0,1155 г проби, що містить тільки залізо та оксид заліза (III), розчинено в кислоті, а залізо відновлено до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачено 17,50 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0220 моль/л. Чому дорівнюють масові частки заліза та оксида заліза в пробі?

(77,8 % Fe; 22,2 % Fe_2O_3).

8.9. Наважку масою 0,5082 г проби, що містить оксиди заліза Fe_2O_3 та Fe_3O_4 , розчинено в кислоті, а залізо відновлено до Fe^{2+} . На титрування одержаного розчину витрачено 20,65 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0620 моль/л. Чому дорівнюють масові частки оксидів в пробі?

(77,68 % Fe_2O_3 ; 22,32 % Fe_3O_4).

8.10. Наважку вапняку масою 0,1862 г розчинено в кислоті, кальцій осаджено в вигляді оксалату кальцію CaC_2O_4 . Промитий осад розчинено в розведеній сірчаній кислоті. На титрування одержаного розчину витрачено 22,15 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0233 моль/л. Чому дорівнює масова частка карбонату кальцію в вапняку?

(69,23 %).

8.11. Зразок технічної солі алюмінію масою 0,1360 г розчинено, оброблено надлишком розчину оксалату амонію, а потім додано розчин аміаку до слабо лужної реакції середовища. Осад оксалату алюмінію відфільтровано, промито і розчинено в розведеній кислоті. На титрування одержаного розчину витрачено 16,0 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0242 моль/л. Чому дорівнює масова частка алюмінію в зразку технічної солі?

(12,81 %).

8.12. На титрування наважки кристалогідрату оксалату кальцію масою 0,2044 г витрачено 20,41 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0274 моль/л. Скільки молекул кристалізаційної води приходить на одну молекулу оксалату кальцію?

(Одна).

8.13. В присутності фторид-іонів іони марганцю Mn^{2+} можна титрувати розчином перманганату калію KMnO_4 . При цьому і Mn^{2+} , і MnO_4^- перетво-

рюються в комплекс MnF_4^- , де марганець проявляє ступінь окислення +3. Наважку масою 0,2725 г руди, що містить Mn_3O_4 , розчинено, а марганець відновлено до Mn^{2+} . На титрування одержаного розчину в присутності фторид-іонів витрачено 15,50 мл розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0234 моль/л. Чому дорівнює масова частка Mn_3O_4 в руді?

(40,61%).

8.14. Наважку масою 0,3355 г сталі, що містить марганець, розчинено, а марганець окислено до MnO_4^- . На титрування одержаного розчину витрачено 15,0 мл розчину з молярною концентрацією $NaNO_2$ 0,0102 моль/л. Чому дорівнює масова частка марганцю в сталі?

(1 %).

8.15. Наважку масою 0,2820 г проби, що містить сульфати заліза (II) та заліза (III), розчинено у воді. На титрування одержаного розчину витрачено 12,50 мл розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0100 моль/л. Таку ж наважку солі після її розчинення оброблено цинком в присутності H_2SO_4 . На титрування цього розчину витрачено 21,22 мл того ж розчину $KMnO_4$. Чому дорівнюють масові частки солей в пробі?

(33,65 % $FeSO_4$; 66,35 % $Fe_2(SO_4)_3$).

8.16. Наважку масою 1,5 г руди з масовою часткою заліза 70 % розчинено в кислоті, а залізо відновлено до Fe^{2+} . До якого об'єму треба довести розчин, щоб на титрування 25 мл його витрачалось 15,40 мл розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0243 моль/л?

(250 мл).

8.17. Наважку магнетиту масою 1,00 г розчинено в кислоті, залізо відновлено до Fe^{2+} . Одержаний розчин перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл і доведено до мітки дистильованою водою. На титрування 25,00 мл такого розчину витрачено 15,45 мл розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0157 моль/л. Чому дорівнює масова частка заліза в магнетиті?

(67,92 %).

8.18. Наважку масою 1,000 г мінералу з масовою часткою заліза 50 % розчинено в кислоті, а залізо відновлено до Fe^{2+} . Одержаний розчин перенесено в мірну колбу місткістю 200 мл і доведено до мітки дистильованою водою. Який об'єм розчину з молярною концентрацією $KMnO_4$ 0,0209 моль/л буде витрачено на титрування 50 мл такого розчину?

(21,36 мл).

8.19. Наважку масою 0,9938 г технічного оксалату амонію з масовою часткою $(NH_4)_2C_2O_4$ 98,87 % розчинено у воді і об'єм розчину доведено до

250 мл. Який об'єм цього розчину треба взяти, щоб на його титрування витрачалося 22,35 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0142 моль/л?

(25 мл).

8.20. Масова частка Na_2SO_3 в технічному продукті дорівнює 45,54 %. Розрахувати масу наважки технічного продукту, яку необхідно розчинити в мірній колбі місткістю 250 мл, щоб на титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачалося близько 20,00 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0243 моль/л.

(3,36 г).

8.21. Наважку сталі масою 0,4052 г розчинено без доступу повітря в хлороводневій кислоті. Розчин доведено до об'єму 100 мл. На титрування 10,00 мл одержаного розчину витрачено 7,00 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0201 моль/л. Чому дорівнює масова частка заліза в сталі?

(97,23 %).

8.22. Наважку пергідролу масою 2,50 г розчинено в мірній колбі місткістю 500,0 мл. На титрування 50,00 мл одержаного розчину витрачено 37,45 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0225 моль/л. Чому дорівнює масова частка H_2O_2 в пергідролі?

(28,65 %).

8.23. Наважку технічного нітриту натрію масою 0,5228 г розчинено і об'єм розчину доведено до 200 мл. На титрування 20,00 мл одержаного розчину витрачено 14,25 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0196 моль/л. Чому дорівнює масова частка NaNO_2 в технічному продукті?

(92,16 %).

8.24. Наважку кристалогідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,7510 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25,00 мл одержаного розчину витрачено 20,65 мл розчину KMnO_4 . Чому дорівнює молярна концентрація KMnO_4 в розчині?

(0,0115 моль/л).

8.25. Наважку сталі масою 1,3422 г розчинено в кислоті. Марганець, що містився в сталі, окислено до MnO_4^- . Розчин переведено в мірну колбу місткістю 100 мл і доведено до мітки дистильованою водою. На титрування 10,0 мл одержаного розчину витрачено 12,20 мл розчину з молярною концентрацією NaNO_2 0,005 моль/л. Чому дорівнює масова частка марганцю в сталі?

(1%).

8.26. Наважку оксалату натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ масою 3,2520 г розчинено в мірній колбі місткістю 500 мл. Який об'єм розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0215 моль/л буде витрачено на титрування 50,0 мл одержаного розчину?

(45,15 мл).

8.27. В мірній колбі якої місткості треба розчинити наважку кристалогідрату щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ масою 0,7564 г, щоб на титрування 20,0 мл одержаного розчину витрачалось 18,50 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0130 моль/л?

(200 мл).

8.28. Наважку сплаву розчинено в кислоті, залізо відновлено до Fe^{2+} , об'єм розчину доведено до 250 мл. На титрування 25,0 мл одержаного розчину повинно витрачатись не більше 20,0 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,02 моль/л. Яку наважку сплаву слід взяти для аналізу, якщо масова частка заліза в ньому дорівнює близько 20 % ?

(7,84 г).

8.29. Наважку масою 0,5 г сталі, що містить кобальт, переведено в розчин, а кобальт осаджено в вигляді осаду $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, осад відфільтровано та промито. До осаду додано 40,0 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0165 моль/л. На титрування надлишку KMnO_4 витрачено 21,25 мл розчину з молярною концентрацією NaNO_2 0,0525 моль/л. Чому дорівнює масова частка кобальту в сталі?

(1,12 %).

8.30. Наважку масою 0,3145 г солі, що містить персульфат калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, розчинено у воді. До одержаного розчину додано 50,0 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,1065 моль/л. На титрування надлишку сульфату заліза(II) витрачено 32,65 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0224 моль/л. Чому дорівнює масова частка персульфату калію в солі?

(71,98 %).

8.31. Наважку масою 0,2022 г суміші, що містить хлорат калію KClO_3 та хлорид калію KCl , розчинено у воді. До одержаного розчину додано 25,0 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,1070 моль/л. На титрування надлишку Fe^{2+} витрачено 15,15 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0199 моль/л. Чому дорівнюють масові частки солей у суміші?

(11,87 % KClO_3 , 88,13 % KCl).

8.32. Наважку масою 1,5 г суміші, що містить оксиди хрому(III) та марганцю(II), сплавлено з пероксидом натрію Na_2O_2 . Надлишок Na_2O_2 вилучено, а розчин підкислено. При цьому відповідно реакції



випадає осад MnO_2 , а в розчині залишаються іони MnO_4^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Осад відфільтровано, а розчин нагріто з 50 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,1002 моль/л. На титрування надлишку FeSO_4 витрачено 18,40 мл розчину з молярною концентрацією KMnO_4 0,0020 моль/л. До осаду MnO_2 додано 10 мл розчину з молярною концентрацією $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,0505 моль/л та нагріто. На титрування надлишку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ витрачено 8,24 мл того ж розчину KMnO_4 . Чому дорівнюють масові частки оксидів у суміші?

(0,38 % Cr_2O_3 , 6,63 % MnO).

8.33. Для стандартизації розчину тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ наважку дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,1510 г розчинено у воді, розчин підкислено і додано надлишок йодиду калію KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 31,00 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Чому дорівнює молярна концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в розчині?

(0,0968 моль/л).

8.34. Для стандартизації розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ використовують наважки бромату калію KBrO_3 , які розчиняють у воді та підкислюють. До одержаного розчину додають надлишок KI . На титрування йоду, що виділяється, повинно витрачатись не більше 40,0 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ близько 0,1 моль/л. Розрахувати масу наважки KBrO_3 .

(0,10 г).

8.35. До кислого розчину об'ємом 20,0 мл з молярною концентрацією KMnO_4 0,0205 моль/л додано надлишок KI . Який об'єм розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0557 моль/л буде витрачено на титрування йоду, що виділився?

(36,80 мл).

8.36. Наважку дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ масою 0,5655 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. Який об'єм одержаного розчину слід взяти, щоб після додавання до нього надлишку KI на титрування йоду, що виділяється, витрачалось 11,68 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0989 моль/л?

(25,0 мл).

8.37. Наважку бронзи масою 0,1470 г розчинено в кислоті. До одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 22,55 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0886 моль/л. Чому дорівнює масова частка міді в бронзі?

(86,98 %).

8.38. Наважку масою 2,0130 г бронзи з масовою часткою міді 86 % розчинено в кислоті. До якого об'єму треба довести розчин, щоб після додавання до 25,0 мл такого розчину надлишку KI на титрування йоду, що виділився, витрачалось би 20,0 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1352 моль/л.

(250 мл).

8.39. Наважку масою 1,9863 г сплаву, що містить мідь, розчинено в кислоті, а об'єм розчину доведено до 200 мл. До 20,0 мл одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 12,60 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1478 моль/л. Чому дорівнює масова частка міді в сплаві?

(60 %).

8.40. Наважку хлорного вапна масою 0,1211 г розчинено у воді та підкислено. До одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 20,50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0512 моль/л. Чому дорівнює масова частка активного хлору в хлорному вапні?

(30,77 %).

8.41. Наважку хлорного вапна масою 1,1531 г розчинено в мірній колбі місткістю 500 мл. До 50,0 мл одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 10,56 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0769 моль/л. Чому дорівнює масова частка активного хлору в хлорному вапні ?

(25 %).

8.42. Наважку піриту масою 2 г розчинено в кислоті, залізо окислено до Fe^{3+} , а одержаний розчин перенесено в мірну колбу місткістю 250 мл та доведено дистильованою водою до мітки. До 25,0 мл одержаного розчину додано надлишок KI. На титрування йоду, що виділився, витрачено 15,25 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0939 моль/л. Чому дорівнює масова частка заліза в піриті?

(40 %).

8.43. Із розчину об'ємом 25,00 мл свинець осаджено в вигляді хромату свинцю $PbCrO_4$. Осад одфільтровано та промито, а потім розчинено в кислоті. До одержаного розчину додано надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 15,92 мл розчину з молярною концентрацією $Na_2S_2O_3$ 0,0989 моль/л. Чому дорівнює молярна концентрація свинцю в розчині?

(0,0210 моль/л).

8.44. Наважку масою 4,00 г сплаву, що містить свинець, розчинено в кислоті і об'єм розчину доведено до 250 мл. До 25,0 мл одержаного розчину додано хромат калію K_2CrO_4 . Осад хромату свинця $PbCrO_4$ одфільтровано, промито та розчинено в кислоті. До одержаного розчину додано надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 16,85 мл розчину з молярною концентрацією $Na_2S_2O_3$ 0,0718 моль/л. Чому дорівнює масова частка свинцю в сплаві ?

(20,5 %).

8.45. Розчин об'ємом 25 мл з масовою часткою H_2O_2 3 % ($\rho = 1$ г/мл) внесено в мірну колбу місткістю 250 мл та доведено до мітки дистильованою водою. Який об'єм такого розчину необхідно взяти, щоб на титрування йоду, що виділяється після підкислення розчину та додавання надлишку KI , витрачалось 34,60 мл розчину з молярною концентрацією $Na_2S_2O_3$ 0,1275 моль/л?

(25,0 мл).

8.46. Наважка чавуну масою 2,5910 г розчинена в хлороводневій кислоті. Сульфід виділено і поглинено розчином оцтовокислого кадмію. До розчину з осадом CdS додано 25,0 мл розчину з молярною концентрацією I_2 0,1268 моль/л. На титрування надлишку йоду витрачено 9,75 мл розчину з молярною концентрацією $Na_2S_2O_3$ 0,0794 моль/л. Чому дорівнює масова частка сірки в чавуні?

(2,96 %) .

8.47. Наважка сталі масою 10 г розчинена в кислоті, сірка відновлена до S^{2-} -іона. Сірководень виділено та поглинено розчином оцтовокислого кадмію. До розчину з осадом CdS додано 20 мл розчину з молярною концентрацією I_2 0,0962 моль/л. На титрування надлишку йоду витрачено 8,50 мл розчину з молярною концентрацією $Na_2S_2O_3$ 0,0982 моль/л. Чому дорівнює масова частка сірки в сталі?

(0,48 %).

8.48. До наважки масою 0,5052 г проби, що містить фенол, додано 25 мл розчину з молярними концентраціями KBrO_3 0,04 моль/л і KBr 0,2 моль/л. Відомо, що фенол взаємодіє з бромом в співвідношенні 1:3. Через 15 хв. до розчину додано надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 12,50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0998 моль/л. Чому дорівнює масова частка фенолу в пробі?

(0,025 %).

8.49. Для визначення масової частки основної речовини в технічному аніліні наважку його масою 0,1982 г перенесено в конічну колбу з притертою пробкою, підкислено та додано 50,0 мл розчину з молярними концентраціями KBrO_3 0,0411 моль/л і KBr 0,2054 моль/л. Розчин видержано 15 хв. для завершення реакції між бромом та аніліном. Відомо, що вони взаємодіють у співвідношенні 3:1. Потім до розчину додано надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 20,50 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1023 моль/л. Чому дорівнює масова частка аніліну в технічному продукті?

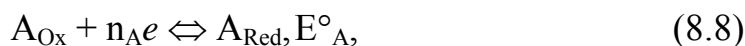
(80 %).

8.50. Аналізують ступінь чистоти нітрофенолу. Для цього його наважку масою 0,8510 г розчинено в мірній колбі місткістю 250 мл. До 25,0 мл одержаного розчину в конічній колбі з притертою пробкою додано 50,0 мл розчину з молярними концентраціями KBrO_3 0,0197 моль/л і KBr 0,0987 моль/л. Відомо, що нітрофенол взаємодіє з бромом в співвідношенні 1:2. Через 15 хв. до розчину внесено надлишок KI . На титрування йоду, що виділився, витрачено 36,10 мл розчину з молярною концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1018 моль/л. Чому дорівнює масова частка домішок в нітрофенолі?

(2 %).

8.2. Теоретичне дослідження характеристик окислювально-відновного титрування

Хід окислювально-відновного титрування характеризують змінюванням потенціалу системи при додаванні титранту, і крива титрування — залежність потенціалу системи від об'єму доданого титранту. В процесі титрування розчин містить редокс-пари титранту (Т) та компоненту, що визначається (А):



Після додавання титранту встановлюється рівновага, і значення потенціалу системи задовольняє двом рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ}_A - \frac{2,303 RT}{n_A F} \lg \frac{[A_{Red}]}{[A_{Ox}]}, \quad (8.10)$$

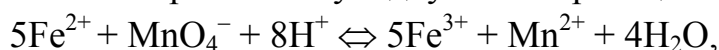
$$E = E^{\circ}_T - \frac{2,303 RT}{n_T F} \lg \frac{[T_{Red}]}{[T_{Ox}]}. \quad (8.11)$$

Редокс-пара, компоненти якої мають вищі концентрації, виступає як буфер у відношенні до потенціалу системи; саме вона задає значення потенціалу системи, аналогічно тому, як рН розчинів задають компоненти рН-буферних систем. Рівняння Нернста для таких “буферних” пар застосовують для обчислень потенціалу системи в різні моменти титрування.

До ТС в надлишку знаходиться компонент, який титрують, тож його редокс-пара є “буферною”, і обчислення ведуть за рівнянням (8.10). Після ТС в розчині утворюється надлишок титранту, “буферною” стає редокс-пара титранту, і для обчислень зручно використовувати рівняння (8.11). Для обчислень в ТС складають лінійну комбінацію рівнянь Нернста, домножаючи кожне на відповідне число електронів:

$$(n_A + n_T) E_{TC} = n_A E^{\circ}_A + n_T E^{\circ}_T - \frac{2,303 RT}{F} \lg \frac{[A_{Red}][T_{Red}]}{[A_{Ox}][T_{Ox}]}. \quad (8.12)$$

Вираз під знаком логарифму можна спростити, бо в ТС рівноважні концентрації реагентів (як і кількості речовини А і Т) пов'язані між собою стехіометричними відношеннями. Наприклад, при титруванні розчину заліза(II) розчином перманганату відбувається реакція:



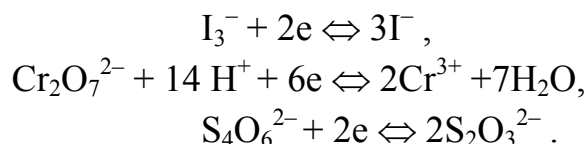
і в ТС виконуються рівності:

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]; \quad [Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]. \quad (8.13)$$

Спростивши у відповідності з стехіометричними відношеннями вираз під знаком логарифма, рівняння (8.12) розв'язують відносно E_{TC} , знаходячи його значення в ТС.

В напівреакціях для титранту (8.9) та компоненту, що визначається (8.8), окислена і відновлена форми мають однакові стехіометричні коефіцієнти. Тоді потенціал системи не залежить від розведення розчину, бо, згідно рівнянню Нернста, він визначається **відношенням** концентрацій.

Виняток складають напівреакції за участю йоду, дихромату, тіосульфату, в яких окислена і відновлена форми мають різні стехіометричні коефіцієнти:



Тоді рівноважні концентрації компонентів редокс-пари входять до рівняння Нернста у різних степенях, наприклад:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{2F} \lg \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]} ,$$

і потенціал системи, зумовлений цією редокс-парою, залежить від розведення розчину.

Слід відзначити, що в титруванні використовують окислювально-відновні реакції з високими константами ЗДМ —набагато вищими, ніж константи ЗДМ для реакцій кислотно-основного титрування чи комплексонометрії. При високих значеннях констант ЗДМ рівноважний склад поблизу ТС стрімко змінюється, буферна ємність падає набагато стрімкіше, ніж в кислотно-основному титруванні чи комплексонометрії. Завдяки цьому в окислювально-відновному титруванні похибки індикації в цілому нижчі, а вибір індикатору менш обмежений.

Редокс-індикатори, які застосовують для знаходження КТТ,—це речовини, у яких окислена (Ind_{Ox}) і відновлена (Ind_{Red}) форми мають різне забарвлення. Зміна потенціалу розчину викликає зміщення індикаторної рівноваги:



і розчин набуває забарвлення переважаючої форми індикатора (окисленої, якщо $E \gg E^\circ_{Ind}$, відновленої, якщо $E \ll E^\circ_{Ind}$). Інтервал потенціалів переходу забарвлення складає:

$$E = E^\circ_{Ind} \pm \frac{2,3 RT}{n_{Ind} F} . \quad (8.15)$$

Прикладом редокс-індикаторів є дифеніламін і його похідні. Це органічні сполуки, у яких індикаторна реакція супроводжується структурною перебудовою за участю двох електронів та двох іонів H^+ . Потенціал переходу забарвлення залежить від рН, $E^{\circ}_{Ind} = 0,76$ В.

Інший тип редокс-індикаторів — комплекс органічного ліганду з іоном металу, який може змінювати ступінь окислення. Прикладом цього типу індикаторів є ферроїн — комплекс 1,10 - фенантроліну з залізом. Зміна ступеня окислення заліза від Fe(II) до Fe(III) супроводжується зміною червоного забарвлення на блідо-голубе. Потенціал переходу забарвлення не залежить від рН, $E^{\circ}_{Ind} = 1,11$ В.

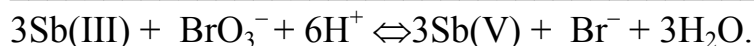
Приклади розв'язування задач

Приклад 8.6.

20 мл розчину з молярною концентрацією Sb(III) 0,03 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $KBrO_3$ 0,02 моль/л в присутності сірчаної кислоти з молярною концентрацією 1 моль/л. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 5 і 15 мл титранту?

Розв'язок.

При титруванні відбуваються реакції:



В ТС виконується відношення:

$$n(Sb(III)) / 3 = n(BrO_3^-).$$

Звідси об'єм титранту, доданий в ТС, дорівнює:

$$20 \cdot 0,03 / 3 = V \cdot 0,02;$$

$$V = 20 \cdot 0,03 / 3 \cdot 0,02 = 10 \text{ (мл)}.$$

Об'єм 5 мл титранту відповідає титруванню до ТС, потенціал системи доцільно обчислювати за рівнянням Нернста для пари Sb(III) - Sb(V):

$$E = E^{\circ}_1 - \frac{2,303RT}{2F} \lg \frac{c^*(Sb(III))}{c^*(Sb(V))}.$$

Загальні концентрації Sb(III) та BrO_3^- з урахуванням розведення дорівнюють:

$$c(Sb(III)) = 0,03 \cdot 20 / (20 + 5) = 0,024 \text{ (моль/л)},$$

$$c(\text{BrO}_3^-) = 0,025 / (20 + 5) = 0,004 \text{ (моль/л)}.$$

Вважаючи, що BrO_3^- витрачається повністю, обчислимо граничні концентрації компонентів пари $\text{Sb(III)} - \text{Sb(V)}$:

$$c^*(\text{Sb(V)}) = 3 \cdot c(\text{BrO}_3^-) = 0,012 \text{ моль/л},$$

$$c^*(\text{Sb(III)}) = c(\text{Sb(III)}) - c^*(\text{Sb(V)}) = 0,024 - 0,012 = 0,012 \text{ (моль/л)}.$$

Тоді потенціал дорівнює:

$$E = 0,818 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,012}{0,012} = 0,818 \text{ (В)}.$$

Об'єм титранту 15 мл відповідає титруванню після ТС, отже, потенціал системи доцільно обчислювати за рівнянням Нернста для пари $\text{BrO}_3^- - \text{Br}^-$:

$$E = E^\circ_2 - \frac{2,303RT}{6F} \lg \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}.$$

В розчині сірчаної кислоти з молярною концентрацією 1 моль/л $[\text{H}^+] = 1$ моль/л (дисоціація за другим ступенем пригнічена).

Загальні концентрації Sb(III) та BrO_3^- з урахуванням розведення дорівнюють:

$$c(\text{Sb(III)}) = 0,03 \cdot 20 / (20 + 15) = 0,017 \text{ (моль/л)},$$

$$c(\text{BrO}_3^-) = 0,025 / (20 + 15) = 0,008 \text{ (моль/л)}.$$

Вважаючи, що Sb(III) витрачається повністю, обчислимо граничні концентрації компонентів пари $\text{BrO}_3^- - \text{Br}^-$:

$$[\text{Br}^-] = 1 / 3 \cdot c(\text{Sb(III)}) = 0,0057 \text{ (моль/л)},$$

$$[\text{BrO}_3^-] = c(\text{BrO}_3^-) - [\text{Br}^-] = 0,008 - 0,0057 = 0,0023 \text{ (моль/л)}.$$

Тоді потенціал дорівнює:

$$E = 1,44 - \frac{0,059}{6} \lg \frac{0,0057}{0,0023} = 1,436 \text{ (В)}.$$

Для обчислення потенціалу в ТС додамо рівняння Нернста, домноживши перше з них на 2, а друге на 6:

$$8E = 2 E^\circ_1 + 6 E^\circ_2 - 0,059 \lg \frac{[\text{Br}^-] \cdot c^*(\text{Sb(III)})}{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6 \cdot c^*(\text{Sb(V)})}.$$

В ТС рівноважні концентрації пов'язані стехіометричними відношеннями:

$$c^*(\text{Sb(III)}) = 3 [\text{BrO}_3^-];$$

$$c^*(\text{Sb(V)}) = 3 [\text{Br}^-];$$

підставивши ці вирази до останнього рівняння Нернста одержуємо:

$$8E = 2 E^\circ_1 + 6 E^\circ_2 - 0,059 \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^6}.$$

Оскільки $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, потенціал системи в ТС дорівнює:

$$E = 1/8(2 E^\circ_1 + 6 E^\circ_2) = 1,28 \text{ (В)}.$$

Задачі для самостійної роботи

8.51. 50 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,01 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією KMnO_4 0,01 моль/л при рН 1. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 5, 10 і 15 мл титранту?

(0,708 В; 1,308 В; 1,41 В).

8.52. 20 мл розчину з молярною концентрацією NaNO_2 0,02 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією KMnO_4 0,004 моль/л при рН 1. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 30, 40 і 50 мл титранту?

(0,90 В; 1,34 В; 1,41 В).

8.53. 20 мл розчину з молярною концентрацією $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,025 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією KMnO_4 0,01 моль/л при рН 1. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 15; 20 і 25 мл титранту?

(-0,58 В; 0,86 В; 1,41 В).

8.54. 25 мл розчину з молярною концентрацією Na_2HAsO_3 0,05 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією KMnO_4 0,02 моль/л при рН 1. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 20; 25 і 30 мл титранту?

(0,576 В; 1,171 В; 1,41 В).

8.55. 25 мл розчину з молярною концентрацією U(IV) 0,02 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією KMnO_4 0,02 моль/л при рН 0. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 5; 10 і 15 мл титранту?

(0,33 В; 1,17 В; 1,51 В).

8.56. 30 мл розчину з молярною концентрацією FeSO_4 0,001 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,001 моль/л при рН 1. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 3, 5 і 8 мл титранту?

(0,779 В; 1,161 В; 1,22 В).

8.57. 20 мл розчину з молярною концентрацією Na_2SO_3 0,03 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 моль/л при рН 0. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 15 і 25 мл титранту?

(1,06 В; 0,16 В; 1,34 В).

8.58. 25 мл розчину з молярною концентрацією $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 0,02 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією Ce(IV) 0,04 моль/л в середовищі сірчаної кислоти. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 5 і 15 мл титранту?

(1,254 В; 0,756 В; 1,70 В).

8.59. 10 мл розчину з молярною концентрацією $U(IV)$ 0,01 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $Ce(IV)$ 0,02 моль/л в середовищі сірчаної кислоти. Чому дорівнює потенціал системи після додавання 5; 10 і 15 мл титранту?

(0,09 В; 0,64 В; 1,72 В).

8.60. 15 мл розчину з молярною концентрацією $K_4Fe(CN)_6$ 0,005 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $Ce(IV)$ 0,01 моль/л в середовищі сірчаної кислоти. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 5 і 10 мл титранту?

(1,052 В; 0,382 В; 1,71 В).

8.61. 5 мл розчину з молярною концентрацією H_2SeO_3 0,03 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $Ce(IV)$ 0,01 моль/л в середовищі сірчаної кислоти з молярною концентрацією 1 моль/л. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 10 і 40 мл титранту?

(1,59 В; 1,14 В; 1,71 В).

8.62. 25 мл розчину з молярною концентрацією Na_2HAsO_3 0,01 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $Ce(IV)$ 0,05 моль/л в середовищі сірчаної кислоти. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 3 і 12 мл титранту?

(0,953 В; 0,548 В; 1,69 В).

8.63. 10 мл розчину з молярною концентрацією $SnCl_2$ 0,05 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією I_2 0,025 моль/л в середовищі сірчаної кислоти. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 15 і 25 мл титранту?

(0,36 В; 0,558 В; 0,17 В).

8.64. 20 мл розчину з молярною концентрацією $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 0,06 моль/л титрують розчином з молярною концентрацією $KBrO_3$ 0,01 моль/л в середовищі сірчаної кислоти з молярною концентрацією 1 моль/л. Чому дорівнює потенціал системи в ТС та після додавання 5 і 10 мл титранту?

(1,34 В; 0,797 В; 1,43 В).

Навчальне видання

Логінова Л.П., Клещевнікова В.М.,
Решетняк О.О., Харченко О.В.

Збірник задач з аналітичної хімії.
Частина 1:
навчальний посібник

Відповідальний за випуск Клещевнікова В.М.
Технічний редактор

Верстка виконана на видавничій системі
IBM “Epson”
В.М.Карповою

Підписано до друку
Др. арк.

Тираж 400 прим.
Безкоштовно.

Формат паперу
Обл.-вид. арк.

Для внутрішньовідомчого продажу. Ціна договірна.
Зам.

Друкарня ХВУ

310043, м. Харків, пл. Свободи, 6