

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
ТА СПОСОБИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як
навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів

За загальною редакцією доктора хімічних наук,
професора О. А. Бугаєвського

Харків
2003

2 Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії

УДК543(075.8)

ББК24.4я73-4

Т-34-о.т.

Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії: Навчальний посібник. / О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, Л. П. Логінова, О. О. Решетняк, О. І. Юрченко; Заг. ред. О. А. Бугаєвський. – Х.: ХНУ, 2003. – 320 с.

ISBN 966-623-203-0

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 14/18.2-2004 від 30.10.2002 року)*

Подано систему наближених методів теоретичного дослідження рівноважних систем, пов'язаних із різними кроками алгоритмів методик хімічного аналізу. Вона об'єднує найцікавіші досягнення світової практики із оригінальними розробками авторів (переважно О. А. Бугаєвського, якому належить також загальний план та теоретичні розділи посібника). Приклади пояснено із прагненням до розуміння проблеми, а не механічного відтворення певних прийомів. Вправи, складені за участю решти авторів – А. В. Дрозда, Л. П. Логінової, О. О. Решетняк, О. І. Юрченка – відповідають різним ступеням труднощів і розраховані на студентів з різною підготовкою.

Для студентів хімічного та біологічного факультетів університету.

Рецензенти: професор, заслужений діяч науки і техніки України, доктор хім. наук (Ін-т монокристалів НАН України) А. Б. Бланк;
доцент, канд. хім. наук (хімічний факультет ХНУ імені В. Н. Каразіна) Ю. М. Хоршевський.

ISBN 966-623-203-0

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2003

© О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд,
Л. П. Логінова, О. О. Решетняк,
О. І. Юрченко, 2003

© І. М. Дончик, макет обкладинки, 2003

Зміст	стор.
ВСТУПНЕ СЛОВО	8
ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	10
1. ВЕЛИЧИНИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ СКЛАД	11
1.1. Хімічний склад	11
Маса і кількість речовини	11
Масова частка, масове відношення й молярна частка	12
Концентрації	13
1.2. Стехіометричні розрахунки за рівнянням реакції	14
Змінна де-Донде	14
Схема Комаря	15
Реагенти в недоліку, у надлишку та	16
в стехіометричному відношенні	16
1.3. Вправи	17
2. ЗАКОН ДІЇ МАС. АЛГЕБРА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	21
2.1. Загальні співвідношення	21
Хімічна рівновага	21
Позначення констант у міжнародній довідковій літературі	22
Константи ЗДМ при температурі, що відрізняється від стандартної	22
2.2. Активності та рівноважні концентрації	23
Концентраційні константи	24
2.3. Лінійні комбінації реакцій	27
Лінійно незалежні реакції	28
Зворотна реакція	28
Співвідношення між загальними та ступінчастими константами стійкості	29
Реакції утворення гідросокомплексів	30
Сполучення реакцій – гетерогенних та утворення комплексів	31
Окисно-відновні реакції	32
2.4. У який бік зміщено рівновагу реакції?	33
Великі та малі константи ЗДМ	33
Стехіометрія реакції та рівень концентрацій реагентів. Оцінки за схемою Комаря	35
2.5. Як записувати рівняння реакцій у лабораторних журналах?	37
2.6. Вправи	41
3. КОНЦЕНТРАЦІЙНО-ЛОГАРИФМІЧНІ ДІАГРАМИ (КЛД)	48
3.1. КЛД для гетерогенних систем	48
Алгоритм побудови КЛД	53

3.2. Графіки логарифмів розчинності	54
Розчинність	54
Умови відокремлення компонентів	55
3.3. Вправи із гетерогенних систем	55
3.4. Умови переважання в гомогенних системах	57
Нейтральне середовище	58
Колір індикаторів	59
3.5. Ускладнення у визначенні областей переважання	59
Нормальна й аномальна послідовність ступінчатих констант	59
Окисно-відновні рівноваги	60
Алгоритм побудови областей переважання	60
3.6. КЛД для систем із одноядерними комплексами	60
Алгоритм побудови КЛД для систем із одноядерними продуктами	61
Сполучення діаграм для гомогенних та гетерогенних систем	65
3.7. Зміна ядерності реагентів	65
Спряження на графіках	68
3.8. Вправи із гомогенних систем	68
4. БАЛАНС КОМПОНЕНТІВ	73
4.1. Загальні принципи	73
Окисно-відновні реакції	78
4.2. Підстановка рівнянь ЗДМ у рівняння балансу	78
Рівняння	78
Алгоритм розрахунку рівноваг	79
Різні варіанти вибору компонентів	80
4.3. Одноядерні продукти	81
4.4. Фази постійного складу	82
4.5. Вправи	85
5. РОЗРАХУНКИ ЗА БАЛАНСОМ КОМПОНЕНТІВ	88
5.1. Буферні розчини	88
Приклади	89
5.2. Стехіометричні співвідношення концентрацій	93
Мікрокомпоненти та КЛД	93
Кислотно-основні рівноваги	94
Утворення комплексів	98
Окисно-відновні рівноваги	100
5.3. Ієрархія макро- та мікрокомпонентів	101
5.4. Гетерогенні системи	104
5.5. Кількісний вимір буферних властивостей	115
Буферна ємність	115
Коефіцієнти чутливості	116
Буферні властивості та переважаючі компоненти	117

Графічне дослідження буферної ємності	118
Багатоатомні продукти	121
5.6. Вправи	123
6. РОЗРАХУНКИ ЗА БАЛАНСОМ РЕАКЦІЇ	129
6.1. Умови балансу	129
Вплив декількох реакцій	129
Граничний склад	131
6.2. Прості розрахунки	132
Кислотно-основні рівноваги	132
Утворення комплексів	133
Розчинність солі	133
Розчинність газу	135
Окисно-відновні реакції	136
6.3. Методи розрахунків	137
Повторення розрахунку за ЗДМ	137
Уточнення за методом Ньютона	138
Початкове наближення	140
Метод поділу інтервалу	140
Уточнення розв'язку для декількох реакцій	142
6.4. Вправи	144
7. УМОВНІ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ	150
7.1. Класи реагентів	150
Об'єднання доданків у рівняннях матеріального балансу	150
Рівноважна концентрація класу	152
Частка	152
7.2. Умовні константи рівноваг	152
Визначення	152
Незалежність умовної константи від вибору представника класу в реакції	154
7.3. Умовні константи в розрахунках рівноваг	156
Рівновага з мікрокомпонентами	158
7.4. Графіки залежностей часток та їх логарифмів	161
Графіки часток	161
Графіки логарифмів часток	164
Алгоритм побудови графіків логарифмів часток	164
7.5. Графіки логарифмів умовних констант	165
Вплив частки одного реагента	165
Загальний випадок	169
Стационарна область на наближеному графіку	172
7.6. Вправи	174
8. ДЕКІЛЬКА ФАЗ ЗМІННОГО СКЛАДУ	176
8.1. Розподіл речовини між фазами	176
Одна реакція розподілу	176

Повторні екстракції	178
Промивання осадів	178
Хімічні процеси у фазах	179
8.2. Іонний обмін	185
Основні поняття	185
Електронейтральність фаз	186
8.3. Вправи	188
9. УТВОРЕННЯ ПЕВНОЇ РІВНОВАЖНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ, РОЗЧИННОСТІ АБО СТУПЕНЯ ЕКСТРАКЦІЇ	193
9.1. Метод балансу компонентів	193
Алгоритм	193
Системи із одноядерними продуктами	193
Системи із багатоатомними продуктами	195
9.2. Метод балансу реакцій	196
9.3. Концентрація реагенту, що забезпечує задані умови для іншої речовини	198
Доданок розчину	199
9.4. Відокремлення компонентів	201
9.5. Вибір величини умовної константи	204
9.6. Вправи	208
10. ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТІВ. ГРАВИМЕТРІЯ	212
10.1. Стехіометричні співвідношення у гравиметрії	212
Наважки	212
Вибір наважок	213
Аліквоти	214
Розчинник та осаджувач	214
10.2. Розрахунок результату аналізу	215
Стехіометричні множники (фактори)	216
10.3. Похибки у гравиметрії	217
Втрати аналіту через розчинність	217
Забруднення осаду	217
10.4. Вправи	219
11. ТИТРИМЕТРІЯ: СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ	230
11.1. Загальні відомості про титриметрію	230
Титриметрія – компенсаційний метод вимірювання	230
Стехіометричні співвідношення	231
11.2. Результат кислотно-основного титрування	232
Еквіваленти в кислотно-основному титруванні	234
Масова концентрація за аналітом («титр» за речовиною, що визначають)	235
11.3. Визначення концентрації розчину титранту за титруванням зразкової речовини	236
11.4. Оцінка наважок та аліквот	238
11.6. Зворотне титрування	242

11.7. Визначення продукту, в який перетворено аналіт	244
11.8. Окисно-відновне титрування	247
11.9. Комплексометричне титрування	250
11.10. Вправи	252
12. ТИТРИМЕТРИЯ: РОЗБІЖНІСТЬ ТОЧОК – СТЕХІОМЕТРИЇ ТА КІНЦЕВОЇ	263
12.1. Загальні уявлення	263
Зміна загальних концентрацій у титруванні	263
Похибка титрування	263
Крива титрування	264
Індикатори	264
Задачі теорії титриметрії	265
12.2. Дослідження титрування безпосередньо за КЛД	268
Титрування слабких електролітів	271
Порівняння розрахункового та графічного дослідження	274
12.3. Різні методи титрування	276
Вибір головної змінної рХ	276
Алгоритм дослідження титрування за КЛД	276
Розрахунок pX_{st}	277
12.4. Класи та умовні константи у титруванні	282
Головна змінна й умовні константи	288
12.5. Вибір умов титрування за графіками залежностей логарифмів умовних констант	291
Вибір умов комплексометричного титрування.	
Діаграми Рейлі – Шміда	295
Діаграма рН – рМ	295
Діаграма рН – рУ	296
Окреме титрування	299
12.6. Вправи	304
ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА	310
ВІДПОВІДІ ДО ВПРАВ	311

Вступне слово

В університетській хімічній освіті аналітична хімія, переважно прикладна наука, відіграє особливу роль. У курсах фундаментальних наук вивчають відносно прості системи, на яких досліджують закони природи, а в аналітичній хімії – реальні багатокомпонентні системи. Вивчення процесу вимірювання та його похибок виховує у студента критичне ставлення до нього. Уживання систем із багатьма компонентами веде до необхідності засвоїти швидкі наближені оцінки у традиційному розділі теоретичних основ аналітичної хімії – математичному описі рівноважних хімічних систем у розчині. Об'єкти теорії аналітичної хімії – ідеальний матеріал для виховання критичного мислення у студентів. Порівняна роль різних реакцій у рівноважній хімічній системі може мінятися так само кардинально, як, наприклад, роль різних природних явищ у механіці, де траєкторії падіння тіл оцінюють за граничними ситуаціями, такими як рівномірно прискорений рух (якщо нехтуємо опором повітря) або рівномірний рух (у в'язкому середовищі, де сили тяжіння урівноважено тертям). Свідомий вибір наближень не слід зводити до наслідування (із застосуванням готових формул) типових прикладів. Виховати відчуття придатності певного наближення важливіше, ніж формально розв'язувати складні типові задачі. Хотілося б, щоб читачі не тільки зрозуміли конкретні прийоми, але були б здатними вибрати оптимальні з них для розв'язку певних проблем й розвивати та змінювати їх в разі потреби. Як зауважив Хосе Ортега-і-Гассет (Ortega-y-Gasset) у примітці до твору «Повстання мас», «з інтелектуальної точки зору людиною-масою буде той, хто, щоб розв'язати якусь проблему, задовольниться найпершою думкою, що прийде йому в голову. А «вибраним» у даному випадку буде той, хто не довіряє тому, що відразу приходить йому в голову, й приймає як достойну лише ту думку, до якої не просто дійти, що потребує розумових зусиль».

Уникаючи нарочитого спрощення систем, що застосовуються для аналізу, ми намагалися вибирати приклади та вправи, що розвивають хімічну ерудицію. На жаль, чимало прикладів спрощення – аж до спотворення – зустрічаємо в навчальній літературі. Треба вміти як оцінювати порядки величин без будь-якої обчислювальної техніки, так і в разі потреби вміти її застосовувати.

У збірці подано у взаємозв'язку методи теоретичного вивчення рівноважних систем. Серед нових підходів у посібнику систематично застосовуються: рівняння

матеріального балансу компонентів, засновані не на стехіометричних індексах у хімічних формулах, а на стехіометричних коефіцієнтах у реакціях; розрахунки як за балансом компонентів, так і за балансом реакцій; перетворення хімічних реакцій, більш наочні, ніж відповідні перетворення алгебраїчних рівнянь; якнайраніше введення наближень, що дозволяє якомога спростити громіздкі алгебраїчні перетворення рівнянь; поняття й оцінки узагальненої (не тільки відносно іонів H^+) буферної ємності та її наближена формула, що враховує вплив однієї реакції; зручні у побудові (навіть в уяві) графіки у подвійних логарифмічних координатах (концентраційно-логарифмічні діаграми, залежності для узагальненої буферної ємності, для часток, умовних констант); порівняння підходів на основі умовних констант із простими наближеннями, що дозволяє вибирати більш зручний серед них і спростити оцінки умовних констант; оцінки похибок титрування та вибір умов титрування на основі логарифмічних діаграм, що є менш трудомісткими й більш наочними, ніж побудова і застосування кривих титрування; приклади та вправи, наближені до практики хімічного аналізу. Ми вважаємо, що задачі мають стосуватися конкретних методик, щоб вчити не тільки формальним розрахункам, а й хімії. Не біда, якщо у задачах будуть дані, що описують методику, але не використовуються в розрахунку. Нехай студент вчиться збагнути зміст задачі й сам вибирає, що потрібно для розрахунку.

Збірка призначена як для самоосвіти, так і для контролю знань студентів. Сподіваємося, що вона буде скоріше живою і корисною, ніж нудною. Закликаємо ініціативних студентів висловлювати зауваження як щодо матеріалу, так і стилю викладу. Варто було б широко запровадити у навчальний процес комп'ютери (при вільному доступі до них студентів) із готовими програмними продуктами.

Висловлюємо глибоку подяку І. М. Баскіру за численні консультації у роботі з комп'ютерами і за підготовку рисунків для цього посібника.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- $[A_j]$ – рівноважна концентрація реагенту A_j
 a_j , або $a(A_j)$ – активність реагенту A_j
 c_j , або $c(A_j)$ – молярна концентрація реагенту A_j
 d – густина
 D – коефіцієнт розподілу
 E – окисний потенціал
 E^0 – стандартний окисний потенціал
 F – постійна Фарадея
 k – множник Нернста
 K – константа рівноваги (докладніше – у розділі 2.1)
 $K'(X)$ – умовна константа рівноваги при заданому $[X]$
 m – число компонентів (у рівняннях балансу компонентів)
 m – маса
 $M(A_j)$ – молярна маса реагенту A_j
 $n(S)$ – кількість речовини
 N_A – постійна Авогадро
 r – число незалежних реакцій (у рівняннях балансу компонентів)
 $r(A|X)$ – частка реагенту A серед одноядерних продуктів її реакції із X , при заданому $[X]$
 R – газова постійна
 R – ступінь відокремлення
 s – число учасників реакції; число реагентів, рівноважну концентрацію яких слід визначити (у рівняннях балансу компонентів)
 T – абсолютна температура
 V – об'єм фази
 $w(A_j)$ – масова частка реагенту A_j
 $x = \xi / V$ – концентраційне число перебігів реакції
 α_j – стехіометричні коефіцієнти в реакції $0 \rightleftharpoons \sum_{j=1}^s \alpha_j A_j$
 β – загальна константа рівноваги (докладніше – у розділі 2.1)
 γ – коефіцієнт активності
 ξ – число перебігів реакції (змінна де-Донде)
 $\rho(A_j)$ – масова концентрація реагенту A_j
 ν – стехіометричний коефіцієнт

1. ВЕЛИЧИНИ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ СКЛАД

Розгляньмо проблеми, відомі ще з курсу хімії середньої школи – кількісний опис хімічного складу та стехіометричних співвідношень, що відповідають хімічним реакціям. Цю частину професійного ремесла слід досконало засвоїти. *Радимо не вживати готових розрахункових формул, здобуваючи навички вільного їх виведення із визначення понять.* Поняття і їх визначення років із 20 тому – протягом активної діяльності вчителів нинішніх студентів – переглянуто й уточнено міжнародними організаціями. Деякі з хіміків не бажали змінювати стереотипи і перевчатись, тому в літературі характерна мішанина визначень і позначень. Ще й у радянських шкільних підручниках з невідомої причини кількість речовини позначили літерою v (ню) замість рекомендованої міжнародними організаціями літери n (де літеру v рекомендовано для позначення стехіометричних коефіцієнтів). Але ми, фахівці, маємо читати іноземну літературу і друкуватись у міжнародних часописах!

1.1. Хімічний склад

Маса й кількість речовини. Визначаючи, скільки певної речовини міститься у зразку, вживають або *масу*, або *кількість речовини*. Остання пов'язана із числом структурних фрагментів речовини (атомів, молекул, еквівалентів, електронів тощо). Основною одиницею кількості речовини є моль – кількість речовини, що містить стільки ж структурних фрагментів, скільки атомів містить 0,012 кг (12 г) ізотопу вуглецю ^{12}C , тобто $N_A = 6,022603267(31) \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (постійна Авогадро, яку визначають експериментально, і останні цифри в дужках не є точно відомими). Термін “*постійна*” відрізняється від терміну “*число*” тим, що “*постійна*” має розмірність.

Кількість речовини позначають літерою n , після якої у дужках наводять формулу речовини (як аргумент у функції), наприклад: $n(\text{O}_2)$ – кількість речовини молекул кисню, $n(\text{S})$ – кількість речовини сульфуру (сірки), $n(\text{SO}_4^{2-})$ – кількість речовини іону сульфату. Незручно було б замість формул у дужках вживати хімічні формули як індекси, бо у формулах і без того є індекси, нижні (стехіометричні) та верхні (заряди іонів), і такі позначення були б часто громіздкими.

Технолог здебільшого прагне знати масу речовини, m . Нам зручніші кількості речовини реагентів, n , пов'язані простими

стехіометричними співвідношеннями. Ці величини взаємно перераховують, вживаючи

$$M = m / n, \quad (1.1)$$

де M – *молярна маса*, відношення маси m до кількості речовини. Обчислюючи результати аналізу, на відміну від середньої школи, користуйтеся точними значеннями молярних мас (а не цілими числами), наприклад:

$$\begin{aligned} M(\text{H}_3\text{PO}_4) &= 3 \cdot M(\text{H}) + M(\text{P}) + 4 \cdot M(\text{O}) = \\ &= 3 \cdot 1,00797 + 30,9738 + 4 \cdot 15,9994 = 97,9953 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Навчіться знаходити готові значення молярних мас у хімічних довідниках.

Правильність формул перевіряємо діями із розмірністю величин. Це надбання для хіміків пов'язане з уживанням моля як основної одиниці міжнародної системи (СІ). Відмовтесь від розрахунків за пропорціями, як у школі: виводячи формули, пропорціями лише заплутаємо записи.

Приклад 1.1. Яка маса фосфатної кислоти відповідає кількості речовини $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,200$ моль? Яка кількість речовини фосфатної кислоти відповідає масі $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,0000$ г?

Розв'язок. Заданій кількості речовини відповідає маса

$$\begin{aligned} m(\text{H}_3\text{PO}_4) &= n(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \\ &= (0,200 \text{ моль}) \cdot (97,9953 \text{ г/моль}) = 19,6 \text{ г}, \end{aligned}$$

а заданій масі – кількість речовини

$$\begin{aligned} n(\text{H}_3\text{PO}_4) &= m(\text{H}_3\text{PO}_4) / M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \\ &= (2,0000 \text{ г}) / (97,9953 \text{ г/моль}) = 0,020409 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Масова частка, масове відношення й молярна частка – відносні (безрозмірні) величини. *Масова частка* – відношення маси компонента до маси об'єкта, що часто виражають у процентах (у старій літературі – “відсотковий вміст”, російське “процентное содержание”). *Масове відношення* – відношення маси компонента до маси решти речовини без розглядуваного компонента. Через різницю у цих термінах уникаємо плутанини. Так, вираз “масове відношення води у деревині сосни дорівнює 70%” замість “вологість свіжої деревини сосни дорівнює 70%” показує, що йдеться про відношення маси вологи до маси сухої деревини. І тут розрахунки пов'язані з визначеннями. *Молярна частка* – відношення кількості речовини компонента до суми кількостей речовини усіх компонентів системи.

Приклад 1.2. Аналізуючи фосфорит, знайдено, що наважці 1,5000 г відповідає 0,3931 г P_2O_5 . Обчислити масову частку P_2O_5 у фосфориті.

Розв'язок. За визначенням обчислюємо
 $w(P_2O_5) = m(P_2O_5) / m(\text{наважки}) = (0,3931 \text{ г}) / (1,5000 \text{ г}) = 0,262$,
 або 26,2%.

Приклад 1.3. Аналізуючи глину, знайдено, що у наважці 0,2425 г міститься 0,1034 г SiO_2 , 0,0462 г CaO , 0,0124 г MgO . Наважку масою 1,0824 г висушили при 105-110°C до постійної маси 1,0526 г. Яка масова частка компонентів у сухій та вологій глині?

Розв'язок. Обчислимо склад вологого матеріалу:
 $w(SiO_2) = m(SiO_2) / m(\text{наважки}) = (0,1034 \text{ г}) / (0,2425 \text{ г}) = 0,426$,
 або 42,6%,
 $w(CaO) = m(CaO) / m(\text{наважки}) = (0,0462 \text{ г}) / (0,2425 \text{ г}) = 0,170$, або 17,0%,
 $w(MgO) = m(MgO) / m(\text{наважки}) = (0,0124 \text{ г}) / (0,2425 \text{ г}) = 0,051$,
 або 5,1%.

Частка сухого матеріалу в глині дорівнює
 $w(\text{сухого}) = m(\text{сухого}) / m(\text{вихідного}) =$
 $= (1,0526 \text{ г}) / (1,0824 \text{ г}) = 0,972$, або 97,2%.

Перераховуючи результати аналізу на вміст у сухій глині, поділімо $w(SiO_2)$, $w(CaO)$ та $w(MgO)$ на частку $w(\text{сухого})$. Адже для складу сухої глини ми б уживали у знаменниках не $m(\text{наважки})$, а $m_1(\text{наважки}) = m(\text{наважки}) \cdot w(\text{сухого})$. Склад сухого матеріалу:

$$w_1(SiO_2) = w(SiO_2) / w(\text{сухого}) = 0,438, \text{ або } 43,8\%,$$

$$w_1(CaO) = w(CaO) / w(\text{сухого}) = 0,174, \text{ або } 17,4\%,$$

$$w_1(MgO) = w(MgO) / w(\text{сухого}) = 0,053, \text{ або } 5,3\%.$$

Концентрації: *масова* (відношення маси компонента до об'єму системи) і *молярна* (відношення кількості речовини компонента до об'єму системи). За змістом із масовою концентрацією збігається термін *титр*, що став зайвим (його ще вживають «за ностальгією»). *Молярність* – відношення кількості речовини компонента до маси розчинника.

Приклад 1.4. Концентрації у водяному розчині із $V = 200,0 \text{ мл} = 0,2000 \text{ л}$, що містить $m(H_3PO_4) = 2,0000 \text{ г}$.

Розв'язок. Масова концентрація дорівнює
 $\rho(H_3PO_4) = m(H_3PO_4) / V = (2,0000 \text{ г}) / (0,2000 \text{ л}) = 10,00 \text{ г/л}$.

Оскільки $n(H_3PO_4) = 0,020409 \text{ моль}$ (приклад 1.1), молярна концентрація
 $c(H_3PO_4) = n(H_3PO_4) / V = (0,020409 \text{ моль}) / (0,2000 \text{ л}) =$
 $= 0,1020 \text{ моль/л}$.

Приклад 1.5. Як реагент ужито концентрований розчин амоніаку із масовою часткою $w(NH_3) = 0,3000$ (або 30,00%) й густиною $d = 0,892 \text{ г/см}^3$. Яка масова і молярна концентрація цього розчину?

Розв'язок. Результат не залежить від того, скільки розчину ми розглядаємо – краплю чи океан. Розгляньмо порцію 1 л (тобто $V = 1 \text{ дм}^3$). Її маса

$m(\text{розчину}) = Vd = (1000 \text{ см}^3) \cdot (0,892 \text{ г/см}^3) = 892 \text{ г}$,
 а маса амоніаку в цій порції —

$$m(NH_3) = m(\text{розчину}) \cdot w(NH_3) = (892 \text{ г}) \cdot 0,3000 = 267,6 \text{ г}.$$

Отже, масова концентрація дорівнює

$$\rho(NH_3) = m(NH_3) / V = 267,6 \text{ г/л}.$$

У свою чергу, кількість речовини амоніаку в порції дорівнює
 $n(NH_3) = m(NH_3) / M(NH_3) = (267,6 \text{ г}) / (17,03 \text{ г/моль}) = 15,71 \text{ моль}$,
 отже, молярна концентрація дорівнює

$$c(NH_3) = n(NH_3) / V = 15,71 \text{ моль/л}.$$

1.2. Стехіометричні розрахунки за рівнянням реакції

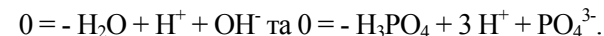
Змінна де-Донде. Розгляньмо загальну реакцію

$$0 = \sum_{j=1}^s \alpha_j A_j, \quad (1.2)$$

де A_j – реагенти, j – їх номери (не плутати зі стехіометричними індексами у хімічних формулах, таких як Br_2 або I_3^- !), α_j – стехіометричні коефіцієнти, тобто число частинок A_j , що вступають у реакцію ($\alpha_j < 0$) або утворюються у ній ($\alpha_j > 0$). Такі знаки коефіцієнтів маємо, переносячи усі реагенти праворуч, як у алгебраїчних рівняннях, а ліворуч залишаючи 0. Так, замість



маємо



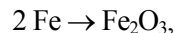
Перебіг реакції змінює кількості речовини реагентів,

$$\Delta n_j = n_j^* - n_j = \alpha_j \xi, \quad \xi = \Delta n_j / \alpha_j, \quad (1.3)$$

де n_j та n_j^* – кількість речовини A_j відповідно перед реакцією і після неї. Ці зміни є пропорційними стехіометричним

коефіцієнтам при реагентах. Число перебігів реакції (змінна де-Донде), ξ , є спільним для всіх учасників реакції.

Відношення стехіометричних коефіцієнтів вихідного реагенту та продукту часто визначають не за повним рівнянням реакції, а лише за схемою перетворення. Так, перетворенню Fe у оксид Fe(III) відповідає схема



коефіцієнт 2 вирівнює число атомів заліза у лівій і правій частині, і тому

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

Якщо наближено вважати об'єм розчину за незмінний, $V \approx \text{const}$, то співвідношення, аналогічне (1.3), є справедливим і для концентрацій $c_j = n_j / V$ та $c_j^* = n_j^* / V$, при заміні ξ на

$$x = \xi / V, \quad (1.4)$$

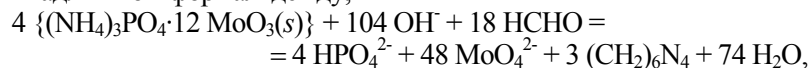
відповідну концентраційну величину.

$$\Delta c_j = c_j^* - c_j = \alpha_j x, \quad x = \Delta c_j / \alpha_j. \quad (1.5)$$

Із останнього співвідношення маємо

$$c_j^* = c_j + \Delta c_j = c_j + \alpha_j x. \quad (1.6)$$

Приклад 1.6. Для реакції $\{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(s)\}$ із лугом і надлишком формальдегіду,



обчислити кількість речовини фосфору, що зв'язує луг у $V = 0,2880$ л розчину, $c(\text{NaOH}) = 0,500$ моль/л.

Розв'язок. За реакцією

$$\xi = \Delta n(\{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(s)\}) / 4 = \Delta n(\text{OH}^-) / 104.$$

Маємо

$$\begin{aligned} \Delta n(\text{OH}^-) &= V \cdot c(\text{OH}^-) = (0,2880 \text{ л}) \cdot (0,500 \text{ моль/л}) = 0,1440 \text{ моль}, \\ n(\{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(s)\}) &= \Delta n(\{(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3(s)\}) = 4 \xi = \\ &= (4 / 104) \cdot \Delta n(\text{OH}^-) = 5,538 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Хоча тут досить екзотичні стехіометричні коефіцієнти, приклад має практичний сенс.

Схема Комаря. Якщо у розрахунках використовувати кількість речовини та молярні концентрації, не потрібен окремий запис «шкільних» пропорцій, бо співвідношенню між кількостями речовини різних реагентів просто відповідають стехіометричні коефіцієнти у хімічній реакції.

Наочною є схема, уживана в багатьох підручниках та монографіях. Зручну форму їй надав М. П. Комарь. Якщо в реакції

бере участь багато сортів реагентів, перевага схеми перед «шкільним» записом пропорцій стає ще більш наочною.

Реакцію записуємо як звичайно, а під формулами реагентів у послідовних рядках подаємо відповідні c_j , Δc_j та c_j^* . Величини c_j^* , за співвідношенням (1.6), є алгебраїчними сумами величин з двох попередніх рядків. До цих рядків для дещо відмінних методів розрахунків можна додати інші або змінити вміст рядків (наприклад, c_j^* на рядок рівноважних концентрацій, про які йдеться далі). Маючи деякий досвід, рядок Δc_j можна і не записувати. Для певності у правильному сприйнятті схеми справа від рядків подаємо відповідне позначення, відокремивши його від чисел (можливо, й формул) вертикальною рисою.

Приклад 1.7. Визначити концентрації продуктів реакції утворення іону HPO_4^{2-} в системі з початковими концентраціями $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л, $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л, якщо концентраційна величина числа перебігів реакції (змінної де-Донде) дорівнює 0,1 моль/л.

Розв'язок. Тут H_3PO_4 є кислотою, а NH_3 основою. Запишімо реакцію із схемою Комаря під нею, при $x = 0,1$ моль/л:

$$\begin{array}{c|cccc} & 2 \text{NH}_3 & + \text{H}_3\text{PO}_4 & = & 2 \text{NH}_4^+ & + \text{HPO}_4^{2-} \\ c & 0,5 & 0,1 & & 0 & 0 \\ \Delta c & -0,2 & -0,1 & & 0,2 & 0,1 \\ c^* & 0,3 & 0 & & 0,2 & 0,1 \end{array}$$

Відповіддю є концентрації, моль/л, уміщені в останньому рядку.

Реагенти в недоліку, у надлишку та в стехіометричному відношенні. Вихідний реагент (із $\alpha_j < 0$) вичерпаний, якщо його кількість після реакції дорівнює 0, $n_j^* = 0$, і, за співвідношенням (1.3), змінна де-Донде -

$$\xi = -n_j / \alpha_j, \quad \alpha_j < 0. \quad (1.7)$$

У недоліку є реагент, для якого величина (1.7) виявиться найменшою. Реакція (1.2) може перебігати праворуч, поки він не вичерпається. Відповідне значення $\xi = \xi_{\text{lim}}$ назвимо *граничним числом перебігів*, або *граничним зсувом реакції*. Математичний запис віднайденної умови

$$\xi_{\text{lim}} = \min \{(n_j / |\alpha_j|) \mid \alpha_j < 0\}, \quad (1.8)$$

де \min – знак мінімального значення серед множини із елементами $(n_j / |\alpha_j|)$. Умову, що обмежує вибір елементів множини, подано після додаткового знаку $|$. Аналог величини ξ_{lim} – концентраційне граничне число перебігів,

$$x_{\text{lim}} = \min \{ (c_j / |\alpha_j|) \mid \alpha_j < 0 \}. \quad (1.9)$$

Вихідні реагенти, що не є в надлишку, надано у надлишку. Реагенти A_j та A_k , яким відповідає однакове значення $|\xi|$ за співвідношенням (1.7), подані у *стехіометричному відношенні*.

Приклад 1.8. Визначити, який гранично можливий зсув відповідає розглянутій у прикладі 1.7 реакції.

Розв'язок. Розгляньмо вихідні речовини. Для H_3PO_4 маємо $(c_j / |\alpha_j|) = 0,5 / 2 = 0,25$ моль/л та $(c_j / |\alpha_j|) = 0,1 / 1 = 0,1$ моль/л для NH_3 . Із цих величин меншою є друга, тобто $x_{\text{lim}} = 0,1$ моль/л. Якраз для цієї величини розраховано концентрації c^* у прикладі 1.7.

Розраховуючи граничний склад, можна як заголовки рядків у схемі Комаря використати c , Δc_{lim} та c_{lim} .

1.3. Вправи

Вправа 1.1. Розрахувати молярні концентрації розчинів:

- 360 г кристалогідрату $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ у 1 л (уживають, визначаючи фторид у польовому шпаті);
- 40,2 г кристалогідрату $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ розчинили у 20 мл $c(\text{HCl}) = 6$ моль/л і розвели до загального об'єму 1 л (уживають, виявляючи флуорид);
- 96 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розчинили у $c(\text{NH}_3) = 2$ моль/л і розвели до загального об'єму 1 л (уживають, осаджуючи II групу катіонів за сірководневою схемою якісного аналізу);
- 25 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ та порцію 280 мл розчину з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18$ моль/л розвели до загального об'єму 1 л (уживають у фотометричному визначенні фосфатної кислоти за Деніже);
- 150 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ у воді (із доданком амоніаку), загальний об'єм 1 л («молібденова рідина» у визначенні фосфатної кислоти);
- 117 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ у воді, загальний об'єм 1 л (уживають, щоб осаджувати сульфат-іон);
- 0,3 г $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у воді, загальний об'єм 200 мл (уживають у фотометричному визначенні арсену);
- 45 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ розчинили у воді, загальний об'єм 1 л (уживають, щоб осаджувати фосфат-іон в якісному аналізі);
- 345,3 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ та 15 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л розчинили у воді, загальний об'єм 1 л (уживають у фотометричному визначенні фосфатної кислоти);

- 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 105 г NH_4Cl та порцію 350 мл $c(\text{NH}_3) = 15$ моль/л розвели у воді до загального об'єму 1 л («магнезіальна суміш», що осаджує фосфат або арсенат-іон);
- 10 г нітропрусиду натрію, $\text{Na}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, розчинили у воді, загальний об'єм 90 мл (уживають як індикатор у меркуриметричному титруванні хлорид-іону);
- 100 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ та 300 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 12$ моль/л розвели водою до загального об'єму 1 л (уживають у визначенні W);
- 35,5 г $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ розчинили у воді, загальний об'єм 1 л (уживають, щоб осаджувати K^+ та NH_4^+);
- 100 г $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (солі Мора) та 10 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18$ моль/л розвели водою до загального об'єму 1 л (уживають у фотометричному визначенні Si у чавунах).

Вправа 1.2. Обчисліть масові та молярні концентрації розчинів:

Варіант	Речовина	Масова частка, w	Густина розчину, d , г/см ³
<i>a</i>	HNO_3	0,9901	1,509
<i>b</i>	HNO_3	0,5000	1,310
<i>c</i>	H_2SO_4	0,9200	1,824
<i>d</i>	H_2SO_4	0,6200	1,520
<i>e</i>	HCl	0,4000	1,198
<i>f</i>	HCl	0,2039	1,100
<i>g</i>	H_3PO_4	0,4014	1,255
<i>h</i>	H_3PO_4	0,9054	1,750
<i>i</i>	HClO_4	0,7015	1,675
<i>j</i>	HClO_4	0,6300	1,580
<i>k</i>	CH_3COOH	0,999	1,050
<i>l</i>	CH_3COOH	0,770	1,070
<i>m</i>	KOH	0,3115	1,300
<i>n</i>	KOH	0,2037	1,190

Вправа 1.3. Які наважки реактивів слід узяти, щоб приготувати 0,5 л розчинів, що вживають, виявляючи неорганічні іони:

- $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л;
- $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5$ моль/л;

- (с) $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 1$ моль/л;
 (d) $c(\text{CdSO}_4 \cdot (8/3) \text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л; (e) $c(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л;
 (f) $c(\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л;
 (g) $c(\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 1$ моль/л; (h) $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 2$ моль/л;
 (i) $c(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) = 1$ моль/л;
 (j) $c(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л;
 (k) $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 0,3$ моль/л; (l) $c(\text{NaNO}_2) = 2$ моль/л;
 (m) $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль/л; (n) $c(\text{SnCl}_4) = 1$ моль/л?

Вправа 1.4. Як приготувати розчин об'ємом 200 мл із молярною концентрацією $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05$ моль/л, якщо в лабораторії є:

- (a) сухий карбонат натрію Na_2CO_3 ;
 (b) кристалогідрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 (c) розчин із $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ моль/л;
 (d) розчин із масовою часткою Na_2CO_3 10,21% (зручніше не зважувати розчин, а відмірювати об'єм його порції; за довідником, густина розчину дорівнює $d = 1,105$ г/см³)?

Вправа 1.5. Як приготувати розчин об'ємом 500 мл із молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = 6$ моль/л, якщо наявні:

- (a) насичений розчин гідроксиду натрію, густина якого $d = 1,53$ г/см³;
 (b) розчин із масовою часткою NaOH 40,0%;
 (c) розчин із молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = 10$ моль/л?

Вправа 1.6. Запишіть рівняння реакції між реагентами А і В. Яким є відношення кількостей речовини реагентів, що взаємодіють у цій реакції?

Варіант	А	В	Варіант	А	В
a	P	O ₂	h	Na ₂ CO ₃	HCl
b	Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaOH	i	H ₂ C ₂ O ₄	KMnO ₄
c	Al	HCl	j	FeSO ₄	KMnO ₄
d	MnO ₂	HCl	k	H ₂ S	O ₂
e	Cl ₂	KOH	l	KI	K ₂ Cr ₂ O ₇
f	Al(OH) ₃	NaOH	m	I ₂	Na ₂ S ₂ O ₃
g	Cu(OH) ₂	NH ₃	n	Cu	HNO ₃ , конц.

Вправа 1.7. Яким є відношення кількостей речовини вихідного реагенту А й продукту В та маса продукту В?

Варіант	Речовина А	$m(\text{A}), \text{г}$	Речовина В
a	Fe ₃ O ₄	464,0	Fe
b	Ag ₂ S	6,200	Ag
c	CaHPO ₄	620,0	P
d	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	31,0	CaO
e	Na ₂ B ₄ O ₇	10,10	H ₃ BO ₃
f	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	600,0	Al
g	Cu ₂ O	28,80	Cu
h	Cu ₅ FeS ₄	5,040	CuO
i	KClO ₃	24,50	O ₂
j	FeS ₂	12,00	Fe ₂ O ₃
k	AgNO ₃	34,00	Ag ₂ O
l	Na ₂ CO ₃	21,20	NaCl
m	CaCl ₂	22,20	Ca ₃ (PO ₄) ₂
n	NaOH	8,000	Na ₃ PO ₄
o	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	62,00	NH ₄ MgPO ₄

2. ЗАКОН ДІЇ МАС. АЛГЕБРА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

2.1. Загальні співвідношення

Хімічна рівновага. Кількість речовини реагентів, що беруть участь у реакціях, змінюється. Якщо реакції є зворотними (такими, що проходять і в прямому, і в зворотному напрямках), то відповідні зміни можуть так взаємно компенсуватися, що склад системи не змінюється в часі – встановлюється рівновага. *Рівноважний склад* – сукупність рівноважних концентрацій у стані рівноваги. Їх позначають формулами реагентів, що взяті у квадратні дужки, наприклад $[H^+]$, $[H_3PO_4]$, $[OH^-]$, $[PO_4^{3-}]$.

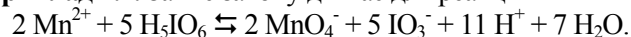
Умови рівноваги задамо законом дії мас (ЗДМ),

$$\prod_{j=1}^s a_j^{\alpha_j} = K, \quad (2.1)$$

де α_j – стехіометричний коефіцієнт у реакції (1.2), a_j – активність реагенту A_j , K – константа рівноваги. Активності розчинника у розведених розчинах, як і хімічних індивідів, що утворюють окрему конденсовану (тверду або рідку) фазу, не включають до запису ЗДМ, вважаючи їх рівними 1.

Якщо не вживати від'ємних стехіометричних коефіцієнтів, то ліву частину (2.1) записують як відношення двох добутків із позитивними ступенями, у чисельнику – для продуктів, у знаменнику – для вихідних реагентів.

Приклад 2.1. Запис закону дії мас для реакції

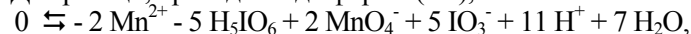


Розв'язок. Зважаючи на стехіометричні коефіцієнти, маємо

$$\frac{\{a(MnO_4^-)\}^2 \{a(IO_3^-)\}^5 \{a(H^+)\}^{11}}{\{a(Mn^{2+})\}^2 \{a(H_5IO_6)\}^5} = K,$$

де, щоб не вдаватися до багатопверхових індексів, позначаємо активності через a із хімічною формулою у дужках. Активність $a(H_2O) = 1$ опускаємо.

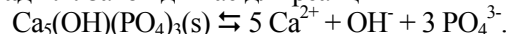
Для реакції, приведеної до форми (1.2),



у ЗДМ природно ввійдуть і від'ємні показники ступеня,

$$\{a(Mn^{2+})\}^{-2} \{a(H_5IO_6)\}^{-5} \{a(MnO_4^-)\}^2 \{a(IO_3^-)\}^5 \{a(H^+)\}^{11} = K.$$

Приклад 2.2. Закон дії мас для реакції



Розв'язок. Активність твердої фази не включаємо до запису. Тут у ЗДМ лише позитивні показники ступенів,

$$\{a(Ca^{2+})\}^5 a(OH^-) \{a(PO_4^{3-})\}^3 = K.$$

Позначення констант у довідковій літературі. За рекомендаціями ІЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) у дужках після K записують реакції як аргумент функції, наприклад,



Скорочуючи позначення, використовують символи K та β з індексами. Тип реакції вказує перший індекс: відсутній – для утворення комплексів); літера H – для приєднання H^+ до основ, літера a (від «acidity», кислотність, для відщеплення H^+ від кислот, літера s (від «solubility», розчинність) для розчинності, літера D (від «distribution», розподіл) для розподілу речовини між двома розчинниками. Подальші індекси вказують на склад продукту. У таблиці наведено міжнародні позначення (у прикладах M – комплексоутворювач, скорочення від «метал», L – ліганд, а також β у запису кислотно-основних перетворень, бо типові ліганди є основами Бренстеда). Позначення скорочують. Так, β_{62} для реакції Ag^+ із I^- не пов'язуємо із AgI_6^{6-} , неймовірного складу й будови, а розуміємо індекс як подвійний, що відповідає $Ag_2I_6^{4-}$.

Константи при температурі, що відрізняється від стандартної, 25°C. На величину константи впливає температура. Її вплив визначають, враховуючи ΔH – ентальпію реакції, кДж/моль,

$$\lg K(t^\circ C) = \lg K(25^\circ C) + 5,88 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta H (t - 25). \quad (2.2)$$

Ця формула є наближеною, оскільки одержана інтегруванням рівняння Вант-Гофа при постійних теплосмкостях реагентів. На жаль, для багатьох реакцій коефіцієнт ΔH , що визначається експериментально, є невідомим.

Приклад 2.3. Значення ступінчатих констант стійкості $H_3PO_4^{j-3}$ при температурі 90°C, якщо при 25°C: $\lg K_{H1} = 12,35$, $\Delta H = -14,6$; $\lg K_{H2} = 7,199$, $\Delta H = -3,3$; $\lg K_{H3} = 2,148$, $\Delta H = 7,9$.

Розв'язок. Розглядувана температура, $t = 90^\circ C$, відрізняється від 25°C на $(t - 25) = 65$. За формулою (2.2)

$$\lg K_{H1}(90^\circ C) = 12,35 + 5,88 \cdot 10^{-4} \cdot (-14,6) \cdot 65 = 11,79,$$

$$\lg K_{H2}(90^\circ C) = 7,199 + 5,88 \cdot 10^{-4} \cdot (-3,3) \cdot 65 = 7,07,$$

$$\lg K_{H3}(90^\circ C) = 2,148 + 5,88 \cdot 10^{-4} \cdot 7,9 \cdot 65 = 2,45.$$

2.2. Активності та рівноважні концентрації

Активності та рівноважні концентрації формально пов'язані співвідношеннями

$$a_j = \gamma_j [A_j], \quad (2.3)$$

де γ_j , коефіцієнт активності, враховує вплив на енергетичний стан реагенту тих фізичних та хімічних взаємодій, що не відображені в реакціях. Він повільно змінюється, якщо змінюється склад системи.

Позначення констант рівноваг

Реакції (загальний вигляд та приклади)	Позначення	Примітки
1. Константи стійкості комплексів		
$m M + n L \rightleftharpoons M_m L_n$ $2 Ag^+ + 6 I^- \rightleftharpoons Ag_2 I_6^{4-}$	β_{nm} β_{62}	Загальні константи стійкості
$M + n L \rightleftharpoons ML_n$ $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	β_n β_1 β_2	Для одноядерних комплексів $m = 1$ опускають
$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ $Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	K_n K_1 K_2	K – ступінчаті константи стійкості, $K_n = \beta_n / \beta_{n-1}$
2. Константи кислотно-основних рівноваг		
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $m H^+ + L \rightleftharpoons H_m L$ $H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$ $2 H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_2PO_4^-$ $3 H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_3PO_4$ $H_{m+1}L \rightleftharpoons H_m L + H^+$ $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $Hg^{2+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_3^-$ $m M + n H_2O \rightleftharpoons M_m(OH)_n + n H^+$ $2 Fe^{3+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2 H^+$ $M + n H_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + n H^+$ $Hg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons HgOH^+ + H^+$ $Hg^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_2 + 2 H^+$ $Hg^{2+} + 3 H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_3^- + 3 H^+$	K_w β_{nm} β_{H1} β_{H2} β_{H3} $K_{a(N-m)}$ K_{a1} K_{a2} K_{a3} β_3 $*\beta_{nm}$ $*\beta_{22}$ $*\beta_n$ $*\beta_1$ $*\beta_2$ $*\beta_3$	Іонний добуток води Якщо L – ліганд, H^+ комплексоутворювач, то β_{nm} – це β_{1m} Ступінчата константа іонізації кислоти $H_n L$, $K_{a(N-m)} = 1 / K_{H(m+1)}$ Константа взаємодії іона металу із H_2O $*\beta_{nm} = \beta_{nm} K_w^n$, $m = 1$ опускають.

Позначення констант рівноваг (продовження)

3. Константи гетерогенних реакцій

$L \rightleftharpoons L(\text{opr})$, або $L \rightleftharpoons \bar{L}$, $Br_2 \rightleftharpoons Br_2(CCl_4)$, або $Br_2 \rightleftharpoons \bar{Br}_2$	K_D	Константа розподілу (у дужках – розчинник)
$Al^{3+} + 3 HOx(\text{opr}) \rightleftharpoons AlOx_3(\text{opr}) + 3 H^+$	K_{ex}	Загальна константа екстракції
$L(g) \rightleftharpoons L$ $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2$	K_p	Закон Генрі, p в атмосферах
$L(s) \rightleftharpoons L$, $L(l) \rightleftharpoons L$, $I_2(s) \rightleftharpoons I_2$, $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2$	K_s	Розчинність (s – тверда, l – рідка речовина)
$M_m L_n(s) \rightleftharpoons m ML_q + (n - m q) L$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI^+ + I^-$ $HgI_2(s) \rightleftharpoons HgI_2$ $HgI_2(s) + I^- \rightleftharpoons HgI_3^-$ $HgI_2(s) + 2 I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	K_{sq} K_{s0} K_{s1} K_{s2} K_{s3} K_{s4}	Добуток розчинності ($q = 0$ можна опускати), $K_{sq} = K_{s0} \beta_q$. Нижче – складний випадок, де слідом за K_s у дужках наведено продукти у розчині.
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2(s) \rightleftharpoons 3 Cu^{2+} + 2 OH^- + 2 CO_3^{2-}$, $K_s(3 Cu^{2+}, 2 OH^-, 2 CO_3^{2-})$		

Природно, що $a_j = 0$ при $[A_j] = 0$. Крім того, можна міняти масштаб шкали активності, не міняючи форми рівнянь ЗДМ. Вибір масштабу має полегшувати роботу. Про активність розчинника і твердих фаз – хімічних індивідів – ми вже говорили. Традиційно для «нескінченно розведеного» розчину, де $[A_j]$ усіх речовин прямують до 0, значення активності реагентів наближають до рівноважних концентрацій, а коефіцієнти активності – до 1,

$$\gamma_j \rightarrow 1, \quad a_j \rightarrow [A_j], \quad \text{якщо усі } [A_j] \rightarrow 0. \quad (2.4)$$

Для сумішей ідеальних газів активності прирівнюють до парціальних тисків у атмосферах (атм). Цей вибір зберегли, щоб не міняти фондів довідкових даних. Якщо p_j виразити у міжнародних одиницях тиску, паскалях (Па), то

$$a_j = p_j / (1,013 \cdot 10^5).$$

Концентраційні константи. Підставляючи (2.3) у (2.1), прийдемо до аналога ЗДМ з рівноважними концентраціями замість активностей,

$$\prod_{j=1}^s [A_j]^{\alpha_j} = K^c = K / \prod_{j=1}^s \gamma_j^{\alpha_j},$$

$$\lg K^c = \lg K - \lg \left(\sum_{j=1}^s \gamma_j^{\alpha_j} \right) = \sum_{j=1}^s \alpha_j \lg \gamma_j. \quad (2.5)$$

Так звана концентраційна константа рівноваги, K^c , залежить від складу розчину через γ_j . Часто індекс «с» ми не вказуватимемо.

Залежність γ_j від складу розчину описують напівемпіричними формулами. На γ_j іонів найбільше впливають іон – іонні (електростатичні) взаємодії. Досліджуючи константи, із сильних електролітів (тих, що дисоціюють повністю) утворюють так званий «сольовий фон», що стабілізує коефіцієнти активності. У водяних розчинах *сильними є кислоти* HCl, HClO₄, HBr, HI, H₂SO₄ (за першим ступенем дисоціації), HNO₃; *основи та солі* із катіонами Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, не схильними до утворення комплексів, й солі із аніоном ClO₄⁻.

Теорію коефіцієнтів активності для розчинів електролітів створено Дебаєм та Гюкелем. У ній провідну роль відіграє функція концентрацій усіх іонів у розчині – іонна сила розчину,

$$I = \{ \sum z_j^2 [A_j] \} / 2, \quad (2.6)$$

де z_j – заряд частинки A_j в атомних одиницях. Існує декілька наближень формул Дебая та Гюкеля, найскладніша з них – це

$$\lg \gamma_j = -z_j^2 \{ A \sqrt{I} / (1 + B a \sqrt{I}) + C I \}, \quad (2.7)$$

де коефіцієнти A та B – величини, пов'язані з фундаментальними константами та властивостями розчинника. Вони є функціями температури. Для водяних розчинів при температурі 25°C вони дорівнюють:

$$A = 0,5093 \text{ моль}^{-1/2} \text{ л}^{1/2}, B = 0,3287 \text{ \AA}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \text{ л}^{1/2},$$

де застосовано несистемну одиницю довжини, ангстрем, колись розповсюджену в атомній фізиці, $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Параметр a , напівемпіричний, відповідає радіусові іона у розчині (ближче за який інший іон наблизитись не здатен; саме через те, що, створюючи теорію, радіус вимірювали в ангстремах, цей фрагмент розмірності й з'явився у постійній B). Параметр C вважаємо за емпіричний.

Емпіричні параметри у формулі (2.7) відрізняються від одного іона до іншого, їх індивідуальні значення здебільшого невідомі. На практиці використовують усереднені та округлені значення параметрів, зручні у розрахунках, не претендуючи на ілюзорну точність. Так, за пропозицією Девіс, для водяних розчинів при звичайній температурі вживаємо

$$\lg \gamma_j = z_j^2 \lg \gamma, \quad (2.8)$$

де

$$\gamma = -0,5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0,15 I. \quad (2.9)$$

Вона тим точніша, чим меншою є іонна сила, і, якщо $I > 0,5$, то придатність формули досить сумнівна. У довідниках наводять як термодинамічні (при $I=0$), так і концентраційні константи.

Підставляючи формулу (2.8) у вираз (2.5), маємо

$$\lg K^c = \lg K - \left\{ \sum_{j=1}^s \alpha_j z_j^2 \right\} \lg \gamma. \quad (2.10)$$

В іонній силі враховують концентрації всіх іонів, незалежно від того, чи беруть вони участь у хімічних реакціях, чи – як типові іони сильних електролітів – не беруть у них участі. У розрахунках складних рівноважних систем коефіцієнти активності іонів розраховують методом ітерацій (послідовних наближень). Приблизно оцінюючи іонну силу, спочатку обмежуємось внеском від переважаючих компонентів, зокрема іонів сильних електролітів. Рівноважні концентрації $[A_j]$ розраховуємо за концентраційними константами, $\lg K^c$, що відповідають наближеній іонній силі. Далі за цими $[A_j]$ для іонів уточнюємо I та $\lg K^c$ й знову розраховуємо $[A_j]$. Розрахунок закінчуємо, якщо значення $\lg K^c$ відрізняються від попередніх у межах похибок. Ітерації збігаються, бо оцінки $\lg K^c$ повільно змінюються із рівноважними концентраціями.

Приклад 2.4. Для реакції



обчислити $\lg K_s^c$ у середовищі $c(\text{NaClO}_4) = 0,1$ моль/л.

Розв'язок. Для рівноваги осад – іони у розчині ЗДМ –

$$[\text{Ca}^{2+}]^5 \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^3 = K_s^c,$$

де K_s^c концентраційна константа рівноваги (добуток розчинності).

Електроліт NaClO₄ – сильний,

$$[\text{Na}^+] = [\text{ClO}_4^-] = c(\text{NaClO}_4) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Без внеску від продуктів реакції іонна сила

$$I = \{ [\text{Na}^+] + [\text{ClO}_4^-] \} / 2 = 0,1.$$

За формулою Девіс

$$\lg \gamma = -0,5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + 0,15 I = -0,105.$$

Підставляючи це значення у вираз (2.8), маємо

$$\lg K_s^c = -55,91 - \{ 5 \cdot 2^2 + 1 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (-3)^2 \} \cdot (-0,105) = -52,76.$$

2.3. Лінійні комбінації реакцій

Теоретично вивчаючи рівноважні системи, враховуємо ЗДМ для різних реакцій. Звичайним є розв'язання систем рівнянь, у склад яких входять рівняння ЗДМ із невідомими концентраціями. Для цього потрібно алгебраїчно перетворити рівняння. Замість того, щоб перетворювати алгебраїчні рівняння, наочніше перетворити реакції, для яких є довідкові дані, переходячи до лінійних комбінацій реакцій. Навіть якщо робота із реакціями виглядає дещо громіздкою, приваблює можливість легкої додаткової перевірки правильності перетворення: реакція, здобута після перетворень, має задовольняти загальну вимогу для хімічних реакцій – бути збалансованою (число атомів кожного з елементів реакція не змінює). Для реакцій легко уявити й сформулювати мету перетворень.

Лінійні комбінації одержуємо, множачи вихідні реакції на числа і потім додаючи їх як алгебраїчні рівняння. у математиці звичайною є *лінійна комбінація векторів*, що утворюється множенням вихідних векторів на числа й додаванням одержаних при цьому векторів. Ми не маємо можливості докладно обговорити подібність в операціях із векторами та реакціями, що є глибшою, ніж проста аналогія.

Розгляньмо реакції



де i – номер реакції, α_{ij} – стехіометричний коефіцієнт у i -й реакції при реагенті A_j . Множачи реакції на множники k_i й додаючи добутки, утворюємо лінійну комбінацію із стехіометричними коефіцієнтами – лінійними комбінаціями коефіцієнтів вихідних реакцій,



Логарифмуючи ЗДМ для реакції (2.11), маємо

$$\sum \alpha_{ij} \lg a_j = \lg K_i,$$

де K_i – константа ЗДМ для i -ї реакції; a_j – активність реагенту A_j .

Для лінійної комбінації цих рівнянь маємо

$$\sum (\sum k_i \alpha_{ij}) \lg a_j = \sum k_i \lg K_i = \lg K, \quad (2.13)$$

де K – константа ЗДМ лінійної комбінації (2.10). Не ускладнюючи рівнянь ЗДМ, множники k_i вибираємо так, щоб коефіцієнти $(\sum k_i \alpha_{ij})$ при деяких реагентах обертались на 0 (реагенти «скорочувались»), і відповідна активність у ЗДМ не входила. Комбінуючи n реакцій, «скорочуємо» принаймні $(n - 1)$ реагентів.

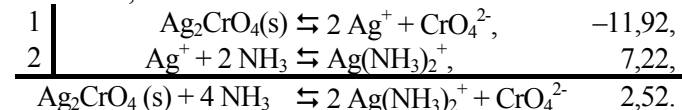
У лінійній комбінації задовольняється вимога збереження числа атомів кожного елемента, бо її задовольняють вихідні реакції.

Лінійно незалежні реакції – сукупність реакцій, де жодна не є лінійною комбінацією інших реакцій сукупності. Терміни «лінійна комбінація» та «лінійна незалежність» відповідають структурі множин: у розділі математики, лінійній алгебрі, – множин векторів, а у нас – множин реагентів та реакцій. Вирази ЗДМ для незалежних реакцій (на відміну від залежних) є незалежними алгебраїчними рівняннями.

Створюючи лінійні комбінації, наочно й зручно записувати реакції «у стовпчик», указуючи множники k_i збоку від відповідних реакцій. Перетворення слід добре засвоїти, щоб не витратити на них уваги й зусиль, вирішуючи проблеми за їх участю.

Приклад 2.5. Лінійна комбінація, що описує розчинення $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ за рахунок зв'язування іона Ag^+ у комплекс із NH_3 .

Розв'язок. Вилучимо із лінійної комбінації іон Ag^+ , зв'язуючи його у комплекс. Цю операцію подамо у «стовпчик», множники у комбінації записуємо лівіше від реакцій, а логарифми констант – правіше за них,

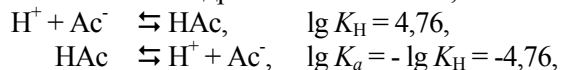


Множник 2 при другій із реакцій підбрано так, щоб іон Ag^+ у лінійній комбінації «скоротився». Якщо Вам так зручніше, можете закреслювати реагенти, що «скорочуються».

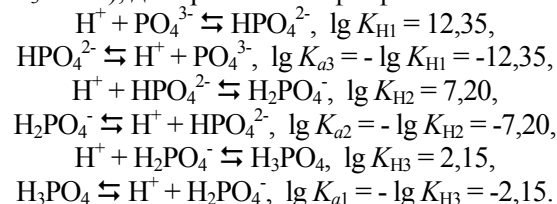
Зворотна реакція – окремий випадок лінійної комбінації. Тут реакція одна, $k_i = -1$, вихідні реагенти стали продуктами і навпаки, знак логарифма константи міняється на протилежний. Складна лінійна комбінація сприймається легше, якщо, замість реакцій із від'ємними коефіцієнтами, використовувати зворотні реакції із додатними коефіцієнтами.

Приклад 2.6. Зв'язок констант приєднання протону, H^+ , до іонів, As^- , та PO_4^{3-} , й констант дисоціації відповідних кислот. (Увага! Нумерація констант іонізації й стійкості є взаємно оберненою.)

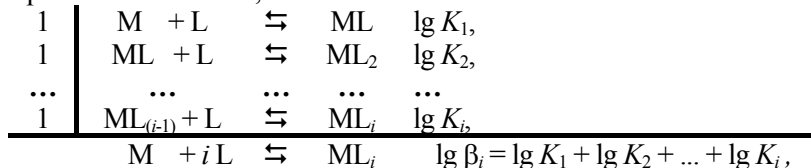
Розв'язок. Реакції дисоціації зворотні до реакцій приєднання, а логарифми їх констант відрізняються знаками,



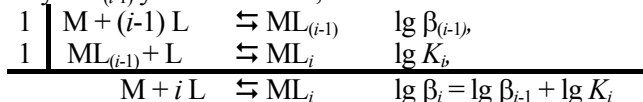
де HAc – скорочено оцтова кислота (CH₃COOH), а Ac⁻ – іон ацетату (CH₃COO⁻); для триосновної фосфатної кислоти



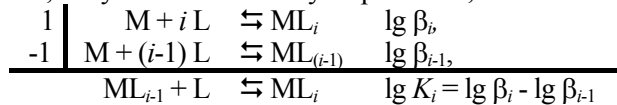
Співвідношення між загальними та ступінчатими константами стійкості. Використовують як загальні, так і ступінчаті константи. Утворюючи комбінацію, вилучаємо проміжні комплекси,



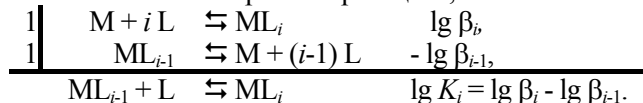
де M – комплексоутворювач, L – ліганд. Якщо логарифм для комплексу ML_(i-1) уже обчислено,



Обчислюючи ступінчаті константи із загальних, реакції віднімаємо, вилучаючи комплексоутворювач M,



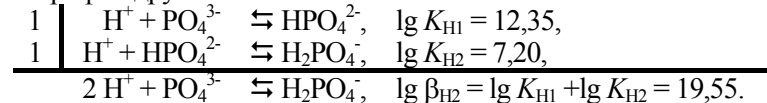
або, вживаючи запис із зворотною реакцією,



За такою ж схемою, що й утворення комплексів, розглядаємо кислотно-основні перетворення, де в позначення констант включаємо додатковий перший індекс H.

Приклад 2.7. Ступінчаті та загальні константи стійкості продуктів приєднання H⁺ до іонів фосфату, PO₄³⁻.

Розв'язок. Ступінчаті константи наведено у прикладі 2.4. Для логарифма другої загальної константи стійкості –

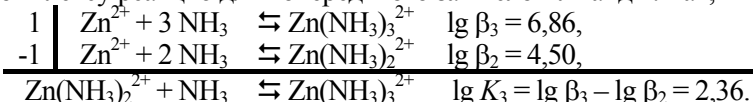


Аналогічно обчислюємо

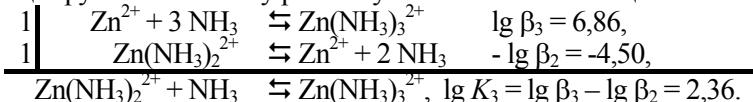
$\lg \beta_{\text{H3}} = \lg K_{\text{H1}} + \lg K_{\text{H2}} + \lg K_{\text{H3}} = \lg \beta_{\text{H2}} + \lg K_{\text{H3}} = 19,55 + 2,15 = 21,7$.
Загальна і ступінчаті константи стійкості для першого ступеня є тотожними за визначенням, $\lg \beta_{\text{H1}} = \lg K_{\text{H1}} = 12,35$.

Приклад 2.8. Логарифми загальних та ступінчатих констант стійкості комплексів Zn²⁺ та NH₃.

Розв'язок. Із довідкової літератури: $\lg \beta_1 = 2,21$, $\lg \beta_2 = 4,50$, $\lg \beta_3 = 6,86$, $\lg \beta_4 = 8,89$ [*I* = 0]. Віднімемо від реакції для деякого комплексу реакцію для попереднього за числом лігандів. Так,



Простота переходу до константи зворотної реакції веде до дещо зручнішого запису розглянутої лінійної комбінації:



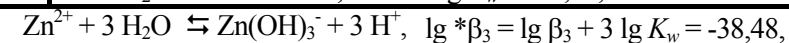
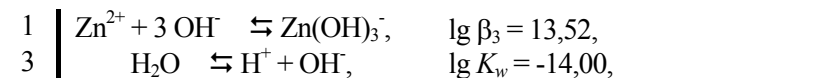
Аналогічно обчислюємо: $\lg K_4 = \lg \beta_4 - \lg \beta_3 = 2,03$, $\lg K_2 = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 = 2,29$, $\lg K_1 = \lg \beta_1 = 2,21$.

Реакції утворення гідроксокомплексів. Пов'язуючи рівноважні концентрації гідроксокомплексів не з [OH⁻], а з [H⁺], можна замість алгебраїчних перетворень рівнянь перетворити реакції.

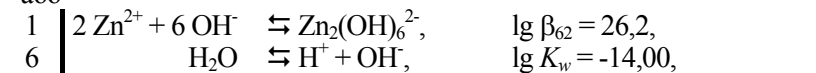
Приклад 2.9. Реакції утворення гідроксокомплексів Zn²⁺.

Розв'язок. За довідковою літературою для комплексів Zn²⁺ із OH $\lg \beta_1 = 5,04$, $\lg \beta_2 = 11,09$, $\lg \beta_3 = 13,52$, $\lg \beta_4 = 14,8$, $\lg \beta_{12} = 5,0$, $\lg \beta_{62} = 26,2$ [*I* = 0].

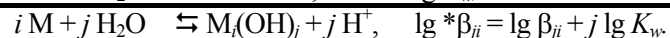
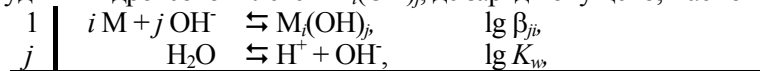
Розгляньмо лінійні комбінації реакцій, у які входиме не OH⁻, а H⁺:



або

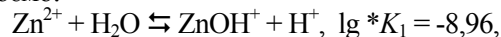


Індекс * перед позначенням константи відповідає сучасній міжнародній літературі. Узагальнюючи здобутий результат на будь-які гідроксокомплекси $M_i(\text{OH})_j$, де заряди опущено, маємо



Не запам'ятовуйте механічно цю формулу, краще уявляйте наведене вище її просте виведення.

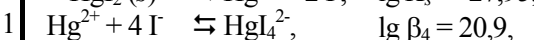
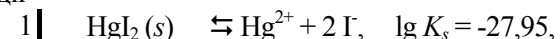
Застосовуючи цей підхід, для розглядуваної системи маємо: $\lg * \beta_1 = -8,96$, $\lg * \beta_2 = -16,91$, $\lg * \beta_3 = -28,48$, $\lg * \beta_4 = -41,2$, $\lg * \beta_{12} = -9,0$, $\lg * \beta_{62} = -57,8$ [$I=0$]. Аналогічно до прикладів 2.7 чи 2.8, обчислюємо:



Сполучення реакцій – гетерогенних та утворення комплексів. Іони з твердої фази можуть утворювати комплекси (приклад 2.2), зокрема між собою, та брати участь у кислотно-основних реакціях.

Приклад 2.10. Реакція $\text{HgI}_2(s)$ із надлишком іонів Γ .

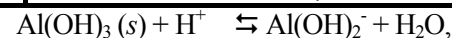
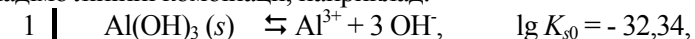
Розв'язок. Для $\text{HgI}_2(s)$ маємо $\lg K_s = -27,95$ [$I=0,5$], для комплексів Hg^{2+} із Γ маємо $\lg \beta_1 = 12,84$, $\lg \beta_2 = 23,82$, $\lg \beta_3 = 27,6$, $\lg \beta_4 = 20,9$ [$I=0,5$]. Останній комплекс є продуктом лінійної комбінації



де у K_{s4} другий індекс означає, що продуктом є комплекс із 4 аніонами твердої фази (добуток часток позначають K_{s0} , із другим індексом 0).

Приклад 2.11. Константи $*K_{sji}$ для продуктів розчинення осаду $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$.

Розв'язок. Добуток розчинності $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ дорівнює $\lg K_{s0} = -32,34$. Для комплексів Al^{3+} із OH^- : $\lg \beta_1 = 9,03$, $\lg \beta_2 = 18,69$, $\lg \beta_3 = 26,99$, $\lg \beta_4 = 31,53$, $\lg \beta_{22} = 20,30$, $\lg \beta_{43} = 42,05$ [$I=0$]. Переходячи від реакцій із участю OH^- до реакцій із H^+ , складімо лінійні комбінації, наприклад:



$$\lg * K_{s2} = \lg K_{s0} + \lg \beta_2 - \lg K_w = 0,35.$$

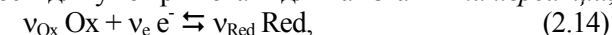
Щоб коефіцієнт при OH^- дорівнював 0, включаємо у комбінацію реакцію автопротолізу, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, із множителем (-1). Зручніше, як ми це і зробили, включати зворотну реакцію із позитивним коефіцієнтом 1.

Узагальнюючи підхід, для осаду $M(\text{OH})_k(s)$ та гідроксокомплексу $M_i(\text{OH})_j$ маємо співвідношення

$$\lg * K_{sji} = i \lg K_{s0} + \lg \beta_{ji} + (j - k i) \lg K_w.$$

Виведіть його самостійно й надалі не застосовуйте механічно! Для розглядуваної системи: $\lg * K_{s0} = 9,66$, $\lg * K_{s1} = 4,69$, $\lg * K_{s2} = 0,35$, $\lg * K_{s3} = -5,35$, $\lg * K_{s4} = -13,35$, $\lg * K_{s22} = 11,64$, $\lg * K_{s43} = 15,03$.

Окисно-відновні реакції. У довідковій літературі звичайно подають відомості для умов рівноваги для так званих *напівреакцій*,



де Ox – окиснена, Red – відновлена форми, e^- – вільні електрони, v з індексами – стехіометричні коефіцієнти. Формою ЗДМ є рівняння Нернста,

$$E = E^0 - (k/v_e) (v_{\text{Red}} \lg a_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}} \lg a_{\text{Ox}}), \quad k = F / (2,3 RT), \quad (2.15)$$

де E - окисний потенціал, E^0 - стандартний окисний (або окисно-відновний) потенціал напівреакції, k – множник Нернста, F – постійна Фарадея, R – газова постійна, T – абсолютна температура. При температурі 273,15 К (25°C) коефіцієнт Нернста, k , дорівнює 0,0591 В. Ділячи вираз (2.13) на k , надамо йому вигляд, тотожний із логарифмованою формою ЗДМ, із

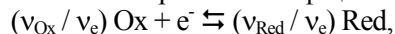
$$\lg K = -v_e E^0 / k, \quad (2.16)$$

і логарифмом активності електрона, відповідним до окисного потенціалу,

$$\lg a_e = -E/k. \quad (2.17)$$

Чим потенціал більший, тим більш характерно для Ох бути окисником.

Звичайно, інші учасники реакції, крім Ох та Red, також мають входити у рівняння (2.14) та (2.15). Вільних електронів у водяних розчинах немає. Якщо якийсь реагент віддає електрони, то їх зв'язують інші реагенти. У теоретичних дослідженнях уживають лінійні комбінації різних напівреакцій, із яких вилучають електрони. Обчислювати логарифм константи такої лінійної комбінації за величинами (2.16) зручніше, ніж за потенціалами. Якщо напівреакцію (2.14) поділити на стехіометричний коефіцієнт v_e ,



у ній братимуть участь еквіваленти окисненої, $(v_{Ox} / v_e) O_x$, та відновленої, $(v_{Red} / v_e) Red$, форм, і множник v_e при E^0 у формулі (2.16) уже непотрібний.

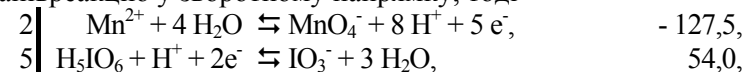
Приклад 2.12. Окиснення Mn^{2+} дією H_5IO_6 у кислому середовищі.

Розв'язок. з довідкової літератури маємо для напівреакцій:

$$\lg K(MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O) = 127,5,$$

$$\lg K(H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3 H_2O) = 54,0.$$

Щоб не вживати від'ємних множників, запишемо першу напівреакцію у зворотному напрямку, тоді



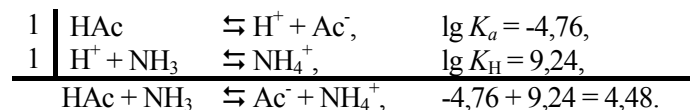
$$\lg K = 2 \cdot (-127,5) + 5 \cdot 54,0 = 15,0.$$

2.4. У який бік зміщено рівновагу реакції?

Великі та малі константи ЗДМ. Чим більшою є константа ЗДМ, тим більші активності продуктів реакції, із додатними стехіометричними коефіцієнтами, і тим менші – для вихідних реагентів, із від'ємними. Рівновагу зміщено праворуч, у бік продуктів, якщо константа дуже велика, і зміщено ліворуч, у бік вихідних речовин, якщо константа дуже мала.

Приклад 2.13. У який бік зміщено рівновагу реакції взаємодії оцтової кислоти із амоніаком?

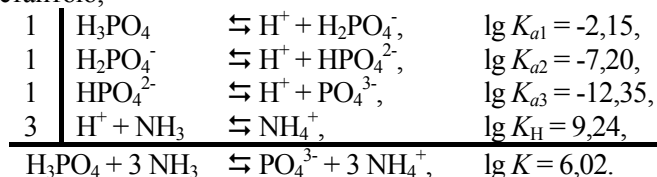
Розв'язок. Оцтова кислота передає іони H^+ основі NH_3 . Цьому відповідає лінійна комбінація реакцій, із якої вилучено іони H^+ ,



Рівновагу зміщено праворуч, бо константа, $K = 10^{4,48}$, велика.

Приклад 2.14. Як зміщено рівноваги реакцій взаємодії фосфатної кислоти, $c(H_3PO_4) = 0,10$ моль/л із амоніаком, $c(NH_3) = 0,50$ моль/л?

Розв'язок. Для 3 ступенів іонізації фосфатної кислоти маємо лінійну комбінацію реакцій із вилученими іонами H^+ та великою константою,



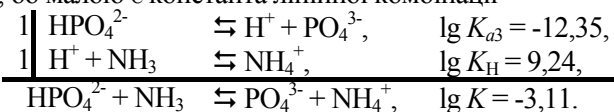
На перший погляд дія NH_3 майже повністю переводить H_3PO_4 в іон PO_4^{3-} . Але будьмо обережними у висновках і зважмо на значний вплив великого внеску від перших ступенів процесу. Правильним є перехід до проміжного продукту, як у прикладі 1.7. Щоб не помилитися, розгляньмо процес за ступенями. На 1-му ступені константа лінійної комбінації є досить великою. До граничного складу, при $x_{lim} = 0,10$ моль/л, переходимо за схемою

1	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$,	-2,15,
1	$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$,	9,24,
c	$NH_3 + H_3PO_4 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2PO_4^-$,	7,09,
c	$0,5 \quad 0,1 \quad 0 \quad 0$	
Δc_{lim}	$-0,1 \quad -0,1 \quad 0,1 \quad 0,1$	
c_{lim}	$0,4 \quad 0 \quad 0,1 \quad 0,1$	

Аналогічно на 2-му ступені маємо

1	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$,	-7,20,
1	$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$,	9,24,
c	$NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$,	2,04,
c	$0,4 \quad 0,1 \quad 0,1 \quad 0$	
Δc_{lim}	$-0,1 \quad -0,1 \quad 0,1 \quad 0,1$	
c_{lim}	$0,3 \quad 0 \quad 0,2 \quad 0,1$	

На 3-му ступені ухиляємось від переходу до граничного складу, бо малою є константа лінійної комбінації



Стехіометрія реакції та рівень концентрацій реагентів.

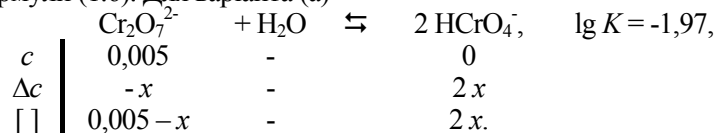
Оцінки за схемою Комаря. Якщо константа ЗДМ досить близька до 1 (а її логарифм до 0), висновок, у який бік зміщено рівновагу, не такий тривіальний. Для реакції (1.2) розмірність концентраційної константи ЗДМ – (моль/л)^α, де α = Σ α_j – сума стехіометричних коефіцієнтів при усіх реагентах, крім розчинника, Н₂О, та реагентів у твердих фазах. Тривіальна оцінка є справедливою, якщо α = 0 (як у прикладі 2.13 та на окремих ступенях прикладу 2.14) або якщо концентрації за порядком величини близькі до 1 моль/л (тоді розмірність K^c істотно не впливає на висновок про напрямок реакції). Вплив стехіометричних коефіцієнтів тим більший, чим більше концентрації за порядком величини відрізняються від 1 моль/л. У сумнівних випадках оцінюємо величину зсуву реакції, підставляючи до ЗДМ вирази (1.6). Їх на проміжному етапі розв'язку зручно записувати у схемі Комаря.

Приклад 2.15. Як зміщено рівновагу дисоціації іона Cr₂O₇²⁻,



якщо (а) c(Cr₂O₇²⁻) = 0,005 моль/л; (б) c(Cr₂O₇²⁻) = 5·10⁻⁵ моль/л?

Розв'язок. Хоч константа досить мала (K ≈ 0,01), позитивна сума усіх стехіометричних коефіцієнтів, (-1) + 2 = 1, та мала вихідна концентрація сприяють зсуву рівноваги реакції праворуч. Розрахуємо рівноважний склад, підставляючи до ЗДМ вирази – формули (1.6). Для варіанта (а)



Підставляючи формули із рядка [] у ЗДМ, маємо рівняння (2x)² / (0,005 - x) = 10^{-1,97}, 4x² + 10^{-1,97}x - 0,005·10^{-1,97} = 0,

із позитивним коренем x = 2,56·10⁻³ моль/л,
 [Cr₂O₇²⁻] = 0,005 - x = 2,44·10⁻³ моль/л,
 [HCrO₄⁻] = 2x = 5,12·10⁻³ моль/л.

Частка вихідного іона Cr₂O₇²⁻, що перетворилася у мономер при переході до рівноваги, дорівнює
 x / 0,005 = 0,512, або 51,2 %.

Аналогічні розрахунки для варіанта (б) дають
 x = 4,91·10⁻⁵ моль/л, [Cr₂O₇²⁻] = 5·10⁻⁵ - x = 9·10⁻⁷ моль/л,
 [HCrO₄⁻] = 2x = 9,82·10⁻⁵ моль/л, x / 5·10⁻⁵ = 0,982, або 98,2 %.

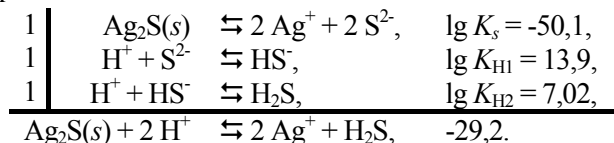
Цей метод розрахунку ми розглянемо докладно у розділі 6.

Зуваження. Розглянуті вихідні концентрації близькі до тих, що реалізуються у титруванні Fe²⁺ розчином K₂Cr₂O₇. У варіанті (а) це розчин титранту без відновника, у варіанті (б) додано надлишок титранту у 1 %. Концентрацією [Cr₂O₇²⁻] можна знехтувати.

Це підтверджується потенціометричними експериментами [1, с. 316]. На жаль, у деяких підручниках, розглядаючи ускладнені теоретичні обґрунтування титрування, на цей факт не звертають уваги, відриваючись від дійсності [2, с. 356; 3, с. 209-210].

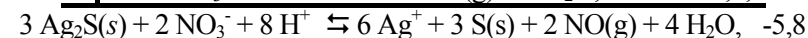
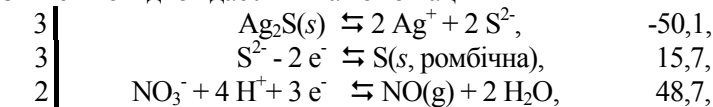
Приклад 2.16. Яка реакція є відповідальною за розчинення Ag₂S(s) у азотній кислоті, c(HNO₃) = 3 моль/л?

Розв'язок. Кислота HNO₃ практично є сильною – повністю іонізованою. Отже, c(HNO₃) = 3 моль/л – це фактично c(H⁺) = c(NO₃⁻) = 3 моль/л. Якщо сульфід розчинюється через кислотно-основні властивості аніона S²⁻, маємо лінійну комбінацію реакцій

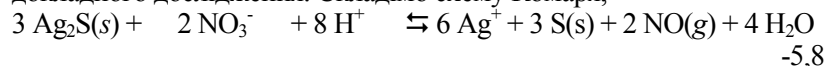


Тут константа настільки мала, що годі сподіватися помітного зсуву рівноваги праворуч. Зсув можна оцінити методом, аналогічним до вжитого у прикладі 2.15.

Якщо сульфід розчинюється через окиснення сульфору (сірки) із сульфідного до елементного дією окисника, іона NO₃⁻, то розчиненню відповідає лінійна комбінація



Ця мала константа значно більша, ніж попередня, і різноманіття стехіометричних коефіцієнтів закликає до більш докладного дослідження. Складімо схему Комаря,



$$\begin{array}{l} c \\ \Delta c \\ [] \end{array} \left| \begin{array}{cccc} - & 3 & 3 & 0 \\ -3x & -2x & -8x & 6x \\ - & 3-2x & 3-8x & 6x \end{array} \right. \begin{array}{l} - \\ - \\ - \end{array}$$

Розв'язуючи відповідне рівняння ЗДМ

$$(6x)^6 / \{(3-2x)^2 (3-8x)^8\} = 10^{-5,8}$$

методами, розглянутими у розділі 6.3, маємо $x = 0,080$ моль/л, $[\text{NO}_3^-] = 3 - 2x = 2,840$ моль/л, $[\text{H}^+] = 3 - 8x = 2,360$ моль/л, $[\text{Ag}^+] = 6x = 0,480$ моль/л, $S(\text{Ag}_2\text{S}(s)) = 3x = 0,24$ моль/л. Це не мала величина!

У рівняння ЗДМ не входив $p(\text{NO}(g))$ – парціальний тиск газу. Значить, у моделі процесу ми припускали, що $p(\text{NO}(g)) = 1$ атм, а надлишок газоподібного продукту виходить із розчину, насиченого продуктом, $\text{NO}(g)$. За довідковими даними, розчинність $\text{NO}(g)$ у воді дорівнює $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 0°C та $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 60°C . За стехіометрією, концентрація продукту NO мала бути $2x = 0,160$ моль/л, істотно перевищуючи розчинність, і модель підтверджено. На практиці систему підігривають, змінюючи константи (напрямок визначається знаком ΔH реакцій, як у прикладі 2.3), пришвидшуючи реакцію, зменшуючи розчинність, сприяючи вилученню $\text{NO}(g)$ із системи. З оцінки випливає великий вихід її у звичайних умовах.

2.5. Як записувати реакції у лабораторних журналах?

Виконуючи досліди із якісного аналізу, трудомісткість яких порівняно невелика, здобуємо хімічну ерудицію не тільки із реакцій виявлення, а й з процесів переведу проби у розчин та відокремлення компонентів.

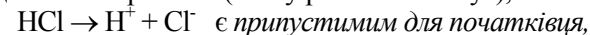
Обґрунтовуючи спостереження, у лабораторних журналах наводимо хімічні реакції. Їх повний список може бути занадто великим і потребувати великих витрат часу. Краще розвивати здатність відрізнити головне від другорядного і реакції із малим виходом не наводити.

Умовимось не вживати формально записів реакцій у «іонному» або «молекулярному» вигляді, а намагатимемось, щоб у реакціях брали участь реагенти, що переважають у системі. За такими реакціями легше оцінювати рівноважний

склад, обґрунтовуючи певну операцію аналізу. Уникаймо запису формул неіснуючих у розчині молекул сильних електролітів (їх список – у розділі «2.2. Активності та рівноважні концентрації», підрозділі «Концентраційні константи»). Так, не записуймо формул HCl або NaCl . Як реагент зразу вказуємо відповідний іон, такий як H^+ або Cl^- . Так, запис



бо реакція не є оборотною (HCl у розчині не існує), а запис



але краще і його уникати, залишаючи в уяві.

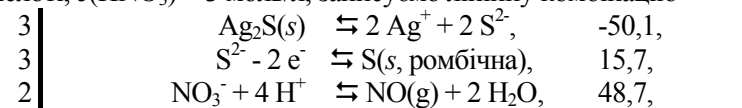
Записуємо ті форми (у тому числі слабких електролітів), що переважають у системі. Це можуть бути як іони, так і молекули. Про умови переважання дізнаємось з наближених оцінок, одержаних за методами, розглянутими у прикладах 2.15 чи 2.16 та у наступних главах.

Слідкуємо, щоб у реакціях (крім автопротолізу води) іони H^+ та OH^- не зустрічались одночасно. Який із них слід залишити, визначаємо із передбачення, кислу чи лужну реакцію створено у системі. Вирішити це звичайно легко, бо для бажаних ефектів часто вводять надлишок або кислоти, або основи. Іони H^+ чи OH^- при потребі вилучаємо, включаючи у лінійну комбінацію автопротолиз води.

Як незаряджені частинки записуємо формули речовин у твердих й газоподібних фазах та у неіонізуючих розчинниках (із малою діелектричною постійною). Полегшуючи уявлення про форму ЗДМ, не забуваймо позначити фазу, у якій міститься реагент. Нагадаймо, що у довідниках речовину в твердій фазі позначено через (s), а у газоподібній фазі через (g) після хімічної формули. Замість цих позначок можна вживати стрілки “вниз” або “вгору”, тобто \downarrow та \uparrow . Додержуйтесь одного стилю позначення – того, що Вам до вподоби, бо змішування стилів не справляє доброго враження. Речовини у неводному розчиннику позначаємо або назвою (чи формулою) розчинника у дужках, або ризикою над формулою реагенту.

Не варто прагнути до надмірного лаконізму в записах. Краще навести декілька реакцій. Почнімо з перетворення вихідних реагентів (для таких реакцій звичайно переходять до граничного складу). Потім, із участю переважаючих компонентів, записуємо “аналітичні” реакції, що дають продукти, чи пов'язані

з виникненням сигналу (утворенням чи розчиненням осаду, забарвленням тощо), чи із зменшенням сигналу від речовин, що заважають (маскуванням). Так, розчиняючи $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ в азотній кислоті, $c(\text{HNO}_3) = 3$ моль/л, записуємо лінійну комбінацію



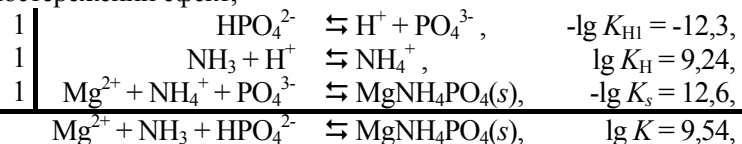
$3 \text{Ag}_2\text{S}(s) + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons 6 \text{Ag}^+ + 3 \text{S}(s) + 2 \text{NO}(g) + 4 \text{H}_2\text{O}$, $-5,8$, де про дисоціацію сильної кислоти HNO_3 навіть не згадуємо.

Приклад 2.17. Якісна проба на присутність Mg^{2+} . До 2 крапель розчину, що досліджують, додають по 2 краплі розчинів із $c(\text{HCl}) = 3$ моль/л та насиченого розчину Na_2HPO_4 . По краплях, перемішуючи, додають розчин із $c(\text{NH}_3) = 3$ моль/л. У присутності Mg^{2+} випадає $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$, білий осад, розчинний у кислотах. Записати рівняння реакцій.

Розв'язок. Не записуємо дисоціації сильних електролітів, HCl та Na_2HPO_4 (солі Na^+). За послідовністю додавання реагентів, почнімо з реакцій (дивись приклад 2.14)



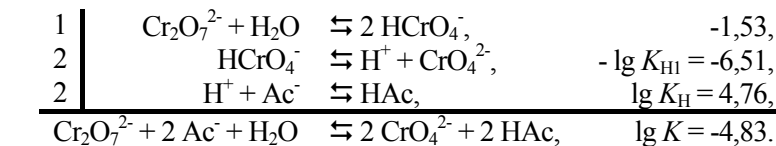
а далі подаймо лінійну комбінацію, відповідальну за спостережений ефект,



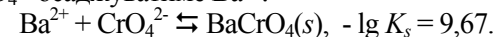
що містить переважаючі форми допоміжних реагентів, NH_3 та HPO_4^{2-} . Це краще для теоретичних досліджень, ніж вихідна реакція (з константою K_s).

Приклад 2.18. Якісна проба на присутність Ba^{2+} . До краплі розчину, що досліджують, нанесеної на крапельну пластинку, додають по краплі розчинів із $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,3$ моль/л та із $c(\text{NaAc}) = 2$ моль/л (NaAc – ацетат натрію). У присутності Ba^{2+} випадає жовтий осад. Записати рівняння реакцій.

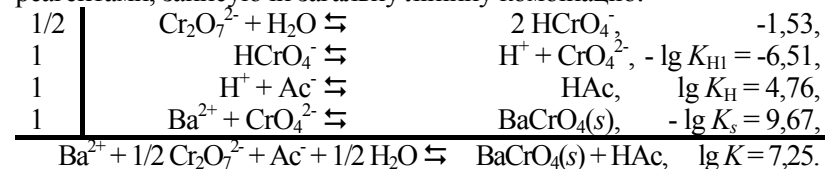
Розв'язок. Дисоціацію сильних солей, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та NaAc , не записуємо. Порівнюючи дію K_2CrO_4 (в окремому досліді) із дією суміші $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та NaAc , впевнюємося в тотожності результату, утворенню $\text{BaCrO}_4(s)$. Основа Бренстеда, Ac^- , зв'яже H^+ за допоміжною реакцією



Далі іон CrO_4^{2-} осаджуватиме Ba^{2+} :

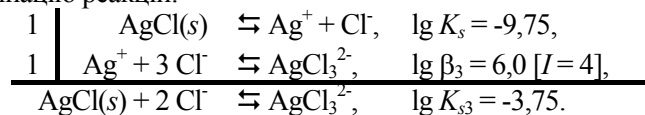


Можна й не виділяти окремо реакції із допоміжними реагентами, записуючи загальну лінійну комбінацію:



Приклад 2.19. Пояснити спостереження: осад $\text{AgCl}(s)$ розчиняється у концентрованій HCl ; розводячи розчин водою, знову одержуємо каламуть.

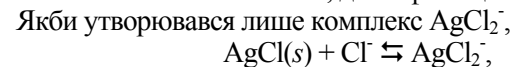
Розв'язок. Розчинення спричиняється утворенням комплексів із надлишком Cl^- , аналогічно реакції із іоном I^- , що розглянута у прикладі 2.9. У лабораторному журналі записуємо лінійну комбінацію реакцій:



Із ЗДМ цієї реакції,

$$[\text{AgCl}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]^2 = K_{s3},$$

бачимо, що, розводячи розчин у n разів, зменшуємо чисельник у n разів, а знаменник – у n^2 разів. Отже, дріб збільшується у n разів. Щоб виправити цей зріст (дріб – постійна величина, що дорівнює K_{s3} !), реакцію зміщуємо ліворуч. Тоді чисельник $[\text{AgCl}_3^{2-}]$ зменшиться, а знаменник $[\text{Cl}^-]$ зросте. Обидва ефекти зменшать дріб, аж поки вона не стане рівною константі K_{s3} . Щоб пояснити ефект, досить наведених якісних доказів: зміщуючи реакцію ліворуч, збільшуємо кількість твердої фази $\text{AgCl}(s)$. Такий самий ефект дав би і комплекс AgCl_4^{3-} . Проте його константа і сама наявність точно не встановлені, деякі фахівці піддають їх сумніву.



то істотних змін від розведення розчину не слід чекати, бо його вплив на чисельник і знаменник був би однаковий.

2.6. Вправи

Найпростіші перетворення слід так засвоїти, щоб користуватися ними автоматично. Радимо докладно записувати лінійні комбінації, не вживаючи загальних формул. Тут наводимо константи ЗДМ вихідних реакцій. Призвичаюючись до довідкової літератури, читач самостійно знайде потрібні константи й порівняє їх із наведеними у вправах.

Вправа 2.1. Розрахувати логарифми загальних констант стійкості зі ступінчатих для основ Бренстеда (частинок, здатних приєднувати іони Н⁺):

- (a) для CO₃²⁻ (іона карбонату) lg K_{Н1} = 10,33, lg K_{Н2} = 6,35;
- (b) для PO₄³⁻ (іона фосфату) lg K_{Н1} = 12,35, lg K_{Н2} = 7,20, lg K_{Н3} = 2,15;
- (c) для AsO₄³⁻ (іона арсенату) lg K_{Н1} = 11,50, lg K_{Н2} = 6,96, lg K_{Н3} = 2,24;
- (d) для S²⁻ (іона сульфиду) lg K_{Н1} = 13,9, lg K_{Н2} = 7,02;
- (e) для SO₃²⁻ (іона сульфиту) lg K_{Н1} = 7,18, lg K_{Н2} = 1,91;
- (f) для SO₄²⁻ (іона сульфату) lg K_{Н1} = 1,99, lg K_{Н2} = - 3,0;
- (g) для Se²⁻ (іона селеніду) lg K_{Н1} = 15,0, lg K_{Н2} = 3,89;
- (h) для Fe(CN)₆⁴⁻, гексаціаноферрату(II), lg K_{Н1} = 4,30, lg K_{Н2} = 2,6;
- (i) для H₂N-NH₂ (гідразину) lg K_{Н1} = 7,98, lg K_{Н2} = -0,9;
- (j) для C₂O₄²⁻ (іона оксалату) lg K_{Н1} = 4,26, lg K_{Н2} = 1,25;
- (k) для H₂NC₂H₄NH₂ (діетиламіну) lg K_{Н1} = 9,93, lg K_{Н2} = 6,85;
- (l) для H₂NCH₂COO⁻ (іона аміноацетату) lg K_{Н1} = 9,78, lg K_{Н2} = 2,35;
- (m) для C₆H₅O₇³⁻, або ⁻ООС-CH₂-C(OH)(COO⁻)-CH₂-COO⁻ (іона цитрату) lg K_{Н1} = 6,40, lg K_{Н2} = 4,76, lg K_{Н3} = 3,13;
- (n) для C₄H₄O₅²⁻, або ⁻ООС-CH(OH)-CH₂-COO⁻ (іона яблучної кислоти) lg K_{Н1} = 5,10, lg K_{Н2} = 3,46;
- (o) для C₆H₃O₆²⁻, аніона аскорбінової кислоти,

$$\text{HO}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{OH}$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})=\text{O},$$

$$\text{lg } K_{\text{Н1}} = 11,56,$$

$$\text{lg } K_{\text{Н2}} = 4,17;$$
- (p) для C₇H₄O₃²⁻, або ⁻О-C₆H₄-COO⁻ (іона саліцилату) lg K_{Н1} = 13,74, lg K_{Н2} = 2,97;

Вправа 2.2. Розрахувати логарифми ступінчатих констант стійкості комплексів із загальних для таких комплексоутворювачів та лігандів:

- (a) Hg²⁺ та SCN⁻, lg β₁ = 9,08, lg β₂ = 16,86, lg β₃ = 19,70, lg β₄ = 21,70 [I=1];
- (b) Hg²⁺ та Γ, lg β₁ = 12,87, lg β₂ = 23,82, lg β₃ = 27,6, lg β₄ = 29,8 [I=0,5];
- (c) Hg²⁺ та Br⁻, lg β₁ = 9,00, lg β₂ = 17,1, lg β₃ = 19,4, lg β₄ = 21,0 [I=0,5];
- (d) Cd²⁺ та CN⁻, lg β₁ = 6,01, lg β₂ = 11,12, lg β₃ = 15,65, lg β₄ = 17,92 [I=0];
- (e) Fe³⁺ та SCN⁻, lg β₁ = 3,02, lg β₂ = 4,64 [I=0], lg β₃ = 3,64, lg β₄ = 5,0, lg β₅ = 6,2, lg β₆ = 6,1 [I=3];
- (f) Ni²⁺ та NH₃ (амоніак, у назвах комплексів – “аміно”), lg β₁ = 2,72, lg β₂ = 4,89, lg β₃ = 6,55, lg β₄ = 7,67, lg β₅ = 8,34, lg β₆ = 8,31 [I=0];
- (g) Cd²⁺ та NH₃, lg β₁ = 2,55, lg β₂ = 4,56, lg β₃ = 5,90 [I=0], lg β₄ = 6,32, lg β₅ = 7,02, lg β₆ = 5,41 [I=2];
- (h) Cu²⁺ та NH₃, lg β₁ = 4,24, lg β₂ = 7,83, lg β₃ = 10,80, lg β₄ = 13,00, lg β₅ = 12,43 [I=2];
- (i) Ag⁺ та S₂O₃²⁻, lg β₁ = 8,82, lg β₂ = 13,67, lg β₃ = 14,2 [I=0];
- (j) Zn²⁺ та CN⁻, lg β₁ = 5,3, lg β₂ = 11,7, lg β₃ = 16,7, lg β₄ = 21,6 [I=3];
- (k) Ag⁺ та NH₃, lg β₁ = 3,31, lg β₂ = 7,22 [I=0];
- (l) Zn²⁺ та NH₃, lg β₁ = 2,21, lg β₂ = 4,50, lg β₃ = 6,86, lg β₄ = 8,89 [I=0];
- (m) Hg²⁺ та Cl⁻, lg β₁ = 6,72, lg β₂ = 13,23, lg β₃ = 14,2, lg β₄ = 15,3 [I=1,0];
- (n) Fe³⁺ та F⁻, lg β₁ = 5,18, lg β₂ = 9,13, lg β₃ = 11,9 [I=0,5];
- (o) Ag⁺ та Γ, lg β₁ = 6,58, lg β₂ = 11,7, lg β₃ = 13,1 [I=0];
- (p) Ag⁺ та Br⁻, lg β₁ = 4,30, lg β₂ = 6,64, lg β₃ = 8,1, lg β₄ = 8,9 [I=0,1];
- (q) Ag⁺ та Cl⁻, lg β₁ = 3,45, lg β₂ = 5,67, lg β₃ = 6,0 [I=4,0];
- (r) Ag⁺ та SCN⁻, lg β₁ = 4,6, lg β₂ = 8,06, lg β₃ = 9,6, lg β₄ = 10,5 [I=0,1];
- (s) Hg²⁺ та NH₃, lg β₁ = 8,8, lg β₂ = 17,4, lg β₃ = 18,4, lg β₄ = 19,1 [I=2].

Вправа 2.3. Обчисліть $\lg^* \beta_{ij}$, користуючись наведеними у відповідних варіантах значеннями $\lg \beta_{ij}$ для комплексів іонів металів з лігандом OH^- :

- (a) Mg^{2+} , $\lg \beta_1 = 2,55$, $\lg \beta_{44} = 16,3$;
 (b) Ca^{2+} , $\lg \beta_1 = 1,15$;
 (c) Mn^{2+} , $\lg \beta_1 = 3,40$, $\lg \beta_2 = 5,8$, $\lg \beta_3 = 7,2$, $\lg \beta_{12} = 3,44$, $\lg \beta_{32} = 18,09$;
 (d) Fe^{2+} , $\lg \beta_1 = 4,4$, $\lg \beta_2 = 7,4$, $\lg \beta_3 = 11$;
 (e) Fe^{3+} , $\lg \beta_1 = 11,81$, $\lg \beta_2 = 22,32$, $\lg \beta_3 = 30$, $\lg \beta_4 = 34,4$, $\lg \beta_{22} = 25,04$, $\lg \beta_{43} = 49,7$;
 (f) Co^{2+} , $\lg \beta_1 = 4,35$, $\lg \beta_2 = 9,19$, $\lg \beta_3 = 10,49$, $\lg \beta_4 = 9,68$, $\lg \beta_{12} = 2,80$;
 (g) Ni^{2+} , $\lg \beta_1 = 4,14$, $\lg \beta_2 = 8,9$, $\lg \beta_3 = 11,12$, $\lg \beta_4 = 12$, $\lg \beta_{12} = 3,3$, $\lg \beta_{44} = 28,25$;
 (h) Cu^{2+} , $\lg \beta_1 = 6,3$, $\lg \beta_2 = 10,0$, $\lg \beta_3 = 14,2$, $\lg \beta_4 = 16,4$, $\lg \beta_{22} = 17,63$;
 (i) Ag^+ , $\lg \beta_1 = 2,0$, $\lg \beta_2 = 4,0$;
 (j) Zn^{2+} , $\lg \beta_1 = 5,04$, $\lg \beta_2 = 11,09$, $\lg \beta_3 = 13,52$, $\lg \beta_4 = 14,8$;
 (k) Cd^{2+} , $\lg \beta_1 = 3,92$, $\lg \beta_2 = 7,7$, $\lg \beta_3 = 8,69$, $\lg \beta_4 = 8,64$, $\lg \beta_{12} = 4,61$, $\lg \beta_{44} = 23,13$;
 (l) Hg^{2+} , $\lg \beta_1 = 10,59$, $\lg \beta_2 = 21,82$, $\lg \beta_3 = 20,89$, $\lg \beta_{12} = 10,67$, $\lg \beta_{33} = 35,57$;
 (m) Al^{3+} , $\lg \beta_1 = 9,03$, $\lg \beta_2 = 18,69$, $\lg \beta_3 = 26,99$, $\lg \beta_4 = 32,99$, $\lg \beta_{22} = 20,3$, $\lg \beta_{43} = 42,05$;
 (n) Pb^{2+} , $\lg \beta_1 = 6,29$, $\lg \beta_2 = 10,87$, $\lg \beta_3 = 13,93$, $\lg \beta_{12} = 7,64$, $\lg \beta_{43} = 32,10$, $\lg \beta_{44} = 35,11$, $\lg \beta_{86} = 68,36$;
 (o) Sr^{2+} , $\lg \beta_1 = 0,7$;
 (p) Ba^{2+} , $\lg \beta_1 = 0,5$;
 (q) Cr^{3+} , $\lg \beta_1 = 10,0$, $\lg \beta_2 = 18,3$, $\lg \beta_3 = 24$, $\lg \beta_4 = 28,6$, $\lg \beta_{22} = 22,93$, $\lg \beta_{43} = 47,84$.

Вправа 2.4. Обчисліть $\lg K_{si}$ для сполук у твердій фазі й комплексів їх аніонів із їх катіонами:

- (a) $\text{HgI}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -27,95$, $\lg \beta_1 = 12,84$, $\lg \beta_2 = 23,82$, $\lg \beta_3 = 27,6$, $\lg \beta_4 = 20,9$ [$I=0,5$];
 (b) $\text{AgCl}(s)$, $\lg K_{s0} = -10,40$, $\lg \beta_1 = 3,45$, $\lg \beta_2 = 5,67$, $\lg \beta_3 = 6,0$ [$I=4$];

- (c) $\text{AgBr}(s)$, $\lg K_{s0} = -12,9$, $\lg \beta_1 = 4,30$, $\lg \beta_2 = 6,64$, $\lg \beta_3 = 8,1$, $\lg \beta_4 = 8,9$ [$I=0,1$];
 (d) $\text{AgI}(s)$, $\lg K_{s0} = -16,35$, $\lg \beta_1 = 11,0$, $\lg \beta_3 = 13,8$, $\lg \beta_4 = 14,3$, $\lg \beta_{62} = 29,7$, $\lg \beta_{83} = 46,4$ [$I=4$];
 (e) $\text{AgSCN}(s)$, $\lg K_{s0} = -11,80$, $\lg \beta_1 = 4,6$, $\lg \beta_2 = 8,06$, $\lg \beta_3 = 9,6$, $\lg \beta_4 = 10,5$ [$I=0,1$];
 (f) $\text{BiI}_3(s)$, $\lg K_{s0} = -18,09$, $\lg \beta_4 = 15,0$, $\lg \beta_5 = 16,8$, $\lg \beta_6 = 18,8$ [$I=2$];
 (g) $\text{PbCl}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -4,48$, $\lg \beta_1 = 1,59$, $\lg \beta_2 = 1,8$, $\lg \beta_3 = 1,7$, $\lg \beta_4 = 1,4$ [$I=0$];
 (h) $\text{PbI}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -8,10$, $\lg \beta_1 = 1,26$, $\lg \beta_2 = 2,8$, $\lg \beta_3 = 3,4$, $\lg \beta_4 = 3,9$ [$I=0$];
 (i) $\text{ZnC}_2\text{O}_4(s)$, $\lg K_{s0} = -8,1$ [$I=0,1$], $\lg \beta_1 = 3,88$, $\lg \beta_2 = 6,40$ [$I=0,16$];
 (j) $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$, $\lg K_{s0} = -7,9$, $\lg \beta_1 = 1,66$, $\lg \beta_2 = 2,69$ [$I=1,0$];
 (k) $\text{HgBr}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -18,9$ [$I=0,5$], $\lg \beta_1 = 12,87$, $\lg \beta_2 = 23,82$, $\lg \beta_3 = 27,6$, $\lg \beta_4 = 29,8$;
 (l) $\text{Hg}(\text{SCN})_2(s)$, $\lg K_{s0} = -19,56$, $\lg \beta_1 = 9,08$, $\lg \beta_2 = 16,86$, $\lg \beta_3 = 19,70$, $\lg \beta_4 = 21,7$ [$I=1$];
 (m) $\text{PbCl}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -4,87$, $\lg \beta_1 = 1,59$, $\lg \beta_2 = 1,8$, $\lg \beta_3 = 1,7$, $\lg \beta_4 = 1,4$ [$I=0$];
 (n) $\text{PbF}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -6,26$, $\lg \beta_1 = 1,44$, $\lg \beta_2 = 2,54$ [$I=1$];
 (o) $\text{HgI}_2(s)$, $\lg K_{s0} = -27,04$, $\lg \beta_1 = 12,87$, $\lg \beta_2 = 23,82$, $\lg \beta_3 = 27,6$, $\lg \beta_4 = 29,8$ [$I=0,5$].

Вправа 2.5. Обчисліть логарифми констант $\lg^* K_{si}$, включаючи $i = 0$, для сполук у твердій фазі:

- (a) $\text{Al}(\text{OH})_3(s, \text{аморфний})$, $\lg K_{s0} = -32,34$, $\lg \beta_1 = 9,03$, $\lg \beta_2 = 18,69$, $\lg \beta_3 = 26,99$, $\lg \beta_4 = 32,99$, $\lg \beta_{22} = 20,30$, $\lg \beta_{43} = 42,05$ [$I=0$];
 (b) $\text{Zn}(\text{OH})_2(s, \text{аморфний})$, $\lg K_{s0} = -15,52$, $\lg \beta_1 = 5,04$, $\lg \beta_2 = 11,09$, $\lg \beta_3 = 13,52$, $\lg \beta_4 = 14,8$, $\lg \beta_{12} = 5,0$, $\lg \beta_{62} = 26,2$ [$I=0$];
 (c) $\text{Pb}(\text{OH})_2(s, \text{жовтий})$, $\lg K_{s0} = -15,1$, $\lg \beta_1 = 6,29$, $\lg \beta_2 = 10,87$, $\lg \beta_3 = 13,93$, $\lg \beta_{43} = 32,10$, $\lg \beta_{44} = 35,11$, $\lg \beta_{86} = 68,36$ [$I=0$];
 (d) $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$, $\lg K_{s0} = -38,8$, $\lg \beta_1 = 11,81$, $\lg \beta_2 = 22,32$, $\lg \beta_3 = 30$, $\lg \beta_4 = 34,4$, $\lg \beta_{22} = 25,04$ [$I=0$];

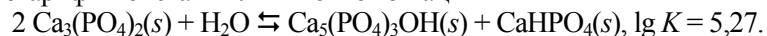
- (e) $\text{Ni}(\text{OH})_2(s)$, $\lg K_{s0} = -15,2$, $\lg \beta_1 = 4,14$, $\lg \beta_2 = 8,9$,
 $\lg \beta_3 = 11,12$, $\lg \beta_4 = 12$, $\lg \beta_{12} = 3,2$, $\lg \beta_{44} = 28,25$ [$I=0$];
- (f) $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$, $\lg K_{s0} = -19,32$, $\lg \beta_1 = 6$, $\lg \beta_2 = 10,7$, $\lg \beta_3 = 14,2$,
 $\lg \beta_4 = 16,4$, $\lg \beta_{22} = 17,63$ [$I=0$];
- (g) $\text{Cd}(\text{OH})_2(s, \beta)$, $\lg K_{s0} = -14,35$, $\lg \beta_1 = 3,92$, $\lg \beta_2 = 7,64$,
 $\lg \beta_3 = 8,69$, $\lg \beta_4 = 8,64$, $\lg \beta_{12} = 4,61$, $\lg \beta_{44} = 23,13$ [$I=0$];
- (h) $\text{AgOH}(s)$, $\lg K_{s0} = -7,71$, $\lg \beta_1 = 2,0$, $\lg \beta_2 = 4,0$ [$I=0$].

Вправа 2.6. Що означає константа лінійної комбінації реакцій? У довіднику [4, с. 72] наведено:

$$\lg K_s(5 \text{Ca}^{2+}, 3 \text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-) = -57,8, \lg K_s(3 \text{Ca}^{2+}, 2 \text{PO}_4^{3-}) = -28,70,$$

$$\lg K_s(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-}) = -6,57.$$

Використовуючи їх та логарифми констант стійкості іона HPO_4^{2-} ($\lg K_{\text{H1}} = 12,30$), й автопротолізу ($\lg K_w = -14,00$), можна обчислити логарифм константи лінійної комбінації



Що означає результат? Які корективи Ви внесли б у довідник й у поширені підручники з хімії для середньої школи?

Зауваження. Описано методику визначення фосфатної кислоти, не рекомендовану для точного аналізу [5, с. 580-581], де стверджують, що формула осаду $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$, і вимагають строго дотримуватись умов. Можливо, тут утворюється суміш $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(s)$ та $\text{CaHPO}_4(s)$. На осадженні $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(s)$ ґрунтується швидка методика [6, с. 172]. Фосфатну кислоту визначають як триосновну лише за методикою титрування із осадженням $\text{Ag}_3\text{PO}_4(s)$ [7, с. 873].

Вправа 2.7. Із напівреакцій скласти рівняння реакцій та обчислити логарифми їх констант:

- (a) окиснення $\text{As}(\text{OH})_4^-$ дією I_3^- (лужне середовище),
 $\text{AsO}_4^{3-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_4^- + 4 \text{OH}^-$,
 $E^\circ = -0,67 \text{ В}$, $\lg K = -22,7$,
 $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$, $E^\circ = 0,536 \text{ В}$, $\lg K = 18,1$;
- (b) окиснення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ дією I_3^- ; відомості про I^- у варіанті (a),
 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $E^\circ = 0,09 \text{ В}$, $\lg K = 3$;
- (c) окиснення $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ дією MnO_4^- (кисле середовище),
 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $E^\circ = -0,49 \text{ В}$, $\lg K = -15,9$,
 $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,51 \text{ В}$, $\lg K = 127,5$;
- (d) окиснення Fe^{2+} дією MnO_4^- (кисле середовище),
 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $E^\circ = 0,771 \text{ В}$, $\lg K = 13,0$,

- відомості про Mn – у варіанті (c);
- (e) окиснення Fe^{2+} дією $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі, відомості про Fe – у варіанті (d),
 $(1/2) \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + (7/2) \text{H}_2\text{O}$,
 $E^\circ = 1,33 \text{ В}$, $\lg K = 64,7$;
- (f) окиснення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ дією Fe^{3+} ; відомості про $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – у варіанті (a), про Fe^{3+} – у варіанті (d);
- (g) окиснення N_2H_5^+ дією HNO_2 (кисле середовище),
 $\text{N}_2(\text{g}) + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$, $E^\circ = -0,23 \text{ В}$, $\lg K = -15,6$,
 $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$, $E^\circ = 0,983 \text{ В}$, $\lg K = 16,6$;
- (h) окиснення Fe^{2+} дією HgCl_4^{2-} у середовищі HCl ; випадає $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ й утворюється комплекс FeCl_2^+ , відомості про Fe^{3+} – у варіанті (d),
 $2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$, $E^\circ = 0,907 \text{ В}$, $\lg K = 30,7$,
для Hg^{2+} і Cl^- , $\lg \beta_4 = 15,1$ [$I=0,5$] $\lg K_s(\text{Hg}_2^{2+}, 2 \text{Cl}^-) = -16,88$ [$I=0,5$];
- (i) окиснення $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ дією NO_3^- у суміші розчинів HCl та HNO_3 , «царській горілки»; утворюються хлорокомплекси HgCl_4^{2-} , відомості про Hg^{2+} та Cl^- – у варіанті (h),
 $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$, $E^\circ = 0,96 \text{ В}$, $\lg K = 48,7$;
- (j) окиснення $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$ у HgCl_4^{2-} розчином Br_2 у середовищі розведеної HCl ; утворюються хлоро- й бромкомплекси (прийняти, що переважно HgCl_2 й HgBr_2 , бо невідома стійкість різнолігандних комплексів, таких як HgClBr); відомості про Hg – у варіанті (h), для Hg^{2+} і Cl^- : $\lg \beta_2 = 13,22$, а для Hg^{2+} і Br^- $\lg \beta_2 = 17,1$ [$I=0,5$],
 $(1/2) \text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$, $E^\circ = 1,08 \text{ В}$, $\lg K = 18,3$;
- (k) окиснення $\text{HgS}(s)$ дією NO_3^- у суміші розчинів HCl та HNO_3 – «царській горілки»; утворюються $\text{S}(s)$ та хлорокомплекси HgCl_4^{2-} ; окисно-відновні напівреакції дивись варіанти (f) та (i);
 $\lg K_s(\text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{чорний}) = -51,0$ [$I=1,0$];
- (l) відновлення Cu^{2+} дією NH_3OH^+ у середовищі розведеної хлороводневої кислоти, якщо
 $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{OH}^+$, $E^\circ = -1,87 \text{ В}$, $\lg K = -63,2$,
 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $E^\circ = 0,17 \text{ В}$, $\lg K = 2,9$, $\lg K_s(\text{Cu}^+, \text{Cl}^-) = -7,38$;
- (m) окиснення HS^- дією $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ у слабколужному середовищі (амонійний буфер);
 $\text{S}(s) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$, $E^\circ = 0,141 \text{ В}$, $\lg K = 4,7$,
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $E^\circ = 0,355 \text{ В}$, $\lg K = 6,00$,
для S^{2-} відомо, що $\lg K_{\text{H1}} = 13,9$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,02$.

Вправа 2.8. Знайти лінійні комбінації реакцій та величини логарифмів їх констант ЗДМ, що пояснюють такі спостереження:

- $\text{AgCl}(s)$ розчиняється у водянному NH_3 ;
- $\text{PbSO}_4(s)$ розчиняється у розчині NaOH ;
- $\text{PbSO}_4(s)$ розчиняється у розчині HNO_3 ;
- $\text{BaSO}_4(s)$ перетворюється у $\text{BaCO}_3(s)$ дією розчину Na_2CO_3 ;
- синій розчин $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ переходить у жовтий дією H_2O_2 у лужному середовищі;
- $\text{BiI}_3(s)$ дає жовто-оранжевий розчин із надлишком розчину KI ;
- $\text{HgI}_2(s)$ дає жовто-оранжевий розчин із надлишком розчину KI ;
- білий осад $\text{Bi}(\text{OH})_3(s)$ переходить у чорний дією розчину SnCl_2 у середовищі HCl ;
- із розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ випадає сірий осад дією розчину $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ у суміші HCl й надлишку водяного NH_3 ;
- із розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ випадає сірий осад дією розчину H_2O_2 у суміші HCl й надлишку водяного NH_3 ;
- $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ розчиняється у водянному NH_3 ;
- із суміші розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та KI випадає забарвлений осад, а із розчину можна вилучити I_2 у розчинник CCl_4 , що не змішується із водою і I_2 у якому дає фіолетовий розчин.

3. КОНЦЕНТРАЦІЙНО-ЛОГАРИФМІЧНІ ДІАГРАМИ (КЛД)

3.1. КЛД для гетерогенних систем

Закон дії мас – одночленний алгебраїчний вираз, де показники ступеня при рівноважних концентраціях можуть бути різними. Тому графіки залежності між рівноважними концентраціями різні за формою, їх незручно будувати як допоміжний засіб досліджень. Але логарифми рівноважних концентрацій залежать один від одного лінійно, із множниками – стехіометричними коефіцієнтами. Графіки у подвійних логарифмічних координатах – прямі лінії – легко будувати й сприймати. Ще одна значна перевага таких координат: за ними можна вивчати як великі, так і малі рівноважні концентрації (а рівноважні концентрації змінюються на багато порядків!).

Концентраційно-логарифмічні діаграми (КЛД) – це сукупність графіків логарифмів рівноважних концентрацій продуктів реакцій, $\lg [A_i]$, як функцій так званої «головної змінної» – величини $pX = -\lg [X]$. Звичайно, X – або іон водню H^+ (тоді $pX = \text{pH}$), або ліганд L у комплексах, або електрон, e^- , у відновленні,

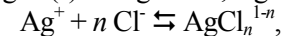
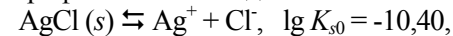
$$pe = E/k,$$

де k – множник Нернста. Часто досить лише ескіза КЛД, без деталей, лише із частинами графіків для найбільших концентрацій. Графіки зручно будувати і сприймати зверху вниз та зліва направо – так, як ми пишемо тексти. Таким умовам відповідають згадані координати КЛД, вироблені скандинавською педагогічною школою. Деякі автори із замалим досвідом роботи із графіками вибирають незручні змінні $pA_i = -\lg [A_i]$, для яких ті частини КЛД, що нас найбільше цікавлять, доводиться будувати знизу вгору.

Звичайно у ЗДМ для гетерогенних систем дві змінні рівноважні концентрації, й графік взаємної залежності їх логарифмів є прямою.

Приклад 3.1. КЛД (головна змінна $p\text{Cl}$) для комплексів у насиченому розчині $\text{AgCl}(s)$.

Розв'язок. Логарифми констант – для 20°C та $I=4$:



$$\lg \beta_n = 3,45 (n=1), 5,57 (n=2), 6,0 (n=3).$$

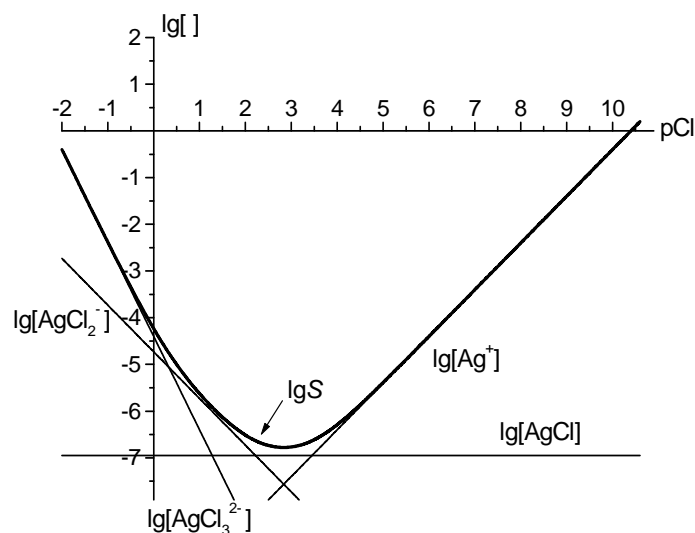
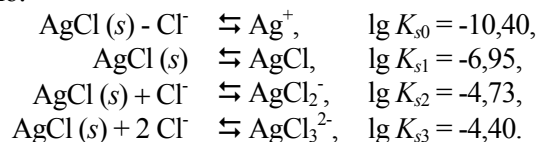


Рис. 3.1. КЛД для системи $\text{AgCl}(s) - \text{pCl}$ (приклад 3.1). Плавна крива – логарифм розчинності $\text{AgCl}(s)$, що обговорений у розділі 3.2.

Крок 1. Складімо лінійні комбінації реакцій, у яких із твердої фази, $\text{AgCl}(s)$, та пов'язаного із головною змінною іона, Cl^- , утворюється комплекс та розрахуємо $\lg K_{sn} = \lg K_{s0} + \lg \beta_n$. Здобуємо:



Крок 2. Будуємо прямі (рис. 3.1), що відповідають логарифмічній формі ЗДМ цих реакцій,

$$\lg [\text{AgCl}_i^{1-i}] = \lg K_{si} + (1 - i) \text{pCl}.$$

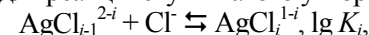
Ці рівняння можна й не записувати, уявляючи, що прямі перетинають вісь ординат у точках $\lg K_{sn}$, а тангенси їх кутів нахилу дорівнюють (з протилежним знаком) коефіцієнтам при Cl^- у реакціях. Оскільки $\text{AgCl}(s)$ незаряджений, а заряд Cl^- дорівнює (-1), то цей коефіцієнт (i відповідний тангенс) дорівнює зарядові продукту реакції (включаючи знак заряду!). Напрямок нахилу узгоджується з простими уявленнями про зміщення рівноваги: із

зростом pCl зменшується $[\text{Cl}^-]$, через зсув відповідних рівноваг зростає $\lg [\text{Ag}^+]$, не змінюються $\lg [\text{AgCl}]$, зменшуються логарифми рівноважних концентрацій аніонних комплексів.

Будуючи пряму, обчислимо координати двох її точок. Точку на осі ординат ми уже маємо, а другу виберемо подалі від першої, зменшуючи похибки креслення, – наприклад, на осі абсцис.

Для графіка $\lg [\text{Ag}^+]$ тангенс дорівнює 1, отже, зміна абсциси пов'язана з рівною їй зміною ординати. Графік проводимо через точки (0; -10,40) та (10,40; 0). Для графіка $\lg [\text{AgCl}_2^-]$ тангенс дорівнює (-2), і графік проводимо через точки (0; -4,40) та $(-4,40 / 2 = -2,2; 0)$. Аналогічно будемо й інші графіки. Графіки перетинаються при абсцисах pCl , що дорівнюють логарифмам ступінчатих констант стійкості (дивись підрозділ 3.4).

Згідно ЗДМ для реакцій ступінчатого утворення комплексів,



концентрації $[\text{AgCl}_i^{1-i}] = [\text{AgCl}_{i-1}^{2-i}]$ при $\text{pCl} = \lg K_i$. Це абсциса точки перетину графіків величин $\lg [\text{AgCl}_i^{1-i}]$ для комплексів, що відрізняються за складом на 1 ліганд Cl^- . Такі точки можуть бути зручними для побудови КЛД або для додаткового контролю її правильності. Так, на рис. 3.1 абсциси (значення pCl) точок перетину горизонтального графіка $\lg [\text{AgCl}]$ із похилими графіками $\lg [\text{Ag}^+]$ та $\lg [\text{AgCl}_2^-]$ дорівнюють $\lg K_1 = \lg \beta_1 = 3,45$ та $\lg K_2 = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 = 5,57 - 3,45 = 2,12$.

Приклад 3.2. КЛД (головна змінна pH) для насиченого розчину $\text{Al}(\text{OH})_3(s, \text{аморфн.})$.

Розв'язок. Тут: $\lg K_w = -14,00$, $\lg K_{s0}(\text{Al}(\text{OH})_3) = -32,34$; для Al^{3+} та OH^- : $\lg \beta_1 = 9,03$, $\lg \beta_2 = 18,69$, $\lg \beta_3 = 26,99$, $\lg \beta_4 = 32,99$, $\lg \beta_{22} = 20,30$, $\lg \beta_{43} = 42,05$.

Крок 1. Пов'язуючи логарифми рівноважних концентрацій гідроксокомплексів із pH , використовуємо ЗДМ реакцій, у яких беруть участь тверда фаза, іон H^+ та комплекс у розчині. Це реакції, обговорені у прикладі 2.11, для яких: $\lg *K_{s0} = 9,66$, $\lg *K_{s1} = 4,69$, $\lg *K_{s2} = 0,35$, $\lg *K_{s3} = -5,35$, $\lg *K_{s4} = -13,35$, $\lg *K_{s22} = 11,64$, $\lg *K_{s43} = 15,03$.

Крок 2. Будуємо прямі (рис. 3.2)

$$\lg [\text{Al}(\text{OH})_j^{3-j}] = \lg *K_{sji} + (j - 3) \text{pH},$$

що перетинають вісь ординат у точках $\lg *K_{sji}$. Тангенси кутів нахилу протилежні за знаком зарядові продукту реакції. Напрямок нахилу узгоджуємо із уявленнями про зсув рівноваг: із зростом pH зменшується $[\text{H}^+]$, $\lg [\text{Al}^{3+}]$ та відповідні величини для катіонних

комплексів, не змінюється $[Al(OH)_3]$, зростають концентрації аніонних комплексів.

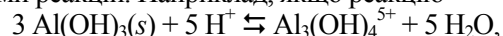
Великі $lg *K_{sj}$ не варто відкладати на осі ординат, бо відповідні концентрації нездійсненні, і КЛД невиправдано витягнеться вгору. Вибираймо інші точки, наприклад, точку перетину із віссю абсцис.

Так, неможливе значення $[AlOH^{2+}] = *K_{s2} = 10^{4,69}$ моль/л. Для графіка $lg [AlOH^{2+}]$ тангенс кута нахилу дорівнює (-2), і спуск від точки (0; 4,69) до осі абсцис змінить абсциси на $4,69 / 2 \approx 2,3$ (наближено, точніше не побудуєш!). На вісь абсцис наносимо точку (2,3; 0). Як другу візьмімо далеку точку, із абсцисою 10. Різниця цих абсцис є $10 - 2,3 = 7,7$, а різниця ординат удвічі більша, тобто $2 \cdot 7,7 = 15,4$. Отже, координати другої точки (10; -15,4). Аналогічно будуюмо інші графіки.

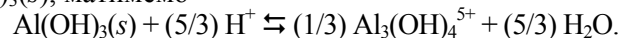
Концентрації $[Al(OH)_j^{3-j}] = [Al(OH)_{j+1}^{2-j}]$ при $pH = -lg *K_{j+1}$. Це – абсциса точки перетину графіків величин $lg [Al(OH)_j^{3-j}]$ для комплексів, що відрізняються за складом на 1 ліганд OH^- . Такі точки зручні для побудови КЛД або для додаткового контролю її правильності. Так, на рис. 3.1 абсциси (значення pH) точок перетину горизонтального графіка $lg [Al(OH)_3]$ із похилими графіками $lg [Al(OH)_2^+]$ та $lg [Al(OH)_4^-]$ дорівнюють $-lg *K_3 = -lg \beta_3 + lg \beta_2 + K_w = 5,0$ та $-lg *K_4 = -lg \beta_4 + lg \beta_3 + K_w = 8,0$.

Як і на рис. 3.1, крім графіків для логарифмів концентрацій, побудовано логарифм розчинності. Щоб у розділі 3.2 було легше пов'язати між собою ці графіки, будуюмо не логарифми концентрацій гідроксокомплексів, а логарифми концентрацій частинок, еквівалентних формульній одиниці осаду, $Al(OH)_3(s)$. Термін “формульна одиниця” розповсюджений в іноземній літературі, бо неможливо коректно виділити молекулу у твердій речовині.

Еквівалентність встановлюємо за стехіометричними коефіцієнтами реакцій. Наприклад, якщо реакцію



із “звичайними”, цілими коефіцієнтами, розділити на 3, стехіометричний коефіцієнт при формульній одиниці $Al(OH)_3(s)$, матимемо



Еквівалент, $(1/3) Al_3(OH)_4^{5+}$, відповідає формульній одиниці $Al(OH)_3(s)$. Розраховуючи розчинність осаду (його витрати на

утворення всіх видів частинок у розчині), зручно вживати концентрації еквівалентів, пов'язані із концентраціями продуктів очевидними співвідношеннями. Так, для розглядуваного комплексного іона маємо

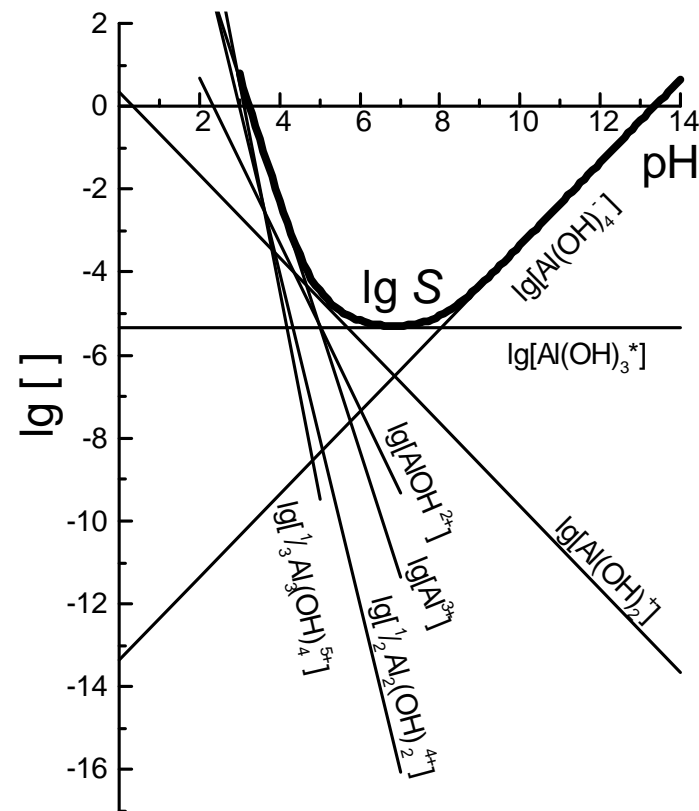
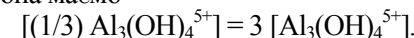


Рис. 3.2. КЛД для системи $Al(OH)_3(s) - pH$ (приклад 3.2). Плавна крива – логарифм розчинності $Al(OH)_3(s)$, що обговорений у розділі 3.2.

Це можна наочно порівняти з повсякденними уявленнями. Так, якщо ми розріжемо яблука, кожне на 3 частини, то число третин буде втричі більше, ніж вихідних яблук. Так само і кількість речовини $(1/3) Al_3(OH)_4^{5+}$, і концентрація еквівалента втричі більша, ніж у іона $Al_3(OH)_4^{5+}$. Ми повернемося до

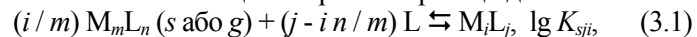
еквівалентів у главах 11 та 12. Графік для логарифма концентрації еквівалента йде паралельно графікові логарифма концентрації. В нашому прикладі

$$\lg [(1/3) \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}] = \lg 3 + \lg [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}] \approx 0,5 + \lg [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}].$$

Це ми враховуємо, будуючи рис. 3.2. Величину так званого фактора еквівалентності, що показує, яку частку від формульної одиниці становить еквівалент, визначити легко. Так, коли еквівалент – це $(1/3) \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, то фактором еквівалентності є $(1/3)$. Зв'язок фактора еквівалентності із стехіометричними коефіцієнтами реакції є дуже простим, потребуючи лише двох коефіцієнтів – при речовині у твердій фазі та при обговорюваній частинці у розчині. Розставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, ми перш за все урівняли число атомів Al у обох його частинах. По одному атомові Al наявні якраз у $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ та $(1/3) \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, отже, останній є еквівалентом.

Алгоритм побудови КЛД. Узагальнюючи операції, розглянуті в прикладах 3.1 та 3.2, сформулюємо алгоритм із двох кроків:

1. Лінійними комбінаціями привести реакції до



і обчислити їх логарифми констант. У реакції можна включити й розчинник H_2O , концентрація якого не входить у ЗДМ.

2. Побудувати прямі

$$\lg [\text{M}_i\text{L}_j] = \lg K_{sji} - (j - i n/m) \text{pL} \quad (3.2a)$$

або

$$\lg [\text{M}_i\text{L}_j] = \lg K_{sji} - (j - i n/m) \text{pL} + (i/m) \lg p(\text{M}_m\text{L}_n(\text{g})), \quad (3.2b)$$

де $p(\text{M}_m\text{L}_n(\text{g}))$ – заданий парціальний тиск газової фази. Прямі відсікають на осі ординат відрізки $\lg K_{sji}$ із нахилом до осі абсцис під кутом, тангенс якого дорівнює $(j - i n/m)$.

Якщо головною змінною є $\text{pX} = \text{pM}$ у алгоритмі змінюються індекси у формулах (взаємна заміна i та j , m та n).

Не наслідуйте алгоритм наосліп, ще й намагаючись знайти відповідність між індексами у конкретних сполуках та у формулах (3.1) та (3.2). Краще вживайте лінійні комбінації реакцій для конкретної системи, обчислюючи як $\lg K_{sji}$, так і стехіометричні коефіцієнти, що визначають нахил графіків. Якщо іон X однозарядний, то тангенс кута нахилу – коефіцієнт $(j - i n/m)$ у рівняннях (3.1) та (3.2) – дорівнює абсолютній величині заряду продукту. Напрямок нахилу узгоджуємо із хімічними уявленнями, як у прикладах 3.1 та 3.2. Якщо X багатозарядний, його заряд буде

коефіцієнтом пропорційності між зарядом продукту і тагненсом кута нахилу.

3.2. Графіки логарифмів розчинності

Розчинність – це концентрація речовини, що перейшла у насичений розчин. Розгляньмо, скільки формульних одиниць $\text{AgCl}(\text{s})$ витрачається у прикладі 3.1 на частинки продуктів у розчині. Використовуємо термін “формульна одиниця”, бо окремої “частинки” твердої фази $\text{AgCl}(\text{s})$ не існує. По 1 формульній одиниці $\text{AgCl}(\text{s})$ витрачається на частинку як Ag^+ , так і AgCl (у розчині!), AgCl_2^- та AgCl_3^{2-} . Розчинність – сума усіх внесків,

$$S(\text{AgCl}(\text{s})) = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] = \Sigma [\text{AgCl}_j^{1-j}].$$

Логарифм суми приблизно дорівнює логарифмові найбільшого доданка. Враховуємо й стехіометричні коефіцієнти у реакціях. Так, у прикладі 3.2 для багатоядерних продуктів враховуємо, що на $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ та $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ витрачається відповідно $(1/2) \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ та $(1/3) \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, отже

$$S(\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})) = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [(1/2) \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [(1/3) \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}].$$

У загальному випадку

$$\text{M}_m\text{L}_n(\text{s} \text{ або } \text{g}) + \{(j/i) - n\} \text{L} \rightleftharpoons (m/i) \text{M}_i\text{L}_j. \quad (3.3)$$

Традиційно, обговорюючи розчинність, еквівалентів не вживають. Ми $(m/i) \text{M}_i\text{L}_j$ вважатимемо за еквівалент, що відповідає формульній одиниці $\text{M}_m\text{L}_n(\text{s} \text{ або } \text{g})$. Рівноважна концентрація еквівалента –

$$[(m/i) \text{M}_i\text{L}_j] = (i/m) [\text{M}_i\text{L}_j]. \quad (3.4)$$

Усупереч традиціям, поняття еквівалентів доцільне й при $(m/i) > 1$. Розчинність дорівнює сумі внесків усіх продуктів,

$$S = \Sigma \Sigma (i/m) [\text{M}_i\text{L}_j] = \Sigma \Sigma [(m/i) \text{M}_i\text{L}_j], \quad (3.5)$$

де подвійні суми – за індексами i та j . Логарифм суми наближено дорівнює логарифмові найбільшого доданка. Якщо для всіх продуктів фактор еквівалентності $(m/i) = 1$, то приблизний графік $\lg S$ – це ламана, верхня обвідна (російською – *огібающая*) графіків КЛД. Для $(m/i) \neq 1$ графік

$$\lg [(m/i) \text{M}_i\text{L}_j] = \lg (i/m) + \lg [\text{M}_i\text{L}_j] \quad (3.6)$$

йде паралельно графікові $\lg [\text{M}_i\text{L}_j]$, відступаючи на $\lg (m/i)$. Наближено $\lg S$ є верхньою обвідною графіків $\lg [(m/i) \text{M}_i\text{L}_j]$. На рис. 3.1 та 3.2 графіки $\lg S$ наведено жирними лініями.

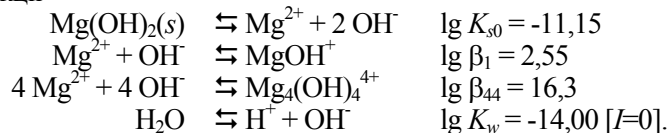
Інтервал значень pL , близьких до мінімуму розчинності, часто збігається з областю переважання незарядженого комплексу.

Звичайно це інтервал між точками перетину горизонтальної лінії $\lg [M_n L_n]$ із похилими графіками, що відповідають найближчим за складом одноядерним комплексам, як у прикладах 3.1 та 3.2, де концентрація $[AgCl]$ перевищує $[Ag^+]$ та $[AgCl_2^-]$ при $2,12 < pCl < 3,45$, а концентрація $[Al(OH)_3]$ перевищує $[Al(OH)_2^+]$ та $[Al(OH)_4^-]$ при $5,0 < pH < 8,0$. Часто не варто будувати всю КЛД. У сумнівних випадках внесок інших комплексів уточнюємо, будуючи графіки для сусідніх за складом комплексів.

Умови відокремлення компонентів – типові проблеми технології та аналітичної хімії. Один із компонентів має майже повністю перейти в іншу фазу, а інший практично повністю залишитися у вихідній фазі. Ці умови можна наочно представити на спільній КЛД для різних сполук.

Приклад 3.3. Відокремлення $Al(OH)_3(s)$ від $Mg(II)$, що застається у розчині при $c(Mg^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л.

Розв'язок. На рис. 3.3 зіставлені графіки $\lg S$ для $Al(OH)_3(s)$ та $Mg(OH)_2(s)$. Перший уже розглянуто (рис. 3.2), в основі другого – реакції



Залишаючи в хімічному аналізі 10^{-4} г $Al(III)$ у 0,2 л розчину, маємо $S(Al(OH)_3) < (10^{-4} \text{ г}) / \{(27 \text{ г/моль}) (0,2 \text{ л})\} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lg S(Al(OH)_3) < -4,7$,

чому відповідає $5,0 < pH < 8,6$. А якщо $pH < 9,4$, то

$$S(Mg(OH)_2) > 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

й у розчині залишається весь $Mg(II)$. Умови сумісні: $Al(III)$ осаджуємо, залишивши в розчині $Mg(II)$.

3.3. Вправи із гетерогенних систем

Вправа 3.1. Побудувати графіки (головна змінна – “показник” концентрації ліганда) для розчинів:

- (a) $AgSCN(s), SCN^-$ (b) $AgBr(s), Br^-$ (c) $AgI(s), I^-$ (d) $BiI_3(s), I^-$
 (e) $PbCl_2(s), Cl^-$ (f) $PbI_2(s), I^-$ (g) $CaC_2O_4(s), C_2O_4^{2-}$
 (h) $PbBr_2(s), Br^-$ (j) $PbF_2(s), F^-$ (k) $HgI_2(s), I^-$

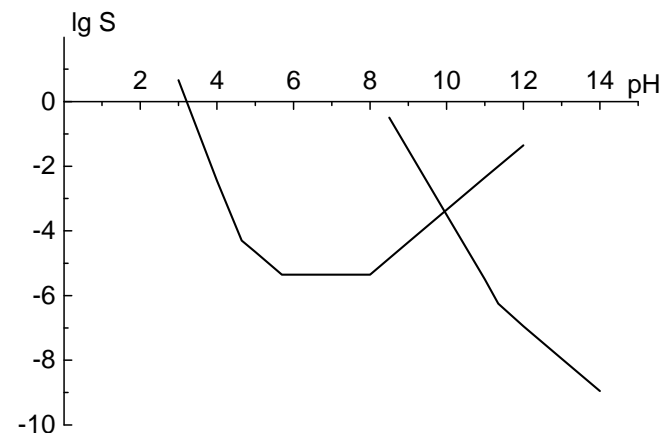


Рис. 3.3. Ескізи графіків $\lg S$ для $Al(OH)_3(s)$ (переважно ліва частина рисунка) та $Mg(OH)_2(s)$ (переважно права частина). Спряження відрізків ламаних не показані. Проведено лише ті фрагменти графіків $\lg []$, що істотно впливають на форму графіків $\lg S$.

Вправа 3.2. Побудувати графіки (головна змінна pH) для розчинів:

- (a) $Mg(OH)_2(s)$ (b) $Ca(OH)_2(s)$ (c) $Mn(OH)_2(s)$ (d) $Fe(OH)_2(s)$
 (e) $Fe(OH)_3(s)$ (f) $Co(OH)_2(s)$ (g) $Ni(OH)_2(s)$ (h) $Cu(OH)_2(s)$
 (i) $AgOH(s)$ (j) $Zn(OH)_2(s)$ (k) $Cd(OH)_2(s)$ (l) $Hg(OH)_2(s)$
 (m) $Pb(OH)_2(s)$ (n) $Sr(OH)_2(s)$ (o) $Cr(OH)_3(s)$.

Вправа 3.3. Побудувати КЛД (головна змінна pH) для систем із газовою фазою ($\lg K_p$ відповідає рівновазі $A(g) \rightleftharpoons A$):

- (a) $p(H_2S) = 1 \text{ атм, } \lg K_p = -0,99$, для іона S^{2-} відомо, що $\lg K_{H1} = 13,9, \lg K_{H2} = 7,02 [I=0]$;
 (b) $p(SO_2) = 1 \text{ атм, } \lg K_p = 0,09$, для іона SO_3^{2-} відомо, що $\lg K_{H1} = 7,18, \lg K_{H2} = 1,91 [I=0]$;
 (c) $p(CO_2) = 1 \text{ атм, } \lg K_p = -1,46$, для іона CO_3^{2-} відомо, що $\lg K_{H1} = 10,33, \lg K_{H2} = 6,35 [I=0]$.

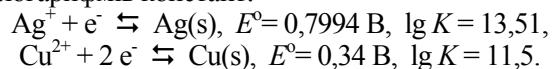
Вправа 3.4. Задано суміші катіонів

- (a) Zn^{2+} та Mg^{2+} (b) Ni^{2+} та Zn^{2+} (c) Ni^{2+} та Al^{3+} (d) Cd^{2+} та Al^{3+}
 (e) Fe^{3+} та Al^{3+} (f) Cu^{2+} та Al^{3+} (g) Cd^{2+} та Zn^{2+} (h) Fe^{3+} та Zn^{2+}
 (i) Cu^{2+} та Zn^{2+} (j) Cd^{2+} та Fe^{2+} (k) Cd^{2+} та In^{3+} (l) Fe^{2+} та In^{3+} .

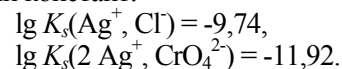
Початкові концентрації кожного із них $c = 0,01$ моль/л. Розгляньте інтервали значень pH , при яких ці компоненти відокремлюються

осадженням їх гідроксидів (варіанти $a - i$) або сульфідів при $p(\text{H}_2\text{S}) = 0,1013 \text{ МПа} = 1 \text{ атм} = \text{const}$, (варіанти $j - l$, $\lg K_s(\text{Cd}^{2+}, \text{S}^{2-}) = -27,0$, $\lg K_s(\text{Fe}^{2+}, \text{S}^{2-}) = -18,1$, $\lg K_s(2 \text{ In}^{3+}, 3 \text{ S}^{2-}) = -73,2$, $\lg K(2 \text{ H}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})) = 21,9$). Відокремлення іона M вважати за успішне, якщо $S(\text{M}(\text{OH})_i(\text{s})) \leq 10^{-5} \text{ моль/л}$ або $S(\text{M}_i\text{S}_i(\text{s})) \leq 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Вправа 3.5. Вибрати окисний потенціал, $E = k \text{ ре}$, що забезпечує відокремлення суміші катіонів із $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$ відновленням до елементного стану. Відокремлення іона M вважати за успішне, якщо $[M] \leq 10^{-6} \text{ моль/л}$. Значення логарифмів констант:



Вправа 3.6: індикація в осаджувальному титруванні. Титруючи аргентометрично хлорид із концентрацією $c(\text{Cl}^-) = 0,01 \text{ моль/л}$, увели хромат калію у концентрації $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ (індикатор). Яка частка вихідного хлориду залишиться в розчині до початку осадження $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$? Логарифми констант:



3.4. Умови переважання в гомогенних системах

Розгляньмо реакції утворення одноподібних продуктів M із лігандом L ,



Область переважання ML_k – це значення $pL = -\lg [L]$, де рівноважна концентрація $[\text{ML}_k]$ більша за концентрацію $[\text{ML}_i]$ будь-якого іншого продукту, із $i \neq k$. Згідно ЗДМ,

$$\lg ([\text{ML}_i] / [\text{ML}_{i+1}]) = \lg K_i - pL. \quad (3.8)$$

На границі областей переважання

$$[\text{ML}_i] = [\text{ML}_{i+1}], \quad pL = \lg K_i. \quad (3.9)$$

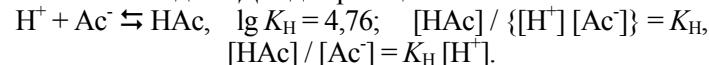
Якщо $pL > \lg K_i$, то $[\text{ML}_{i+1}] > [\text{ML}_i]$, а якщо $pL < \lg K_i$, то $[\text{ML}_i] > [\text{ML}_{i+1}]$. Знаки нерівностей просто узгодити з хімічними уявленнями: чим більше pL , тим менше $[L]$, і рівновага зміщується ліворуч.

Умови переважання для насичених розчинів ми вже розглядали у попередніх розділах. Зокрема, вони часто допомагають знайти інтервал значень pL , близький до мінімуму розчинності.

У наближених оцінках застосовуємо $\lg K_i$, що відповідають різним іонним силам. Для кількісних розрахунків застосовуємо $\lg K_i^c$.

Приклад 3.4. Області pH , де переважають продукти кислотно-основних перетворень оцтової кислоти.

Розв'язок. Згідно ЗДМ для реакції



Там, де переважає HAc , тобто там, де $[\text{HAc}] > [\text{Ac}^-]$, маємо

$$[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_H [\text{H}^+] > 1, \lg \{K_H [\text{H}^+]\} > 0,$$

$$\lg K_H + \lg [\text{H}^+] = \lg K_H - pH > 0, \lg K_H > pH.$$

Там, де переважає Ac^- , тобто там, де $[\text{Ac}^-] > [\text{HAc}]$, маємо

$$[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_H [\text{H}^+] < 1, \lg \{K_H [\text{H}^+]\} < 0,$$

$$\lg K_H + \lg [\text{H}^+] = \lg K_H - pH < 0, \lg K_H < pH.$$

Зобразимо області переважання наочно на осі pH :

HAc		Ac ⁻		
0	4,76	10	14	pH

Можна знайти границю областей, де $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$,

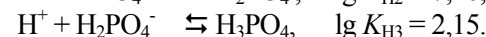
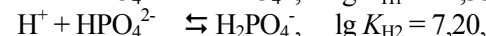
$$[\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = K_H [\text{H}^+] = 1, \lg \{K_H [\text{H}^+]\} = 0,$$

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

Зі спадом pH (зростом $[\text{H}^+]$) рівновага зміщується праворуч. Отже, лівіше за границю переважатиме HAc , а правіше переважатиме Ac^- .

Приклад 3.5. Області pH , де переважають продукти кислотно-основних перетворень фосфатної кислоти.

Розв'язок. Розгляньмо ступінчасті перетворення,

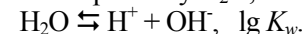


Співвідношення між областями зобразимо на осі pH ,

H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
0	2,15	7,20	12,35	pH

Границями є $pH = \lg K_{H1} = 12,35$ (для HPO_4^{2-} та PO_4^{3-}), $pH = \lg K_{H2} = 7,20$ (для H_2PO_4^- та HPO_4^{2-}), $pH = \lg K_{H3} = 2,15$ (для H_3PO_4 та H_2PO_4^-).

Нейтральне середовище відокремлює області переважання H^+ та OH^- – продуктів автопротолізу H_2O ,



Тут немає аналога М, бо концентрацію Н₂О не вводимо до ЗДМ. Залежність між [Н⁺] та [ОН⁻] –

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

У кислом розчині переважає Н⁺, [Н⁺] > [ОН⁻], у лужному – ОН⁻, [Н⁺] < [ОН⁻], нейтральний є границею,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \quad \text{pH} = -(\lg K_w) / 2.$$

У супереч розповсюдженому твердженню, у нейтральному середовищі не завжди рН = 7, бо на $\lg K_w^c$ впливають температура, коефіцієнти активності, вибір розчинника.

Колір індикаторів. Перехідне забарвлення відповідає околові границі областей переважання.

3.5. Ускладнення у визначенні областей переважання

Нормальна й аномальна послідовність констант. Якщо послідовність усіх N ступінчатих констант спадна,

$$K_1 > K_2 > \dots > K_N,$$

то у всіх N+1 реагентів існують області переважання, із границями рL = $\lg K_i$. Якщо ж $K_i < K_{i+1}$ (аномальна послідовність), то ML_i ніде не переважає. Для сусідніх областей переважання ML_i і ML_{i+j} (j > 1):

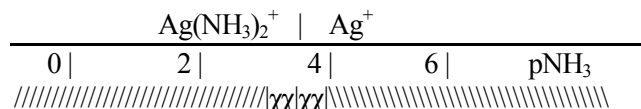
$\text{ML}_{i+j} \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_{i+j}, \quad \lg K = \lg \beta_{i+j} - \lg \beta_i = \lg K_{i+1} + \lg K_{i+2} + \dots + \lg K_{i+j},$
де $\lg \beta_0 = 0$, і, згідно ЗДМ,

$$\lg ([\text{ML}_{i+j}] / [\text{ML}_i]) = \lg K - j \text{pL}.$$

Границя областей переважання, $[\text{ML}_{i+j}] = [\text{ML}_i]$ при $\text{pL} = (\lg K) / j$, дорівнює середньому від логарифмів констант.

Приклад 3.6. Комплекси Ag⁺ із NH₃.

Розв'язок. Тут $\lg K_1 = 3,31$, $\lg K_2 = 3,91$, $K_1 < K_2$, отже, послідовність констант є аномальною. На допоміжній смужці схеми косим штрихом (\\) або (//) позначено області, де над AgNH₃⁺ переважають інші комплекси.



При $\text{pNH}_3 > \lg K_1 = 3,31$ маємо $[\text{AgNH}_3^+] < [\text{Ag}^+]$, а при $\text{pNH}_3 < \lg K_2 = 3,91$ маємо $[\text{AgNH}_3^+] < [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$. Ці області перекриваються. У AgNH₃⁺, проміжного комплексу, немає області переважання. Реагенти із областями переважання взаємно перетворюються за реакцією



Із ЗОМ маємо координату границі областей $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$,
 $\text{pNH}_3 = \lg K = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$.

Окисно-відновні рівноваги розглядаємо на осі ре аналогічно реакціям без проміжних ступеней, якщо у напівреакції витрачається більше за 1 е⁻. Напівреакції, у якій беруть участь еквіваленти, відповідає границя

$$(\lg K) / \nu_e = -k E^0.$$

Для багатьох напівреакцій такий простий підхід непридатний, бо у них, крім окисненої та відновленої форм, беруть участь Н⁺ чи ОН⁻, ліганди, або змінюється ядерність.

Алгоритм побудови областей переважання:

1. Знайти та нанести на вісь рL границі областей переважання. Для спадної послідовності ступінчатих констант стійкості значення рL на границях дорівнюють $\lg K_i$. Якщо таку послідовність порушено (вона є аномальною), то проміжні комплекси ніде не переважають. Границя для комплексів, найближчих за складом до ніде не переважаючих, дорівнює середньому арифметичному логарифмів ступінчатих констант аномальної послідовності.

2. До комплексу ML_i із найменшим числом координованих лігандів L (i = 0 для вільного М) віднести праву область; комплексам із зростаючим числом лігандів – області, що послідовно розташовані справа наліво; пропускаємо комплекси, що ніде не переважають.

3.6. КЛД для систем із одноподібними комплексами

Крім головної змінної рX = рL (або рН чи рс), у гомогенних реакціях міняємо принаймні 2 інших змінних, логарифмів рівноважних концентрацій. Якщо більшість М перетворилася у переважаючий продукт ML_i , то одна із залежних змінних є майже постійною, $\lg [\text{ML}_i] \approx \lg t(\text{M})$, де t(M) – загальна концентрація компонента М. Графік іншої змінної стає наближено лінійним. Умови наближення виконуються тим краще, чим глибше ми в області переважання ML_i . В областях для різних ML_k різними є наближені лінійні графіки $\lg [\text{ML}_i]$, й увесь наближений графік є ламаною.

Приклад 3.7. КЛД для кислотно-основних перетворень ацетату, $t(\text{HAc}) = t = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Якщо $\text{pH} < \lg K_H = 4,76$, то HAc переважає, і ми вдаємося до наближення $[\text{HAc}] \approx t(\text{Ac}^-) = t$. Тут наближений графік на КЛД – горизонтальний промінь (асимптота) $\lg [\text{HAc}] \approx \lg t$ від $-\infty$ до так званої точки системи (ТС), із абсцисою $\lg K_H$, границею областей переважання. У свою чергу, правіше за ТС переважає Ac^- , і ми вдаємося до наближення $[\text{Ac}^-] \approx t = 0,10$ моль/л. Шукаючи рівняння для $\lg [\text{HAc}]$, розглянемо реакцію і вираз ЗДМ для неї, $\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc}$, $\lg [\text{HAc}] = \lg K_H + \lg [\text{Ac}^-] - \text{pH} \approx \lg K_H + \lg t - \text{pH}$. При $\text{pH} = \lg K_H$ маємо $\lg [\text{HAc}] \approx \lg t$, і асимптота проходить через ТС як промінь вниз під кутом 45° (тангенс -1). Знак тангенса такий, що $\lg [\text{HAc}]$ зменшується, віддаляючись від ТС, бо графік не перевищує горизонтальної асимптоти – максимуму функції! КЛД (рис. 3.4а) доповнено графіком $\lg [\text{H}^+]$, що йде через початок координат, та графіком $\lg [\text{OH}^-]$, що йде через точку $(\text{pH} = -\lg K_w, 0)$. Тангенси для цих графіків відповідно дорівнюють (-1) й 1.

На уточненому графіку зломи замінюємо плавними спряженнями. На границі областей, де найбільше порушуються наближення $\lg [\text{HAc}] \approx \lg t$ або $\lg [\text{Ac}^-] \approx \lg t$, речовину із загальною концентрацією t поділено навпіл між HAc та Ac^- ,

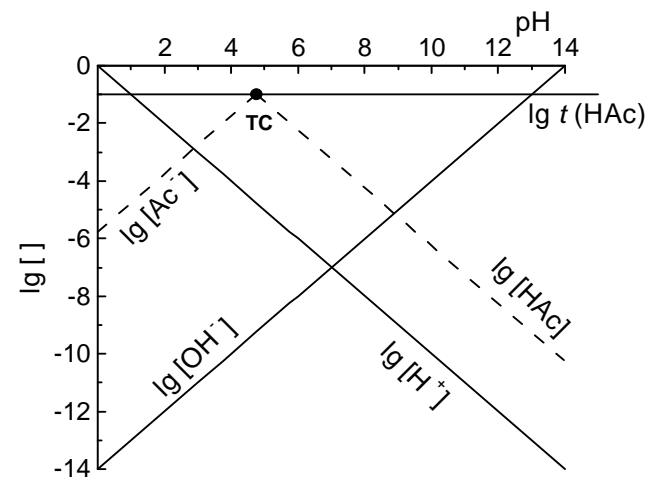
$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = t/2, \quad \lg [\text{HAc}] = \lg [\text{Ac}^-] = \lg t - \lg 2,$$

і згладжені графіки перетинаються на $\lg 2 \approx 0,3$ нижче за ТС (рис. 3.4б).

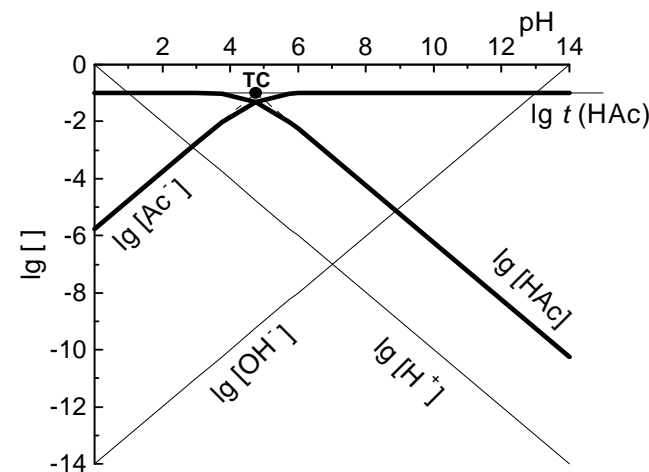
Аналогічно розглядаємо асимптоти для графіка $\lg [\text{Ac}^-]$. Тут горизонтальна асимптота – при $\text{pH} > \lg K_H = 4,76$, правіше за ТС, а лівіше за ТС йде асимптота вниз під кутом 45° (тангенс +1).

Алгоритм побудови КЛД для систем із одноядерними продуктами. Упростих випадках реакції та ЗДМ можна не записувати. Тангенс кута нахилу є різницею стехіометричних індексів при X у формулах двох частинок – тієї, що відповідає графікові, й переважаючої у відповідній області. Так, у прикладі 3.7, там, де HAc переважає, $\lg [\text{HAc}]$ горизонтальний, а там, де Ac^- переважає, тангенс за абсолютною величиною дорівнює 1 (Ac^- відрізняється від HAc на 1 H^+).

Якщо маємо більше двох областей переважання, для кожної – інше наближене рівняння, пов'язане із ЗДМ реакції перетворення продукту ML_i , що переважає, у ML_k , графік якого досліджуємо,



a



b

Рис. 3.4. КЛД для перетворень ацетату, $t(\text{HAc}) = t = 0,10$ моль/л. (а) ескіз перед побудовою спряжень; (б) КЛД.

$$\text{ML}_i + (k - i) \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_k, \quad \lg \beta_k - \lg \beta_i.$$

$$\lg [\text{ML}_k] = (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg [\text{ML}_i] + (i - k) \text{pL} \approx$$

$$\approx (\lg \beta_k - \lg \beta_i) + \lg t(\text{M}) + (i - k) \text{pL}.$$

Щоб координати точок перетину відрізків не знаходити із рівнянь, зауважмо, що функція неперервна, а графік наближеної функції – ламана зі зломами на границях областей переважання. Почнімо його із горизонтального відрізка між ТС й продовжимо похилими в інші області переважання. Отже, алгоритм побудови КЛД:

1. Обчислити значення головної змінної pL на границях областей переважання окремих частинок.

2. Нанести на діаграму точки системи (ТС) із абсцисами, що обчислені на кроці 1, і ординатою $\lg t(M)$.

3. Наближений графік $\lg [ML_k]$ почати із відрізка з кінцями у ТС на границях області переважання ML_k ; для частинки без області переважання – із ТС на границі областей переважання частинок, найближчих за складом до розглядуваної.

4. Графік продовжити в область переважання ML_i ламаною. Тангенс кута нахилу її відрізків дорівнює $(i - k)$, різниці стехіометричних індексів при L для частинки ML_i , що переважає у відповідній області, та ML_k . Кінці – на границях областей (під ТС).

5. Якщо точність графіків у околі ТС недостатня для розглядуваної проблеми, то замінити злами плавними спряженнями, точка перетину яких відхиляється від злому за ординатою на $\Delta = -\lg j$, де j – число сортів частинок, концентрації яких великі й майже рівні у ТС.

Алгоритм зручніший, ніж для гетерогенних систем. Графіки для найбільших концентрацій – горизонтальні відрізки та похилі, що безпосередньо від них відходять, відтворюємо (навіть в уяві!) за ступінчатими константами. Вирішуючи більшість проблем, обмежуємось найбільшими концентраціями, інформація про які міститься у верхній частині КЛД, і не проводимо спряжень, опускаючи 5-й крок.

Приклад 3.8. КЛД для $H_2C_2O_4$, $t(H_2C_2O_4) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна рН.

Розв'язок. Для H^+ та $C_2O_4^{2-}$ логарифми ступінчатих констант стійкості дорівнюють: $\lg K_{H1} = 4,266$, $\lg K_{H2} = 1,256$ [$I=0$]. Це рН границь областей переважання (крок 1). На кроці 2 наносимо 2 ТС із округленими значеннями координат (1,3, -1) та (4,3, -1), де ордината $\lg t = -1$. На кроці 3 будуємо наближені графіки. Графік $\lg [H_2C_2O_4]$ починаємо із горизонтального променя (ордината -1), від $-\infty$ до лівої ТС, графік $\lg [HC_2O_4^-]$ – із відрізка між ТС,

а $\lg [C_2O_4^{2-}]$ – із променя від правої ТС на $+\infty$. На кроці 4 продовжуємо графік $\lg [H_2C_2O_4]$ праворуч відрізком із тангенсом кута нахилу (-1), бо в сусідній області переважає іон $HC_2O_4^-$, що відрізняється від $H_2C_2O_4$ на іон H^+ . Напрямок ухилу є очевидним, бо графік порівняно із горизонтальним відрізком може лише спадати. Після правої ТС переважає $C_2O_4^{2-}$, й графік продовжуємо променем із тангенсом кута нахилу (-2). Аналогічно будуємо похилі ділянки графіків $\lg [HC_2O_4^-]$ та $\lg [C_2O_4^{2-}]$, тут уже наявні ділянки зростання функцій. На кроці 5 спрягаємо злами (рис. 3.5).

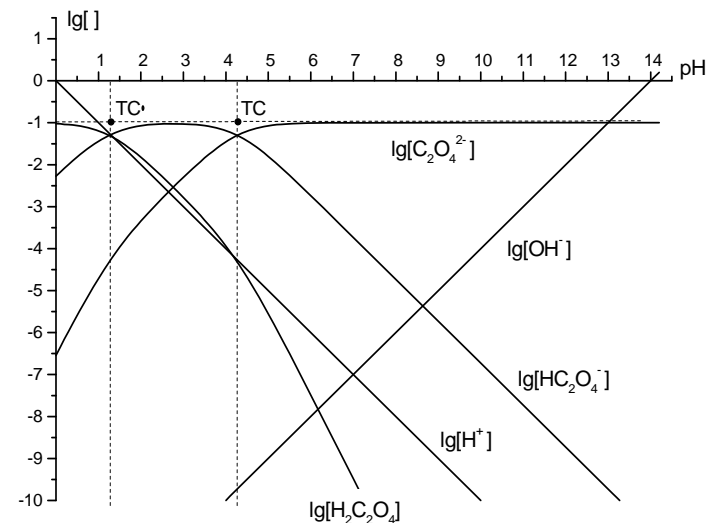


Рис. 3.5. КЛД для кислотно-основних перетворень оксалату, $t(H_2C_2O_4) = t = 0,10$ моль/л.

Приклад 3.9. КЛД для $Ag(I)$, $t(Ag^+) = t = 0,10$ моль/л, головна змінна pNH_3 .

Розв'язок. За прикладом 3.6, лише Ag^+ та $Ag(NH_3)_2^+$ мають області переважання. На границі, $pNH_3 = (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$, горизонтальні відрізки наближених графіків $\lg [Ag(NH_3)_2^+]$ та $\lg [Ag^+]$ переходять у похилі із тангенсами ± 2 , бо ці комплекси відрізняються на 2 ліганди NH_3 .

Асимптоти перетинають горизонтальну лінію $\lg [] = \lg t$ у точках, абсциси яких – логарифми ступінчатих констант. Ці точки не збігаються із ТС. Спрощуючи побудову, зважимо, що

експериментальні методи не дозволяють точно визначити різницю між близькими ступінчастими константи. Тому приймімо, що

$$\lg K_1 \approx \lg K_2 \approx (\lg \beta_2) / 2,$$

й на рис. 3.6 проведемо асимптоти графіка $\lg [AgNH_3^+]$ через ту саму ТС, двома променями із тангенсами ± 1 . У ТС майже збігаються концентрації трьох частинок,

$$\lg [Ag^+] = \lg [Ag(NH_3)_2^+] \approx \lg [AgNH_3^+] \approx \lg (t/3) = -1,5,$$

й спряження проводимо на $\lg 3 \approx 0,5$ нижче за ТС.

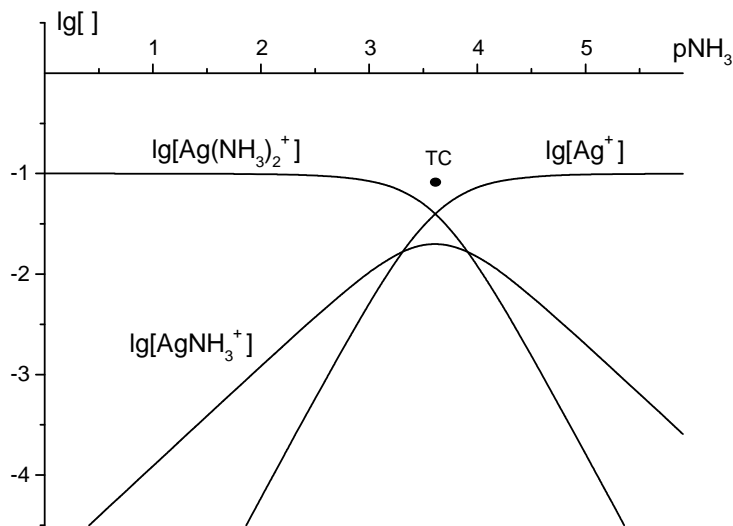


Рис. 3.6. КЛД для комплексів Ag^+ із NH_3 , головна змінна pNH_3 , $t(Ag^+) = t = 0,10$ моль/л.

Сполучення діаграм для гомогенних та гетерогенних систем. Із КЛД для гетерогенної системи оцінімо розчинність. Там, де вона перевищує концентрацію відповідного компонента, розчин є ненасиченим, і слід замінити КЛД для гетерогенної системи на фрагмент КЛД для гомогенної системи. Границями гетерогенної та гомогенної частин КЛД є точки перетину допоміжної горизонтальної лінії (її ордината – логарифм величини концентрації компонента) із графіком логарифма розчинності.

3.7. Зміна ядерності реагентів

Розгляньмо реакцію



де стехіометричні коефіцієнти $q \neq r$. Якщо реакція пройде повністю праворуч, увесь реагент Q перейде у R, а якщо ліворуч, то R у Q. Ядерність змінюється, й висота горизонтальних відрізків $\lg [Q]$ та $\lg [R]$ різна. Запобігаючи цьому, функції пов'язуємо із рівноважними концентраціями еквівалентів qQ та rR , що в реакції втрачають або приєднують одну частинку X. Ці величини пропорційні концентраціям реагентів,

$$[qQ] = (1/q) [Q], \quad [rR] = (1/r) [R]. \quad (3.11a)$$

Графіки логарифмів рівноважних концентрацій еквівалентів,

$$\lg [qQ] = \lg [Q] - \lg q, \quad \lg [rR] = \lg [R] - \lg r, \quad (3.11b)$$

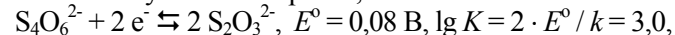
йдуть паралельно до графіків $\lg [Q]$ та $\lg [R]$. Нехтуючи одним із доданків у виразі загальної концентрації еквівалента,

$$t = t(qQ) = (1/q) t(Q) = [qQ] + [rR], \quad (3.12)$$

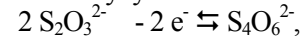
маємо наближений графік логарифма другого доданка – відрізок горизонтальної прямої із ординатою $\lg t$. Відрізки графіків $\lg [qQ]$ та $\lg [rR]$ уже на однаковій висоті, графік зручний та звичний.

Приклад 3.10. КЛД для $t(S_2O_3^{2-}) = t = 0,050$ моль/л, головна змінна pe .

Розв'язок. Тут X – електрон e^- ,



$q = 1/2, r = 1$. У системах із зміною ядерності ТС не збігається ні з $\lg K$, ні з $(1/2) \lg K$. Обчислимо головну змінну в точці системи, $pe_{ТС}$. З лівого боку від ТС $[S_2O_3^{2-}] \approx t = 0,050$ моль/л, а з правого, після граничного зсуву за схемою



c	0,050	–	0	
Δc_{lim}	$-2 x_{lim}$	–	x_{lim}	$x_{lim} = 0,059 / 2 = 0,025$
c_{lim}	0	–	0,025	

маємо удвічі меншу молярну концентрацію, $[S_4O_6^{2-}] \approx t/2 = 0,025$ моль/л.

Підставмо ці значення у ЗДМ,

$$[S_2O_3^{2-}]^2 / \{[S_4O_6^{2-}] a_{e^-}^2\} = K,$$

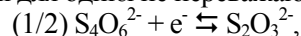
$$pe_{ТС} = (1/2) \lg K + (1/2) \lg (t/2) - \lg t = 1,5 - 0,15 + (1/2) \lg (t/2) = 1,35 - (1/2) \lg t = 2,0.$$

Ця абсциса залежить від t . Графік її як функції $\lg t$ проведено на рис. 3.7 пунктиром. У нашій системі ординатою e

$$\lg t = -1,3.$$

Графік $\lg [S_2O_3^{2-}]$ почнімо горизонтальним променем лівіше за ТС. Його продовжуємо правіше за ТС променем із тангенсом кута

нахилу (-1). Визначмо нахил, не посилаючись на крок 4 алгоритму. Згідно із ЗДМ реакції для однієї не переважаючої $S_2O_3^{2-}$,



тангенс дорівнює коефіцієнтові при електроні із оберненим знаком.

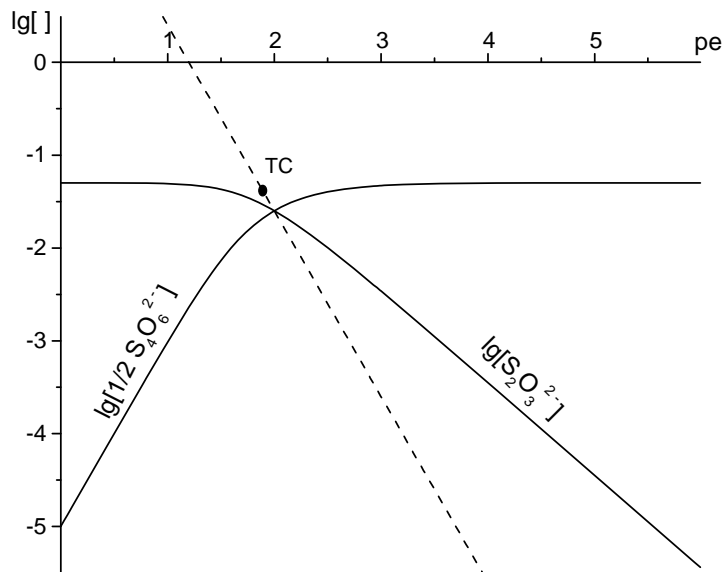
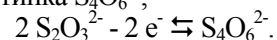


Рис. 3.7. КЛД для системи $S_2O_3^{2-} - S_4O_6^{2-}$, головна змінна pe . Геометричне місце точок системи відзначено пунктиром.

Графік $\lg [(1/2) S_4O_6^{2-}]$ почнімо горизонтальним променем правіше за ТС. Його продовжимо променем із тангенсом кута нахилу 2, згідно із коефіцієнтом при електроні у реакції, де продуктом є одна частинка $S_4O_6^{2-}$,



Уточнюючи КЛД, спряження ламаних перетинаємо на 0,3 нижче за ТС, при $\lg [] = \lg (t/2)$. У системі, де змінюється ядерність, точка перетину лежить не під ТС, а на пунктирній прямій. Абсциса точки перетину відповідає формулі, аналогічній формулі для $pe_{ТС}$, із підстановкою замість t величини $[(1/2) S_4O_6^{2-}] = [S_2O_3^{2-}] = t/2 = 0,025$ моль/л,

$$pe = 1,35 - (1/2) \lg (t/2) = 2,15.$$

Спряження на графіках. Для реакції (3.10)

$$pX_{ТС} = \lg K + q \lg q - r \lg r + (q - r) \lg t. \quad (3.13)$$

Абсцисі точки перетину відповідатиме pX , у розрахунку якого $\lg t$ замінено на $\lg (t/j)$, де j описане у кроці 5 загального алгоритму. Точка перетину графіків зміщується за абсцисою на $(q - r) \lg j$. Підраховуючи $pX_{ТС}$ за ЗДМ для конкретної реакції, як у прикладі 3.10, важче помилитися, ніж за загальною формулою (ще розберіться, чому відповідають абстрактні символи!).

3.8. Вправи із гомогенних систем

Вправа 3.6: колір індикаторів. Яке забарвлення відповідає переважаючій формі індикатору, у розчині з заданим рН:

- індикатор – метиловий червоний, лужна форма L^- жовта; проміжна, HL , і кислота, H_2L^+ , червоні; логарифми констант $\lg K_{H1} = 4,84$, $\lg K_{H2} = 2,63$, $pH = 7,0$;
- індикатор – метиловий оранжевий, лужна форма L^- жовта; кислота, HL , червона; логарифм константи $\lg K_H = 3,37$, $pH = 6,0$;
- індикатор – феноловий червоний, лужна форма L^- фіолетова; кислота, HL , безбарвна; логарифм константи $\lg K_H = 4,84$, $pH = 7,0$;
- індикатор – хлорфеноловий червоний, лужна форма L^- жовта; кислота, HL , пурпурова; логарифм константи $\lg K_H = 5,92$, $pH = 3,0$;
- індикатор – бромфеноловий синій, лужна форма L^- жовта; кислота, HL , синя; логарифм константи $\lg K_H = 4,84$, $pH = 7,0$;
- індикатор – бромкрезоловий зелений, лужна форма L^- жовта; кислота, HL , синя; логарифм константи $\lg K_H = 4,02$, $pH = 2,0$;
- індикатор – бромкрезоловий пурпуровий, лужна форма L^{2-} жовта; кислота, HL^- , пурпурова; логарифм константи $\lg K_{H1} = 6,33$, $pH = 3,0$;
- індикатор – бромтимоловий синій, лужна форма L^- жовта; кислота, HL , синя; логарифм константи $\lg K_H = 7,34$, $pH = 5,0$.

Вправа 3.7. Яка сумісна область переважання (змінна – рН) у продуктів розглянутої у прикладі 1.6 реакції, якщо: $\lg K_{H1}(MoO_4^{2-}) = 3,65$, $\lg K_{H2}(MoO_4^{2-}) = 3,55$ [$I=1$], $\lg K_H((CH_2)_6N_4) = 6,30$, $\lg K_{H1}(PO_4^{3-}) = 12,35$, $\lg K_{H2}(PO_4^{3-}) = 7,20$, $\lg K_{H3}(PO_4^{3-}) = 2,15$ [$I=0$]?

Побудова КЛД. У вправах, щоб опанувати принципами алгоритму, будуюмо усю КЛД.

$$\lg \beta_3 = 14,2 [I=0];$$

$$(i) \text{Fe}^{3+}, \text{та } \text{F}^-, \lg \beta_1 = 5,18, \lg \beta_2 = 9,13, \lg \beta_3 = 11,9 [I=0,5];$$

$$(j) \text{Hg}^{2+}, \text{та } \text{I}^-, \lg \beta_1 = 12,87, \lg \beta_2 = 23,82, \lg \beta_3 = 27,6,$$

$$\lg \beta_4 = 29,8 [I=0,5].$$

Вправа 3.11: гідросокомплекси іонів металів. Укажіть області переважання гідросокомплексів іонів металів на осі рН. При цьому константи стійкості комплексів із OH^- зручно перетворити у β_{ij} , як у прикладі 2.9:

$$(a) \text{Mg}^{2+}, \lg \beta_1 = 2,55;$$

$$(b) \text{Ca}^{2+}, \lg \beta_1 = 1,15;$$

$$(c) \text{Mn}^{2+}, \lg \beta_1 = 3,40, \lg \beta_2 = 5,8, \lg \beta_3 = 7,2;$$

$$(d) \text{Fe}^{2+}, \lg \beta_1 = 4,4, \lg \beta_2 = 7,4, \lg \beta_3 = 11;$$

$$(e) \text{Fe}^{3+}, \lg \beta_1 = 11,81, \lg \beta_2 = 22,32, \lg \beta_3 = 30, \lg \beta_4 = 34,4;$$

$$(f) \text{Co}^{2+}, \lg \beta_1 = 4,35, \lg \beta_2 = 9,19, \lg \beta_3 = 10,49, \lg \beta_4 = 9,68;$$

$$(g) \text{Ni}^{2+}, \lg \beta_1 = 4,14, \lg \beta_2 = 8,9, \lg \beta_3 = 11,12, \lg \beta_4 = 12;$$

$$(h) \text{Cu}^{2+}, \lg \beta_1 = 6,3, \lg \beta_2 = 10,0, \lg \beta_3 = 14,2, \lg \beta_4 = 16,4;$$

$$(i) \text{Ag}^+, \lg \beta_1 = 2,0, \lg \beta_2 = 4,0;$$

$$(j) \text{Zn}^{2+}, \lg \beta_1 = 5,04, \lg \beta_2 = 11,09, \lg \beta_3 = 13,52, \lg \beta_4 = 14,8;$$

$$(k) \text{Cd}^{2+}, \lg \beta_1 = 3,92, \lg \beta_2 = 7,7, \lg \beta_3 = 8,69, \lg \beta_4 = 8,64;$$

$$(l) \text{Hg}^{2+}, \lg \beta_1 = 10,59, \lg \beta_2 = 21,82, \lg \beta_3 = 20,89;$$

$$(m) \text{Al}^{3+}, \lg \beta_1 = 9,03, \lg \beta_2 = 18,69, \lg \beta_3 = 26,99, \lg \beta_4 = 32,99;$$

$$(n) \text{Pb}^{2+}, \lg \beta_1 = 6,29, \lg \beta_2 = 10,87, \lg \beta_3 = 13,93;$$

$$(o) \text{Sr}^{2+}, \lg \beta_1 = 0,7;$$

$$(p) \text{Ba}^{2+}, \lg \beta_1 = 0,5;$$

$$(q) \text{Cr}^{3+}, \lg \beta_1 = 10,0, \lg \beta_2 = 18,3, \lg \beta_3 = 24, \lg \beta_4 = 28,6.$$

Вправа 3.12. Укажіть області переважання комплексів та комплекси, що ніде не переважають; побудуйте КЛД із головною змінною рL, $t(\text{M}) = 0,0010$ моль/л:

$$(a) \text{Zn}^{2+} \text{ та } \text{CN}^-, \lg \beta_1 = 5,3, \lg \beta_2 = 11,7, \lg \beta_3 = 16,7,$$

$$\lg \beta_4 = 21,6 [I=3];$$

$$(b) \text{Fe}^{2+} \text{ та } 1,10\text{-фенантролін}, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, \lg \beta_1 = 5,85, \lg \beta_2 = 11,15,$$

$$\lg \beta_3 = 21,0 [I=0,1];$$

$$(c) \text{Zn}^{2+} \text{ та } \text{NH}_3, \lg \beta_1 = 2,21, \lg \beta_2 = 4,50, \lg \beta_3 = 6,86,$$

$$\lg \beta_4 = 8,89 [I=0];$$

$$(d) \text{Hg}^{2+} \text{ та } \text{Cl}^-, \lg \beta_1 = 6,74, \lg \beta_2 = 13,22, \lg \beta_3 = 14,1,$$

$$\lg \beta_4 = 15,1 [I=0,5].$$

Вправа 3.13. Укажіть області переважання окисненої та відновленої форм на осі ре; побудуйте КЛД із головною змінною ре (для окисника $t(\text{Ox}) = 0,0010$ моль/л):

$$(a) \text{Ti}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^+, E^0 = 1,26 \text{ В}, \lg K = 42,6;$$

$$(b) \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}, E^0 = 0,771 \text{ В}, \lg K = 13,0;$$

$$(c) \text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}, E^0 = -0,41 \text{ В}, \lg K = -6,9;$$

$$(d) \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, E^0 = 0,355 \text{ В}, \lg K = 6,00;$$

$$(e) \text{FeY}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeY}^{2-}, E^0 = 1,1172 \text{ В}, \lg K = 19,81, \text{Y}^{4-} - \text{аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти};$$

$$(f) \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}, \text{phen} - 1,10\text{-фенантролін}, E^0 = 1,06 \text{ В}, \lg K = 18,2;$$

$$(g) \text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}, E^0 = 0,57 \text{ В}, \lg K = 9,6.$$

Вправа 3.14. Побудуйте КЛД для учасників напівреакцій (головна змінна ре):

$$(a) \text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-, E^0 = 0,536 \text{ В}, \lg K = 18,1,$$

$$\text{якщо } t(\text{I}^-) = 0,10 \text{ моль/л};$$

$$(b) \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{OH}^-, E^0 = 0,88 \text{ В}, \lg K = 29,1,$$

$$\text{якщо } t(\text{HO}_2^-) = 0,0010 \text{ моль/л};$$

$$(c) \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SO}_4^{2-}, E^0 = 2,0 \text{ В}, \lg K = 68,$$

$$\text{якщо } t(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0,10 \text{ моль/л};$$

$$(d) (\text{SCN})_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{SCN}^-, E^0 = 0,77 \text{ В}, \lg K = 26,$$

$$\text{якщо } t(\text{SCN}^-) = 0,010 \text{ моль/л}.$$

4. БАЛАНС КОМПОНЕНТІВ

4.1. Загальні принципи

Рівноважний склад розраховуємо за системою рівнянь, що включає ЗДМ. Незалежні рівняння ЗДМ відповідають незалежним реакціям (їх число позначмо r – від англійського “reaction”). Визначаючи рівноважні концентрації s реагентів (s – від “substance”, “речовина”), r рівнянь ЗДМ доповнюємо незалежними рівняннями балансу, числом

$$m = s - r.$$

Виберімо підмножину реагентів, які назвімо компонентами. Реакції перерозподіляють компоненти між реагентами – продуктами. Щоб скласти рівняння балансу, реакції запишемо у так званій *канонічній формі*,

$$\sum_{j=1}^m v_{ij} B_j \rightleftharpoons A_i, \quad i = 1, 2, \dots, r, \quad (4.1)$$

де v_{ij} – стехіометричні коефіцієнти (не обов'язково цілі додатні!), A_i – продукти реакцій (коефіцієнти при них дорівнюють 1). Тут *індекси* – це номери компонентів і продуктів реакцій, а не *стехіометричні індекси* у виразі хімічного складу.

Вибацаємось перед тими читачами, що не дуже звикли до математичних позначень. Радимо, ознайомившись із конкретними прикладами, знову розглянути формули, шукаючи відповідність між об'єктами.

Вибір компонентів має підлягати вимогам:

1. *Повноти*: будь-який реагент A_i можна одержати із компонентів за реакцією у канонічній формі.

2. *Незалежності*: немає реакцій, у яких будь-який компонент одержано з інших компонентів.

Вони за назвами й формулюванням повторюють вимоги до координатних векторів у лінійному (векторному) просторі. Дослідивши сукупність математичних співвідношень, можна показати, що збіг формулювань – більше, ніж аналогія. Множину компонентів поповнюємо, якщо їх недостатньо, щоб одержати якийсь продукт за реакцією (4.1). А реакцію тільки між компонентами, що порушує незалежність, перепишемо із зайвим компонентом як продуктом, і, комбінуючи її з рештою реакцій, вилучимо зайвий компонент. Так, типовим є вилучення ліганду OH^- , константи стійкості комплексів якого часто наводять в довідковій літературі (приклад 4.2).

На частинку продукту A_i витрачено v_{ij} частинок компонента B_j (v_{ij} – не обов'язково ціле додатне). Постійною у перебігу реакцій лишається

$$n(B_k) + \sum_{i=1}^r v_{ik} n(A_i),$$

сума добутоків кількостей речовини усіх реагентів, $n(A_i)$, на відповідні стехіометричні коефіцієнти з урахуванням кількості речовини самого компонента. Реакції перерозподіляють компоненти між продуктами. Число частинок компонента (додатне, від'ємне або 0), що витрачається на частинку (A_i), відповідає стехіометричному коефіцієнтові у реакції (4.1).

У наближенні, що перебіг реакцій не змінює об'єм розчину, поділімо кількості речовини на об'єм, переходячи до співвідношень для молярних концентрацій. Баланс для k -го компонента –

$$\begin{aligned} t_k = t(B_k) &= c(B_k) + \sum_{i=1}^r v_{ik} c(A_i) = \\ &= [B_k] + \sum_{i=1}^r v_{ik} [A_i], \quad k = 1, 2, \dots, m, \end{aligned} \quad (4.2)$$

де t (від англійського “total”) – загальна концентрація, що утворилась би, якщо зсунути реакції (4.1), аж поки $c(A_i)$ для всіх продуктів не перетворяться у 0. Можливі як позитивні, так і негативні t_k .

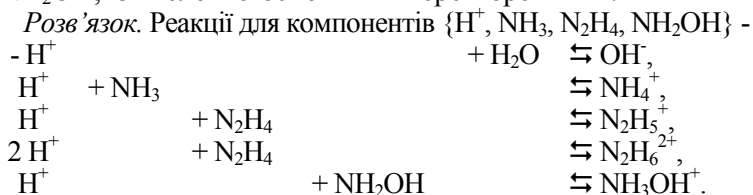
Розчинник, H_2O , завжди вважатимемо за компонент. Концентрації, $c(\text{H}_2\text{O})$ та $[\text{H}_2\text{O}]$, не входять у ЗДМ, їх зміни у реакціях відносно незначні. Рівняння балансу для H_2O не записуємо. Спрощуючи записи, H_2O у списку компонентів часто опускаємо і не враховуємо у числах m та s .

Зміна вибору компонентів веде до зміни реакцій (4.1). Системи рівнянь для різних компонентів є рівноправними, що алгебраїчно перетворюються одна в одну, з відповідними замінами змінних! Для конкретних проблем можуть бути зручними різні компоненти.

Баланс компонентів відповідає структурі множини реакцій. Реакції у канонічній формі з компонентами H_2O , H^+ , комплексоутворювачами і лігандами часто збігаються з тими, для яких у довідковій літературі наводять константи ЗДМ. Такий вибір компонентів є *традиційним* у підручниках, де в рівняннях балансу коефіцієнти вибирають не у відповідності

зі стехіометричними коефіцієнтами у реакціях, а за стехіометричними індексами в хімічних формулах продуктів. У такому традиційному підході замість балансу компонента H^+ , "протонної умови" за традиційною термінологією, використовують умову електронейтральності, за якою сума зарядів усіх іонів, у тому числі тих, що ні з чим не реагують, дорівнює 0. У кожній реакції зберігається число атомів кожного елемента, і це створює ілюзію, що збереження елементів є сутністю рівнянь балансу. Впевніться на прикладі, що таке уявлення є хибним.

Приклад 4.1. Баланс компонентів для розчину NH_3 , N_2H_4 та NH_2OH , із кислотно-основними перетвореннями.

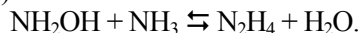


Однакові компоненти записано у стовпчиках. Так видніші стехіометричні коефіцієнти, які використовуємо у запису рівнянь (4.2). Алгебраїчно незалежними є рівняння балансу,

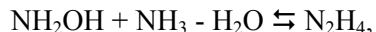
$$\begin{aligned} t(H^+) = 0 &= [H^+] - [OH^-] + [NH_4^+] + [N_2H_5^+] + 2 [N_2H_6^{2+}] + [NH_3OH^+], \\ t(NH_3) = c(NH_3) &= [NH_3] + [NH_4^+], \\ t(N_2H_4) = c(N_2H_4) &= [N_2H_4] + [N_2H_5^+] + [N_2H_6^{2+}], \\ t(NH_2OH) = c(NH_2OH) &= [NH_2OH] + [NH_3OH^+]. \end{aligned}$$

Із них, сумісно із 5 рівняннями ЗДМ, розраховують 9 концентрацій: $[H^+]$, $[NH_3]$, $[N_2H_4]$, $[NH_2OH]$, $[OH^-]$, $[NH_4^+]$, $[N_2H_5^+]$, $[N_2H_6^{2+}]$, $[NH_3OH^+]$.

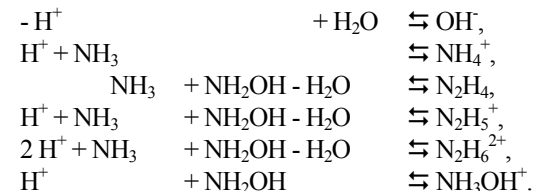
Порівняймо цю систему з такою, де встановлюється рівновага ще й для окисно-відновної реакції, яку ми раніше вважали за загальмовану (що йде із настільки малою швидкістю, що нею можна знехтувати):



Ця реакція перетворює компоненти, подібно до того, як радіоактивні перетворення перетворюють хімічні елементи. Зменшимо набір компонентів до $\{H^+, NH_3, NH_2OH\}$, комбінуючи із реакціями для попереднього набору компонентів реакцію,



де продукт – зайвий компонент. Одержуємо 6 реакцій,

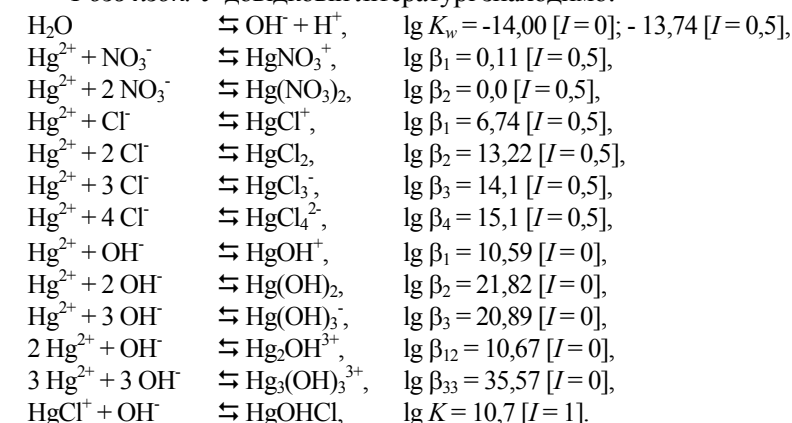


Їм відповідають рівняння балансу:

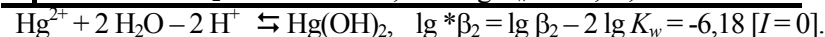
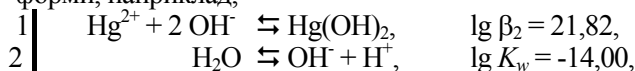
$$\begin{aligned} t(H^+) = 0 &= [H^+] - [OH^-] + [NH_4^+] + [N_2H_5^+] + 2 [N_2H_6^{2+}] + [NH_3OH^+], \\ t(NH_3) = c(NH_3) &= [NH_3] + [NH_4^+] + [N_2H_5^+] + [N_2H_6^{2+}], \\ t(NH_2OH) = c(NH_2OH) &= [NH_2OH] + [NH_3OH^+] + [N_2H_4] + [N_2H_5^+] + [N_2H_6^{2+}]. \end{aligned}$$

Приклад 4.2. Баланс компонентів для розчину із $c(NaCl) = 0,050$ моль/л, $c(Hg(NO_3)_2) = 0,025$ моль/л, $c(HNO_3) = 0,10$ моль/л.

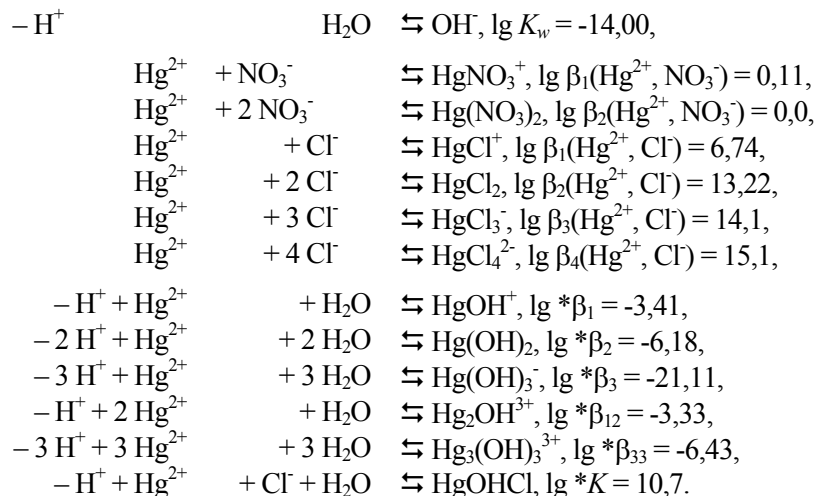
Розв'язок. У довідковій літературі знаходимо:



Азотну кислоту, HNO_3 , вважаємо за сильну, що повністю іонізована до H^+ та NO_3^- , а іон Na^+ – за такий, що не утворює комплексів. Найближчими до традиційно вживаних є компоненти $\{H_2O, H^+, Hg^{2+}, Cl^-, NO_3^-\}$. Але їх множини не можна поповнювати іоном OH^- , пов'язаним реакцією автопротолізу води з уже вибраними H_2O та H^+ . Реакції для гідроксокомплексів, константи ЗДМ для яких наведено у довідниках, перетворюємо до канонічної форми, наприклад,



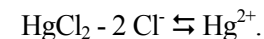
Після перетворень маємо систему (4.1),



Рівняннями балансу (4.2) для вибраних компонентів є:

$$\begin{aligned}
 t(\text{H}^+) &= c(\text{HNO}_3) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HgOH}^+] - 2 [\text{Hg}(\text{OH})_2] - \\
 &\quad - 3 [\text{Hg}(\text{OH})_3^-] - [\text{Hg}_2\text{OH}^{3+}] - 3 [\text{Hg}_3(\text{OH})_3^{3+}] - [\text{HgOHCl}], \\
 t(\text{Cl}^-) &= c(\text{NaCl}) = [\text{Cl}^-] + [\text{HgCl}^+] + 2 [\text{HgCl}_2] + 3 [\text{HgCl}_3^-] + \\
 &\quad + 4 [\text{HgCl}_4^{2-}] + [\text{HgOHCl}], \\
 t(\text{Hg}^{2+}) &= c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgNO}_3^+] + [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] + \\
 &\quad + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}] + [\text{HgOH}^+] + \text{Hg}(\text{OH})_2 + \\
 &\quad + [\text{Hg}(\text{OH})_3^-] + 2 [\text{Hg}_2\text{OH}^{3+}] + 3 [\text{Hg}_3(\text{OH})_3^{3+}] + [\text{HgOHCl}], \\
 t(\text{NO}_3^-) &= 2 c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) + c(\text{HNO}_3) = \\
 &= [\text{NO}_3^-] + [\text{HgNO}_3^+] + 2 [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2].
 \end{aligned}$$

Розглянутий вибір компонентів не є єдино можливим. Так, щоб якнайменше перетворювати вихідні реакції, простіше використовувати як компонент не H^+ , а OH^- . Часто зручні переважаючі компоненти, рівноважні концентрації яких більші, ніж у продуктів, що одержані за їх участю. Схоже, що в нашій системі велика $[\text{HgCl}_2]$, для стійкого комплексу. Відносно малими є $[\text{Hg}^{2+}]$ та $[\text{Cl}^-]$, рівноважні концентрації реагентів, що уведені в стехіометричному співвідношенні 1:2. Очевидно, що переважають H^+ та NO_3^- , що не утворюють стійких продуктів. Щоб задовольнити вимогу повноти, недостатньо лише компонентів H_2O , H^+ , HgCl_2 та NO_3^- . Включімо в їх множину частинку з відносно малою концентрацією, таку як Cl^- . Для компонентів $\{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{HgCl}_2, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-\}$, порівняно із розглянутими вище, потрібна заміна Hg^{2+} на HgCl_2 за лінійними комбінаціями реакцій, у яких бере участь реакція

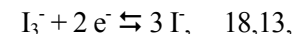


Радимо читачеві самостійно здійснити відповідні перетворення й скласти рівняння (4.2).

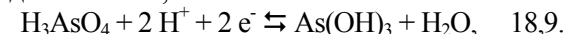
Окисно-відновні реакції здатні взаємно перетворювати різні комплексоутворювачі та ліганди. Випадок таких ускладнень був розглянутий у прикладі 4.1. Часто вибір електрона як компонента є зручним, бо для нього потрібні менші перетворення напівреакцій. У водяних розчинах вільних електронів немає, тому їх рівноважну концентрацію не включасмо у рівняння балансу.

Приклад 4.3. Баланс для розчину H_3AsO_4 й HI .

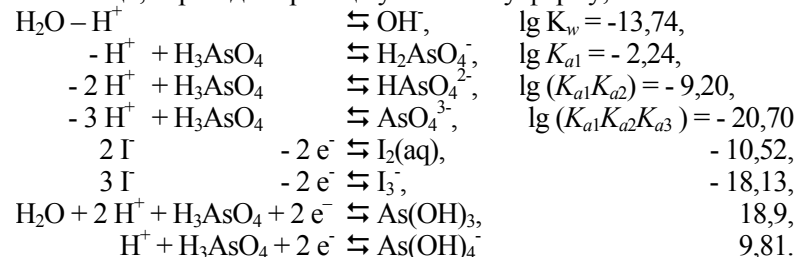
Розв'язок. Аніон сильної кислоти HI бере участь у напівреакції



а $\text{As}(\text{V})$ відновлюється,



Виберімо компоненти $\{\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{I}^-, \text{e}^-\}$ і, застосовуючи лінійні комбінації, переведемо реакції у канонічну форму,



Цим реакціям відповідають рівняння балансу компонентів,

$$\begin{aligned}
 t(\text{H}^+) &= c(\text{HI}) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 2 [\text{HASO}_4^{2-}] - 3 [\text{AsO}_4^{3-}] + \\
 &\quad + 2 [\text{As}(\text{OH})_3] + [\text{As}(\text{OH})_4^-], \\
 t(\text{H}_3\text{AsO}_4) &= c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HASO}_4^{2-}] + \\
 &\quad + [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{As}(\text{OH})_3] + [\text{As}(\text{OH})_4^-], \\
 t(\text{I}^-) &= c(\text{HI}) = [\text{I}^-] + 2 [\text{I}_2] + 3 [\text{I}_3^-], \\
 t(\text{e}^-) &= 0 = 2 [\text{As}(\text{OH})_3] + 2 [\text{As}(\text{OH})_4^-] - 2 [\text{I}_2] - 2 [\text{I}_3^-].
 \end{aligned}$$

4.2. Підстановка рівнянь ЗДМ у рівняння балансу

Рівняння. ЗДМ для реакції у канонічній формі -

$$[\text{A}_i] = \beta_i \prod_{j=1}^m b_j^{\nu_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, s, \quad (4.3)$$

де β_i – концентраційні константи рівноваг реакцій, а $b_j = [\text{B}_j]$.

Підставляючи вирази (4.3) у рівняння балансу, приходимо до системи m рівнянь балансу – ЗДМ

$$t_k = b_k + \sum_{i=1}^r v_{ik} \beta_i \prod_{j=1}^m b_j^{\nu_{ij}}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (4.4a)$$

Якщо, доповнюючи реакції тривіальними,



у суму включити й рівноважні концентрації компонентів, b_k , то рівняння балансу – ЗДМ набудуть вигляду

$$t_k = \sum_{i=1}^s v_{ik} \beta_i \prod_{j=1}^m b_j^{\nu_{ij}}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (4.4b)$$

У рівняннях (4.4) легко перевіряти тотожність величин v_{ij} – коефіцієнтів і показників степені при b_j . Це одна з переваг перетворення компонентів перед «алгебраїчними вправами» з рівняннями для традиційного набору компонентів. Полегшується й робота із комп'ютерними програмами: уводимо лише одну матрицю коефіцієнтів $\|v_{ij}\|$. Розв'язавши систему рівнянь, знайдені b_j підставляємо у ЗДМ й обчислюємо рівноважний склад.

Алгоритм розрахунку рівноваг складається з кроків:

1. Вибрати компоненти й скласти реакції у канонічній формі, знайти їх концентраційні константи ЗДМ.
2. Скласти рівняння балансу – ЗДМ, використовуючи стехіометричні коефіцієнти реакцій у канонічній формі.
3. Розв'язати рівняння відносно b_j , $j = 1, 2, \dots, m$.
4. Обчислити $[A_i]$, підставляючи b_j у ЗДМ.

Розгляньмо спочатку кроки 1, 2 та частково 3. Кроки 3 та 4 розгляньмо у главі 5. Уживають різні позначення для b_j : $h = [H^+]$; m для рівноважної концентрації іона металу (не плутати із числом компонентів!); a – для рівноважної концентрації ліганду тощо.

Приклад 4.4. Рівняння балансу – ЗДМ для розчину із $c(\text{NaCl}) = 0,050$ моль/л, $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,025$ моль/л, $c(\text{HNO}_3) = 0,10$ моль/л (система прикладу 4.2).

Розв'язок. Складімо систему рівнянь (4.4) відносно $h = [H^+]$, $m = [\text{Hg}^{2+}]$, $a = [\text{Cl}^-]$, $b = [\text{NO}_3^-]$. Для цього підставмо вирази рівноважних концентрацій за ЗДМ для реакцій (4.1),

$$\begin{aligned} t(\text{H}^+) = c(\text{HNO}_3) = & h - K_w h^{-1} - \beta_1 m h^{-1} - 2 \beta_2 m h^{-2} - 3 \beta_3 m h^{-3} - \\ & - \beta_{12} m^2 h^{-1} - 3 \beta_{33} m^3 h^{-3} - K m a h^{-1}, \\ t(\text{Hg}^{2+}) = c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = & m + \beta_1 (\text{Hg}^{2+}, \text{NO}_3^-) m b + \beta_2 (\text{Hg}^{2+}, \text{NO}_3^-) + \\ & + \beta_1 (\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a + \beta_2 (\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^2 + \beta_3 (\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^3 + \\ & + \beta_4 (\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^4 + \beta_1 m h^{-1} + \beta_2 m h^{-2} + \beta_3 m h^{-3} + \\ & + 2 \beta_{12} m^2 h^{-1} + 3 \beta_{33} m^3 h^{-3} + K m a h^{-1}, \end{aligned}$$

$$t(\text{Cl}^-) = c(\text{NaCl}) = a + \beta_1(\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a + 2 \beta_2(\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^2 + \\ + 3 \beta_3(\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^3 + 4 \beta_4(\text{Hg}^{2+}, \text{Cl}^-) m a^4 + *K m a h^{-1}, \\ t(\text{NO}_3^-) = 2 c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) + c(\text{HNO}_3) = \\ = b + \beta_1(\text{Hg}^{2+}, \text{NO}_3^-) m b + 2 \beta_2(\text{Hg}^{2+}, \text{NO}_3^-) m b^2.$$

Приклад 4.5. Рівняння балансу – ЗДМ для розчину H_3AsO_4 та HI .

Розв'язок. Уводячи $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{H}_3\text{AsO}_4]$, $i = [\text{I}^-]$ й нумеруючи β_i відповідно послідовності реакцій у прикладі 4.3, маємо

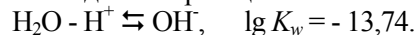
$$t(\text{H}^+) = c(\text{HI}) = h - \beta_1 h^{-1} - \beta_2 h^{-1} a - 2 \beta_3 h^{-2} a - \\ - 3 \beta_4 h^{-3} a + 2 \beta_5 h^2 a e^2 + \beta_6 h a e^2, \\ t(\text{H}_3\text{AsO}_4) = c(\text{H}_3\text{AsO}_4) = \\ = a + \beta_2 h^{-1} a + \beta_3 h^{-2} a + \beta_4 h^{-3} a + \beta_5 h^2 a e^2 + \beta_6 h a e^2, \\ t(\text{I}^-) = c(\text{HI}) = i + 2 \beta_7 i^2 e^{-2} + 3 \beta_8 i^3 e^{-2}, \\ t(e^-) = 0 = 2 \beta_5 h^2 a e^2 + 2 \beta_6 h a e^2 - 2 \beta_7 i^2 e^{-2} - 2 \beta_8 i^3 e^{-2}.$$

Різні варіанти вибору компонентів. Увага: коефіцієнти у рівнянні балансу залежать від вибору інших компонентів.

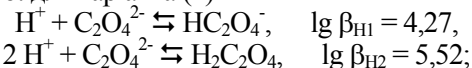
Приклад 4.6. Баланс компонентів при різному їх виборі для розчину шавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і лугу, NaOH .

Розв'язок. Як звичайно, вибираємо компонент H_2O . Як другий компонент розглянемо іон H^+ , зручний у кислотно-основних реакціях. Є 3 варіанти вибору компонентів: (1) $\{\text{H}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\}$; (2) $\{\text{H}^+, \text{HC}_2\text{O}_4^-\}$; (3) $\{\text{H}^+, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\}$.

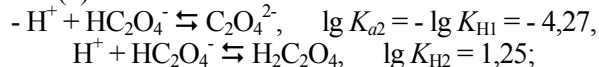
У всіх варіантах однією із реакцій є



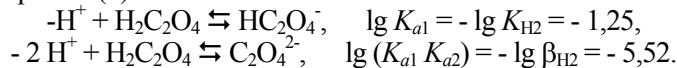
До неї додаємо: для варіанта (1)



для варіанта (2)



для варіанта (3)



Рівняння балансу для варіанта (1) -

$$t(\text{H}^+) = 2 c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{NaOH}) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\ t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4],$$

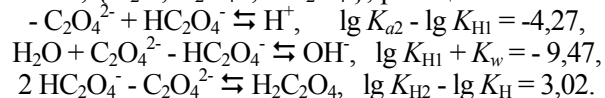
для варіанта (2) -

$$t(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{NaOH}) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\ t(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4],$$

для варіанта (3) -

$$t(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{NaOH}) = \\ = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HC}_2\text{O}_4^-] - 2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \\ t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Розглянемо ще вибір, зручний для буферної системи із $\text{pH} \approx \lg K_{\text{H1}} \approx 4$, де на КЛД (рис. 3.5) вище за інші йдуть графіки $\lg [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ та $\lg [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$. Для «переважаючих компонентів», $\{\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{HC}_2\text{O}_4^-\}$, реакції -



Для цього варіанта рівняння балансу -

$$t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{NaOH}) = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\ t(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 2 c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{NaOH}) = \\ = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + 2 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

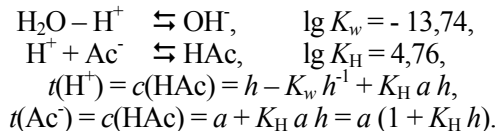
4.3. Одноядерні продукти

Для компонентів B_k , що утворюють лише одноядерні продукти (із $\nu_{ik} = 1$ або $\nu_{ik} = 0$), b_k входить у рівняння в першій степені. Рівняння для $t(\text{B}_k)$ вирішують відносно b_k й розв'язок підставляють у решту рівнянь. Перетворення можна пов'язати із відношеннями рівноважних концентрацій до загальної – частками кількості продукту від загальної кількості B_k ,

$$r(\text{B}_k) = b_k / t_k, \quad r(\text{A}_i) = [\text{A}_i] / t_k.$$

Приклад 4.7. Розчин HAc – перетворення рівнянь.

Розв'язок. Для компонентів $\{\text{H}^+, \text{Ac}^-\}$ маємо реакції у канонічній формі та рівняння балансу – ЗДМ, із $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{Ac}^-]$:



Із рівняння для $t(\text{Ac}^-)$, компонента із одноядерними продуктами, знайдімо

$$a = t(\text{Ac}^-) \{1 / (1 + K_{\text{H}} h)\}.$$

Дріб у фігурних дужках дорівнює $r(\text{Ac}^-)$. Підставмо a у вираз для $t(\text{H}^+)$,

$$t(\text{H}^+) = h - K_w h^{-1} + t(\text{Ac}^-) \{K_{\text{H}} h / (1 + K_{\text{H}} h)\}.$$

Тут дріб у фігурних дужках – це

$$r(\text{HAc}) = [\text{HAc}] / t(\text{Ac}^-) = K_{\text{H}} a h / (a + K_{\text{H}} a h) = K_{\text{H}} h / (1 + K_{\text{H}} h),$$

що тут дорівнює «функції утворення», \bar{n} , середньому числу H^+ , що приєднано до частинки Ac^- . Рівняння для $t(\text{H}^+)$ можна перетворити у кубічне відносно h , множачи обидві його частини на $h(1 + K_{\text{H}} h)$.

Приклад 4.8. Розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – перетворення рівнянь.

Розв'язок. Обмежимося компонентами $\{\text{H}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\}$, варіант (1) із прикладу 4.4. При $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ маємо рівняння балансу – ЗДМ:

$$\begin{aligned} t(\text{H}^+) = 2 c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= h - K_w h^{-1} + K_{\text{H1}} a h + 2 K_{\text{H2}} a h^2 = \\ &= h - K_w h^{-1} + a (K_{\text{H1}} h + 2 K_{\text{H2}} h^2), \\ t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= a + K_{\text{H1}} a h + K_{\text{H2}} a h^2 = a (1 + K_{\text{H1}} h + K_{\text{H2}} h^2). \end{aligned}$$

Останнє відповідає компонентові з одноядерними продуктами. З нього

$$a = t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \{1 / (1 + K_{\text{H1}} h + K_{\text{H2}} h^2)\},$$

дріб у фігурних дужках – це $r(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$. Підставмо це a у рівняння для $t(\text{H}^+)$,

$$t(\text{H}^+) = h - K_w / h + t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \{K_{\text{H1}} h + 2 K_{\text{H2}} h^2\} / \{1 + K_{\text{H1}} h + K_{\text{H2}} h^2\}.$$

Звільнюючись від знаменників, мали б рівняння 4-ї степені за h . У фігурних дужках – функція утворення (середнє число H^+ , приєднане до $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$),

$$\bar{n} = \{0 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + 1 \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]\} / t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}).$$

4.4. Фази постійного складу

На кроці 1 алгоритму із підрозділу 4.3 виберімо як компонент B_0 речовину у фазі постійного складу. Її активність фіксована, тому в рівняння не входить b_0 (роль B_0 – як H_2O у водяних розчинах). Тимчасово не розглядаючи баланс для B_0 , лишаємо рівнянь (4.2) систему відносно b_j ($j, k = 1, 2, \dots, m$). Вирішивши їх, переходимо до додаткового кроку алгоритму:

5. Використовуючи рівноважні концентрації, розраховані на попередніх кроках алгоритму, обчислити розчинність,

$$S(B_0) = \sum_{i=1}^s v_{i0} [A_i] - \sum_{i=1}^s v_{i0} c(A_i). \quad (4.5)$$

Якщо $S(B_0) < 0$, то B_0 не розчиняється, а, навпаки, виділяється з розчину.

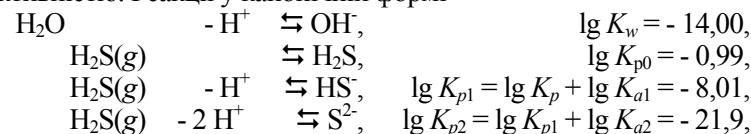
Формулу (4.5) виводимо із рівняння балансу для B_0 ,

$$t_0 = S(B_0) + \sum_{i=1}^s v_{i0} c(A_i) = \sum_{i=1}^s v_{i0} [A_i].$$

У традиційних підручниках до компонентів не залучають речовини із фаз постійного складу, вдаючись до перетворень рівнянь балансу – ЗДМ. Наші перетворення рівнянь реакцій є простішими й наочнішими.

Приклад 4.9. Розчин сірководню у воді при парціальному тиску $p(\text{H}_2\text{S}) = 1 \text{ атм} = 0,1024 \text{ МПа}$.

Розв'язок. Компоненти $\{\text{H}_2\text{S}(\text{g}), \text{H}^+\}$, перший – із постійною активністю. Реакції у канонічній формі –



де другий індекс при K_p відповідає числу іонів H^+ , що відщеплені від $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ при переході до продукту. Крім компонентів, вихідних речовин немає, отже

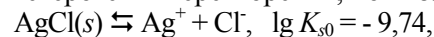
$$t(\text{H}^+) = 0 = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HS}^-] - 2 [\text{S}^{2-}] = h - K_w h^{-1} - K_{p1} h^{-1} p - 2 K_{p2} h^{-2} p,$$

де $p = 1$ відоме, а невідому $h = [\text{H}^+]$ знаходимо за рівнянням (крок 3 алгоритму). Потім за ЗДМ обчислюємо рівноважний склад розчину (крок 4 алгоритму), а розчинність із рівняння балансу для $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ – на кроці 5,

$$S(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = K_{p0} p + K_{p1} h^{-1} p + K_{p2} h^{-2} p.$$

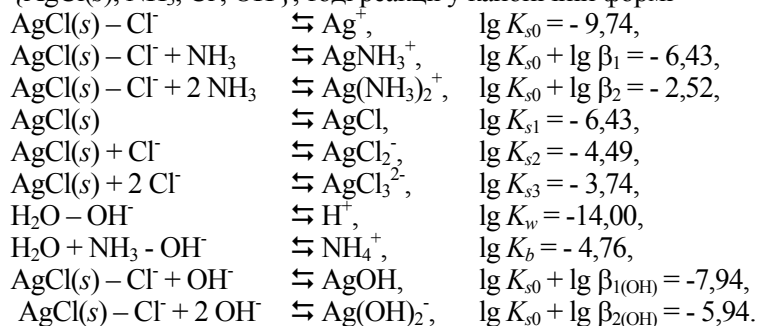
Приклад 4.10. Розчинність $\text{AgCl}(\text{s})$ в амоніаку з початковою концентрацією, $c(\text{NH}_3)$.

Розв'язок. Крок 1. Включаючи до компонентів H_2O та $\text{AgCl}(\text{s})$, спрощуємо перетворення рівнянь балансу – ЗДМ. Як компонент використаємо і реагент, NH_3 . Охоплюючи гетерогенні перетворення, пов'язані з реакцією

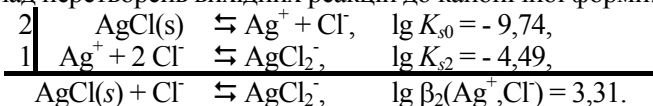


до компонентів залучимо або Ag^+ , або Cl^- (не обидва, щоб не порушити умову незалежності!), або якийсь із комплексів. У подальших розрахунках легше прийти до наближень, якщо вибрати компоненти із великими рівноважними концентраціями. Зріст розчинності спричинений зв'язуванням іонів Ag^+ у комплекси із NH_3 , тому вільних іонів Ag^+ має бути менше, ніж Cl^- , зручніших як компонент. Інша можливість – комплекс

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ як компонент – збільшує обсяг перетворень реакцій до канонічної форми. Враховуючи кислотно-основні перетворення, залучимо до компонентів H^+ чи OH^- (краще останній, бо $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ у розчині основи, NH_3). Отже, виберімо компоненти $\{\text{AgCl}(s), \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{OH}^-\}$, тоді реакції у канонічній формі



Приклад перетворень вихідних реакцій до канонічної форми:



Через відсутність довідкових даних для $\lg \beta_3$ при $I=0$, для продукту AgCl_3^{2-} взято дані для $I=4$. Це істотно не змінить розраховану розчинність.

Рівняння балансу для компонентів, що відповідають розчинові (крок 2 алгоритму) – це

$$\begin{aligned} t(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_3) &= [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] = \\ &= b + (K_{s0} \beta_1) a^{-1} b + 2 (K_{s0} \beta_2) a^{-1} b^2 + K_b b g, \\ t(\text{Cl}^-) = 0 &= [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] - [\text{AgNH}_3^+] - [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{AgCl}_2^-] + \\ &+ 2 [\text{AgCl}_3^{2-}] - [\text{AgOH}] - [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = \\ &= a - K_{s0} a^{-1} - (K_{s0} \beta_1) a^{-1} b - (K_{s0} \beta_2) a^{-1} b^2 + \\ &+ K_{s2} a + 2 K_{s3} a^2 - (K_{s0} \beta_{1(\text{OH})}) a^{-1} g - (K_{s0} \beta_{2(\text{OH})}) a^{-1} g^2, \\ t(\text{OH}^-) = 0 &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{NH}_4^+] + [\text{AgOH}] + 2 [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = \\ &= g - K_w g^{-1} - K_b b g^{-1} + (K_{s0} \beta_{1(\text{OH})}) a^{-1} g + 2 (K_{s0} \beta_{2(\text{OH})}) a^{-1} g^2, \end{aligned}$$

де $b = [\text{NH}_3]$, $a = [\text{Cl}^-]$, $g = [\text{OH}^-]$. Розрахувавши рівноважний склад (кроки 3 та 4 алгоритму), на кроці 5 розраховуємо розчинність із рівняння балансу для твердої фази,

$$\begin{aligned} t(\text{AgCl}(s)) = S(\text{AgCl}(s)) &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{AgCl}] + \\ &+ [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgOH}] + [\text{Ag}(\text{OH})_2^-] = K_{s0} a^{-1} + \\ &+ (K_{s0} \beta_1) a^{-1} b + K_{s0} + (K_{s0} \beta_2) a^{-1} b^2 + K_{s1} + K_{s2} a + 2 K_{s3} a^2 + \\ &+ (K_{s0} \beta_{1(\text{OH})}) a^{-1} g + (K_{s0} \beta_{2(\text{OH})}) a^{-1} g^2. \end{aligned}$$

4.5. Вправи Гомогенні системи

Вправа 4.1. Складіть рівняння балансу – ЗДМ для розчинів, що містять такі основи Бренстеда із концентрацією 0,010 моль/л:

- | | | |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|
| (a) CN^- | (b) CO_3^{2-} | (c) NH_3 |
| (d) HCOO^- | (e) NO_2^- | (f) PO_4^{3-} |
| (g) AsO_4^{3-} | (h) $\text{As}(\text{OH})_4^-$ | (i) HO_2^- |
| (j) S^{2-} | (k) SO_3^{2-} | (l) SO_4^{2-} |
| (m) SiO_3^{2-} | (n) IO_3^- | (o) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ |
| (p) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. | | |

Вправа 4.2. Із компонентами – іоном H^+ , комплексоутворювачем та лігандом – складіть рівняння балансу – ЗДМ для таких розчинів (вважайте, що іони ввели як солі сильних кислот, таких як HClO_4 , або сильних основ):

- | | | |
|---------------------------------------|--|---|
| (a) Cd^{2+} та CN^- | (b) Fe^{3+} та SCN^- | (c) Hg^{2+} та SCN^- |
| (d) Ni^{2+} та NH_3 | (e) Cd^{2+} та NH_3 | (f) Hg^{2+} та NH_3 |
| (g) Cu^{2+} та NH_3 | (h) Ag^+ та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | (i) Fe^{3+} та F^- |
| (j) Hg^{2+} та I^- | (k) Hg^{2+} та S^{2-} | (l) Hg^{2+} та Cl^- . |

Вважати, що $c(\text{M}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{L}) = 0,020$ моль/л.

Вправа 4.3. Складіть рівняння балансу – ЗДМ для компонентів: або іонів H^+ та металу, або іонів OH^- та металу. Уведено сіль іона металу, аніон якої (наприклад, ClO_4^-) не бере участі у реакціях, $c(\text{M}) = 0,010$ моль/л, та вільну сильну кислоту із $c(\text{H}^+) = 0,003$ моль/л. Як іони металу розгляньте:

- | | | | |
|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| (a) Mg^{2+} | (b) Ca^{2+} | (c) Mn^{2+} | (d) Fe^{2+} |
| (e) Fe^{3+} | (f) Co^{2+} | (g) Ni^{2+} | (h) Cu^{2+} |
| (i) Zn^{2+} | (j) Cd^{2+} | (k) Hg^{2+} | (l) Al^{3+} |
| (m) Pb^{2+} | (n) Sr^{2+} | (o) Cr^{3+} . | |

Вправа 4.4. Вибравши сіль в окремій фазі як один із компонентів, складіть рівняння балансу – ЗДМ для таких гетерогенних систем:

- | |
|---|
| (a) $\text{AgSCN}(s)$, $c(\text{KSCN}) = 0,010$ моль/л; |
| (b) $\text{HgI}_2(s)$, $c(\text{KI}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{HClO}_4) = 0,020$ моль/л; |
| (c) $\text{AgBr}(s)$, $c(\text{KBr}) = 0,010$ моль/л; |
| (d) $\text{AgI}(s)$, $c(\text{KI}) = 0,010$ моль/л; |
| (e) $\text{BiI}_3(s)$, $c(\text{KI}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{HClO}_4) = 0,020$ моль/л; |
| (f) $\text{PbCl}_2(s)$, $c(\text{NaCl}) = 0,010$ моль/л; |

- (g) $\text{PbI}_2(s)$, $c(\text{KI}) = 0,010$ моль/л;
 (h) $\text{ZnC}_2\text{O}_4(s)$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,010$ моль/л;
 (i) $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,010$ моль/л;
 (j) $\text{HgBr}_2(s)$, $c(\text{KBr}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{HClO}_4) = 0,020$ моль/л;
 (k) $\text{PbF}_2(s)$, $c(\text{KF}) = 0,010$ моль/л;
 (l) $\text{HgI}_2(s)$, $c(\text{KI}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{HClO}_4) = 0,020$ моль/л;
 (m) $\text{Hg}(\text{SCN})_2(s)$, $c(\text{KSCN}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{HClO}_4) = 0,020$ моль/л;
 (n) $\text{PbCl}_2(s)$, $c(\text{HCl}) = 0,010$ моль/л.

Вправа 4.5. Вибравши гідроксид в окремії фазі як один із компонентів, складіть рівняння балансу – ЗДМ для гетерогенних систем, що складаються з розчину лугу, $c(\text{NaOH}) = 0,010$ моль/л, та такими гідроксидами:

- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ | (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ | (c) $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ |
| (d) $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ | (e) $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ | (f) $\text{Co}(\text{OH})_2(s)$ |
| (g) $\text{Ni}(\text{OH})_2(s)$ | (h) $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ | (i) $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ |
| (j) $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$ | (k) $\text{Hg}(\text{OH})_2(s)$ | (l) $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ |
| (m) $\text{Pb}(\text{OH})_2(s)$ | (n) $\text{Sr}(\text{OH})_2(s)$ | (o) $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ |
| (p) $\text{AgOH}(s)$ | | |

Вправа 4.6. Вибравши газ в окремії фазі як один із компонентів, складіть рівняння балансу – ЗДМ для таких гетерогенних систем:

- (a) $p(\text{H}_2\text{S}) = 1$ атм, $c(\text{HCl}) = 0,010$ моль/л;
 (b) $p(\text{SO}_2) = 1$ атм, $c(\text{HCl}) = 0,010$ моль/л;
 (c) $p(\text{CO}_2) = 1$ атм, $c(\text{NaOH}) = 0,010$ моль/л.

Вправа 4.7. Складіть рівняння балансу – ЗДМ із окисно-відновними реакціями для систем, що містять:

- (a) $c(\text{FeSO}_4) = 0,010$ моль/л, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0010$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,030$ моль/л;
 (b) $c(\text{KBrO}_3) = 0,010$ моль/л, $c(\text{KBr}) = 0,030$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,030$ моль/л;
 (c) $c(\text{KIO}_4) = 0,010$ моль/л, $c(\text{KI}) = 0,030$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,030$ моль/л;
 (d) $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,005$ моль/л, $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 0,005$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003$ моль/л;
 (e) $c(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,005$ моль/л, $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,005$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003$ моль/л;
 (f) $\text{Hg}(s)$ та розчин із $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,010$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003$ моль/л;

- (g) $\text{CuI}(s)$ та розчин із $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,010$ моль/л, $c(\text{KI}) = 0,070$ моль/л, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003$ моль/л;
 (h) $\text{S}(s)$ та розчин із $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,0050$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,030$ моль/л;
 (i) $\text{S}(s)$ та розчин із $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,0050$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,030$ моль/л;
 (j) $\text{Fe}(s)$ та розчин із $c(\text{AgNO}_3) = 0,010$ моль/л;
 (k) $\text{S}(s)$ та розчин із $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,0050$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,030$ моль/л;
 (l) $\text{Zn}(s)$ та розчин із $c(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = 0,010$ моль/л.

5. РОЗРАХУНКИ ЗА БАЛАНСОМ КОМПОНЕНТІВ

В алгоритмі, що викладений у розділі 4.2, часто найскладнішим є крок 3. Не завжди систему рівнянь можливо перетворити до одного рівняння із одним невідомим. Але, якщо ввести наближення ще з початкових кроків, перетворення рівнянь та розрахунки спрощуються. Можливість наближень можна досліджувати за верхньою частиною КЛД (для найбільших концентрацій), без спряжень. На КЛД масштаб логарифмічний, і якщо ділянка графіка проходить нижче за інший графік принаймні на 2 одиниці, то внеском у матеріальний баланс від відповідної концентрації нехтуємо.

У хімічному аналізі часто вживають 2 типи систем. Перший – буферні системи – забезпечує сталі умови вимірювання сигналу. Їм звичайно відповідають околиці ТС на КЛД. Для другого типу характерні різкі зміни рівноважного складу і сигналу в околиці кінцевих точок титрування. Він є типовим для систем із стехіометричними співвідношеннями концентрацій реагентів, під горизонтальними ділянками між ТС, де реагентам із меншими концентраціями відповідають «стілки ями» – похилі графіки для продуктів диспропорціонування амфолітів, комплексів, проміжних форм окиснення.

5.1. Буферні розчини

У буферних системах, або «буферах», із зміною початкового складу (наприклад, через похибки у початкових концентраціях та забруднення) мало зміняться рівноважні концентрації. Цю малу чутливість називають *буферністю*. Буфери важливі в технології, біохімії, наукових дослідженнях, у стандартах.

Великі рівноважні концентрації, $[A_i]$, відносно мало міняються зі зміною $c(A_i)$. Якщо ж A_i – продукт реагентів з великими рівноважними концентраціями, то зсув реакції підтримує навіть малу $[A_i]$. Так, матеріальні умови студента стабілізує підтримка родичів, а якщо поталанти на прибуток (тут – коли $c(A_i)$ зростає), він борг повертає. Щоб у реакціях (4.1) реагенти A_i із малими $[A_i]$ були продуктами реагентів із великими концентраціями, введемо переважаючі компоненти, *рівноважна концентрація яких є не меншою, ніж у будь-якого продукту, одержаного із їх участю*. Позначмо ці компоненти й величини, що їм відповідають, індексом *. У буфері відносно A_i мають бути великими рівноважні концентрації всіх компонентів B_k^* , що беруть участь у реакції з продуктом A_i . Нехтуючи малими

концентраціями продуктів, надаємо рівнянням балансу (4.4b) вигляду

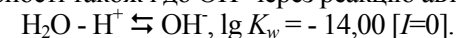
$$t_k^* = t(B_k^*) = \sum_{i=1}^s v_{ik} c(A_i) \approx [B_k^*], \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (5.1)$$

Відносно малі рівноважні концентрації продуктів обчислюємо, підставляючи у ЗДМ наближені оцінки $[B_k^*]$.

Приклади. Розглянемо: тривіальну систему, яку навіть не усі назвуть буфером (приклад 5.1); традиційні кислотно-основні буфери (приклади 5.2 - 5.4); окисно-відновний буфер, що є й кислотно-основним (приклад 5.5).

Приклад 5.1. Розчин сильної кислоти.

Розв'язок. Переважаючі компоненти $\{H_2O, H^+\}$. Велика $[H^+]$ веде до буферності також і до OH^- через реакцію автопротолізу,



Рівняння балансу $t(H^+) = c(H^+) = [H^+] - [OH^-] = h - K_w h^{-1}$, де $c(H^+)$ – початкова концентрація сильної кислоти, $h = [H^+]$. Розчин із $c(H^+) = 0,10$ моль/л дуже кислий, і доданком $[OH^-]$ нехтуємо порівняно з $[H^+]$, $[OH^-] = K_w h^{-1} \ll [H^+] = h$. Тут і далі знак \ll (набагато менше) ставимо після доданків, якими (порівняно з іншими) нехтуємо. Рамка нагадує: перевірте умову після наближеного розв'язку!

Після наближення рівняння зводиться до

$$t(H^+) = c(H^+) \approx [H^+] = h = 0,10 \text{ моль/л.}$$

Іонна сила визначається $[H^+]$ та аніоном сильної кислоти (наприклад, $[Cl^-]$):

$$I \approx \{[H^+] + [Cl^-]\} / 2 = 0,10, \quad \lg \gamma = -0,105,$$

$$\lg K_w^c = \lg K_w - 2 \lg \gamma = -13,79, \quad [OH^-] = K_w^c h^{-1} = 1,62 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

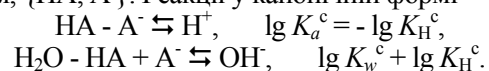
У «дещо забрудненій воді», із $c(H^+) \approx 10^{-6}$ моль/л, система не є буферною, наближення непридатні, рівняння зводяться до повного квадратного. Так, при $c(H^+) = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л,

$$h - K_w h^{-1} = 2 \cdot 10^{-7}, \quad h^2 - 2 \cdot 10^{-7} h - 10^{-14} = 0, \quad h = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для розчину сильної основи рівняння аналогічні, лише міняються місцями величини, відповідні H^+ та OH^- .

Приклад 5.2. Розчин слабкої одноосновної кислоти HA та її солі.

Розв'язок. Розв'язкові відповідає окіл ТС на КЛД, рис. 4.1. Найвище йдуть графіки, що відповідають переважаючим компонентам, {HA, A⁻}. Реакції у канонічній формі –



Враховуючи початкові концентрації можливих доданків сильної кислоти та луку, $c(\text{H}^+)$ та $c(\text{OH}^-)$, маємо рівняння балансу - ЗДМ:

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

$$t(\text{A}^-) = c(\text{A}^-) - c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-) = [\text{A}^-] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-].$$

У середині шкали рН умови

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \ll [\text{HA}], \quad [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-]$$

ведуть до наближень

$$t(\text{HA}) \approx [\text{HA}], \quad t(\text{A}^-) \approx [\text{A}^-].$$

Із ЗДМ розраховуємо $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$. Для розчину оцтової кислоти та NaOH, $c(\text{HAc}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{OH}^-) = 0,10$ моль/л, маємо: $[\text{HAc}] \approx [\text{Ac}^-] \approx t(\text{HAc}) = t(\text{Ac}^-) = 0,10$ моль/л,

$$I \approx \{[\text{Ac}^-] + [\text{Na}^+]\} / 2 = 0,10, \quad \lg \gamma = -0,105, \quad \lg K_w^c = -13,79,$$

$$\lg K_a^c = -\lg K_H - 2 \lg \gamma = -4,55, \quad [\text{H}^+] = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -(\lg h + \lg \gamma) = 4,66,$$

$$[\text{OH}^-] = K_w^c / [\text{H}^+] = 5,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Приклад 5.3. Розчин оксалатної кислоти, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c = 0,100$ моль/л, та $c(\text{NaOH}) = c_1$, при варіантах: (1) $c_1 = 0,140$ моль/л, (2) $c_1 = 0,040$ моль/л.

Розв'язок. **Варіант (1).** Для компонентів $\{\text{H}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\}$ (варіант (1) з прикладу 4.6):

$$t(\text{H}^+) = 2c - c_1 = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,060 \text{ моль/л},$$

$$t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,100 \text{ моль/л}.$$

Тут $t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > t(\text{H}^+)$, що в другому рівнянні балансу відповідає великій $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$. Мабуть, велика й $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, із сусідньої області переважання (границя – права ТС на КЛД). Для переважаючих $\{\text{HC}_2\text{O}_4^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\}$ маємо

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad \text{та} \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-],$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx t(\text{H}^+) = 0,060 \text{ моль/л},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - t(\text{H}^+) = 0,040 \text{ моль/л},$$

$$I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 4[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]\} / 2 \approx (0,140 + 0,060 + 4 \cdot 0,040) / 2 = 0,18,$$

$$\lg \gamma = -0,036, \quad \lg K_w^c = -13,928, \quad \lg K_{\text{H1}}^c = 4,125, \quad \lg K_{\text{H2}}^c = 1,178,$$

$$h = [\text{H}^+] = \{K_{\text{H1}}^c\}^{-1} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,12 \cdot 10^{-4} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = 3,95, \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = K_{\text{H2}}^c h [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

$$[\text{OH}^-] = K_w^c h^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

На **варіанті (2)** покажемо обмеженість традиційних наближень. Для компонентів $\{\text{H}^+, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\}$:

$$t(\text{H}^+) = 2c - c_1 = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,160 \text{ моль/л},$$

$$t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,100 \text{ моль/л},$$

отже, $t(\text{H}^+) > t(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, що може бути при великій концентрації $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, коефіцієнт при якій є більшим у першому рівнянні, ніж у другому. Велика й $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, із сусідньої області переважання. Розв'язок – у околі лівої ТС на КЛД, де велика й $[\text{H}^+]$, третьою частинки. Наближення (5.1) тут непридатне. Виберімо 2 компоненти з великими концентраціями, $\{\text{H}^+, \text{HC}_2\text{O}_4^-\}$. Ті ж наближені рівняння, що й для одноосновної кислоти у прикладі 5.2, одержимо при $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$ та $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \ll [\text{H}^+]$. Система рівнянь

$$t(\text{H}^+) = c - c_1 \approx h + b + 2K_{\text{H2}} b h = 0,060 \text{ моль/л},$$

$$t(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c \approx b + K_{\text{H2}} b h = 0,100 \text{ моль/л},$$

де $b = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$, $h = [\text{H}^+]$, зводиться до квадратного рівняння відносно h . При $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx c(\text{NaOH})$ маємо

$$I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]\} / 2 = 0,04, \quad \lg \gamma = -0,077,$$

$$\lg K_{\text{H2}}^c = \lg K_{\text{H2}} + 2 \lg \gamma = 1,25 - 2 \cdot 0,077 = 1,096,$$

$$h = [\text{H}^+] = 0,0317 \approx 0,032 \text{ моль/л}, \quad b = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \approx 0,072 \text{ моль/л}.$$

Уточнімо I та відповідь:

$$I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]\} / 2 = 0,072, \quad \lg \gamma = -0,094,$$

$$\lg K_w^c = -13,812, \quad \lg K_{\text{H1}}^c = 3,894, \quad \lg K_{\text{H2}}^c = 1,062;$$

$$h = 0,0326 \approx 0,033 \text{ моль/л}, \quad b = 0,0726 \approx 0,073 \text{ моль/л},$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_{\text{H1}}^{-1} b h^{-1} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = K_{\text{H2}} b h = 0,027 \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] = K_w h^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

Приклад 5.4. Розчин із початковими концентраціями $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л, $c(\text{NH}_3) = 0,5$ моль/л.

Розв'язок. Проблема переважання тут аналогічна розглянутій у прикладі 2.14. Тут NH_3 у надлишку навіть відносно до потреби перетворення H_3PO_4 у PO_4^{3-} , бо $c(\text{NH}_3) > 3c(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Сподіваємось, що великими є як $[\text{NH}_3]$, так і $[\text{NH}_4^+]$, продукту приєднання H^+ до NH_3 . Границя областей для NH_3 та NH_4^+ , $\text{pH} = \lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) = 9,24$, – у середині області переважання HPO_4^{2-} , $\lg K_{\text{H2}}(\text{PO}_4^{3-}) = 7,20 < \text{pH} < \lg K_{\text{H1}}(\text{PO}_4^{3-}) = 12,35$, отже, переважаючі компоненти – $\{\text{HPO}_4^{2-}, \text{NH}_3, \text{NH}_4^+\}$. Реакція

$$\text{HPO}_4^{2-} - 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-, \quad -2 \lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) + \lg K_{\text{H3}}$$

пов'язує із ними вихідні реагенти. Згідно із нею,

$$\begin{aligned} t(\text{NH}_3) &= c(\text{NH}_3) - 2 c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,50 - 2 \cdot 0,10 = 0,30 \text{ моль/л} \approx [\text{NH}_3], \\ t(\text{NH}_4^+) &= 2 c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,20 \text{ моль/л} \approx [\text{NH}_4^+], \\ t(\text{HPO}_4^{2-}) &= c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,10 \text{ моль/л} \approx [\text{HPO}_4^{2-}]. \end{aligned}$$

Ці оцінки збігаються з граничним складом із прикладів 1.7 та 1.8.

Оцінімо іонну силу та концентраційні константи,

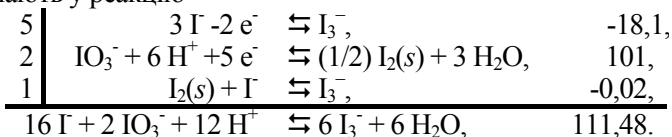
$$\begin{aligned} I &\approx \{[\text{NH}_4^+] + 4 [\text{HPO}_4^{2-}]\} / 2 = 0,30, \lg \gamma = -0,132, \\ \lg K_{\text{H1}}^c &= \lg K_{\text{H1}} + 6 \lg \gamma = 12,35 - 6 \cdot 0,132 = 11,56, \\ \lg K_{\text{H2}}^c &= \lg K_{\text{H2}} + 4 \lg \gamma = 7,20 - 4 \cdot 0,132 = 6,67, \\ \lg K_{\text{H3}}^c &= \lg K_{\text{H3}} + 2 \lg \gamma = 2,148 - 2 \cdot 0,132 = 1,88, \\ \lg K_w^c &= \lg K_w - 2 \lg \gamma = -14,00 + 2 \cdot 0,132 = -13,74, \\ \lg K_{\text{H}}^c(\text{H}^+, \text{NH}_3) &= \lg K_{\text{H}}(\text{H}^+, \text{NH}_3) = 9,24. \end{aligned}$$

За ЗДМ відповідних реакцій обчислюємо:

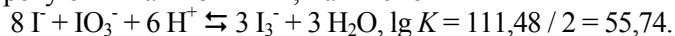
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \{K_{\text{H}}^c(\text{H}^+, \text{NH}_3)\}^{-1} \cdot [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = 3,84 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}, \\ \text{pH} &= 9,42, [\text{OH}^-] = K_w^c / [\text{H}^+] = 4,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= (K_{\text{H1}}^c)^{-1} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}^+] = 7,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\ [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= (K_{\text{H2}}^c) [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}^+] = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\ [\text{H}_3\text{PO}_4] &= (K_{\text{H2}}^c \cdot K_{\text{H3}}^c)^{-1} [\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 = 5,22 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Приклад 5.5. Розчин із $c(\text{KI}) = 0,17$ моль/л, $c(\text{KIO}_3) = 0,065$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,090$ моль/л.

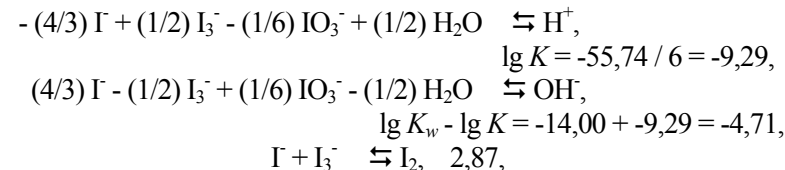
Розв'язок. Сильні електроліти KI, KIO₃ та HCl створюють $c(\text{I}^-) = 0,17$ моль/л, $c(\text{IO}_3^-) = 0,065$ моль/л, $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 0,090$ моль/л, $c(\text{K}^+) = 0,17 + 0,065 = 0,235$ моль/л. Іони I⁻ та IO₃⁻ вступають у реакцію



«Скорочуючи» на множник 2, матимемо



Мабуть, рівновагу зміщено праворуч. Який реагент у недоліку, знайдімо, визначаючи, як у прикладі 1.7, величину (1.9) – найменше концентраційне число перебігів. Відношення $c_j / |\alpha_j|$ для вихідних реагентів, у порядку їх запису в реакції, – це $(0,17 / 8) = 0,02125$ моль/л, $(0,065 / 1) = 0,065$ моль/л, $(0,090 / 6) = 0,015$ моль/л, найменше з них відповідає третьому реагентові, іонів H⁺, що майже вичерпується у реакції. Переважають вихідні речовини у надлишку та продукт. Компоненти {H₂O, I⁻, I₃⁻, IO₃⁻}, реакції (4.1) –



остання реакція відповідає розчиніві, не насиченому відносно I₂(s).

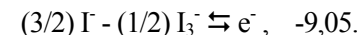
Рівняння балансу переважаючих компонентів –

$$\begin{aligned} t(\text{I}^-) &= c(\text{KI}) - (4/3) c(\text{HCl}) = 0,17 - (4/3) 0,090 = 0,05 \text{ моль/л} = \\ &= [\text{I}^-] - (4/3) [\text{H}^+] + (4/3) [\text{OH}^-] - [\text{I}_2], \\ t(\text{I}_3^-) &= (1/2) c(\text{HCl}) = 0,090 / 2 = \\ &= 0,045 \text{ моль/л} = [\text{I}_3^-] + (1/2) [\text{H}^+] - (1/2) [\text{OH}^-] + [\text{I}_2], \\ t(\text{IO}_3^-) &= c(\text{KIO}_3) - (1/6) c(\text{HCl}) = 0,065 - 0,090 / 6 = 0,05 \text{ моль/л} = \\ &= [\text{IO}_3^-] - (1/6) [\text{H}^+] + (1/6) [\text{OH}^-]. \end{aligned}$$

Із наближених оцінок $[B_j^*] \approx t(B_j^*)$ за ЗДМ обчислюємо:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-9,29} \cdot (0,05)^{-(4/3)} \cdot (0,045)^{(1/2)} \cdot (0,05)^{-(1/6)} = 9,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}, \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-4,71} \cdot (0,05)^{(4/3)} \cdot (0,045)^{-(1/2)} \cdot (0,05)^{(1/6)} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, \\ [\text{I}_2] &= 10^{-2,87} \cdot (0,05)^{-1} \cdot (0,045) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 8,01. \end{aligned}$$

Це буфер не тільки відносно H⁺ та OH⁻, але й відносно e⁻ (окисно-відновний). Канонічна форма реакції із переважаючими компонентами –



Розрахуємо pe із її ЗДМ,

$$\begin{aligned} \lg a(\text{e}^-) &= -9,05 + (1/2) \lg a(\text{I}_3^-) - (3/2) \lg a(\text{I}^-) = -10,33, \\ \text{pe} &= 10,33, E = 0,5916 \cdot \text{pe} = 0,611 \text{ В}. \end{aligned}$$

5.2. Стехіометричні співвідношення концентрацій

Мікрокомпоненти та КЛД. При стехіометричному співвідношенні між концентраціями реагентів можливий великий вихід продуктів – макрокомпонентів. Якщо їх число недостатнє, то їх поповнюємо й мікрокомпонентами. У рівняннях (4.4) найбільші доданки відповідають «даху» та «стінкам ями» на КЛД.

Якщо співвідношення концентрацій макрокомпонентів є стехіометричним, то, перетворюючи систему рівнянь, приходимо до неповного алгебраїчного рівняння з одним невідомим, степінь якого є сумою абсолютних величин тангенсів кутів нахилу «стінок». Координати «дна» шукаємо алгебраїчними або геометричними методами, за КЛД. Якщо співвідношення між концентраціями відхиляється від

стехіометричного, то рівняння повне. Для «мілкої ями» концепція мікрокомпонентів непридатна.

Кислотно-основні рівноваги

Приклад 5.6. Розчин слабкої одноосновної кислоти, НА, зокрема оцтової, для $c(\text{НА}) = c(\text{НАс}) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Стехіометричний склад відповідає НАс, що переважає там, де графік $\lg [\text{НАс}]$ є «дахом» (рис. 3.4а). «Стінками» досить «глибокої ями» є $\lg [\text{H}^+]$ та $\lg [\text{Ac}^-]$. Виберімо компоненти $\{\text{НА}, \text{H}^+\}$, де НАс – макрокомпонент, H^+ мікрокомпонент. Реакції –



Рівняння балансу макрокомпонента

$$t(\text{НАс}) = c(\text{НАс}) = [\text{НАс}] + [\text{Ac}^-] = d + K_a d h^{-1},$$

де $d = [\text{НА}]$, $h = [\text{H}^+]$. При $[\text{Ac}^-] = K d h^{-1} \ll [\text{НАс}] = d$ маємо

$$[\text{НАс}] = d \approx c(\text{НАс}).$$

Тангенси кутів нахилу «стінок» – це ± 1 , й рівняння для мікрокомпонента,

$$t(\text{H}^+) = 0 = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{A}^-] = h - K_w h^{-1} - K_a d h^{-1},$$

зводиться до неповного квадратного, із додатним коренем

$$h = [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_w + K_a c(\text{НАс})}.$$

Розчин не занадто слабкої кислоти із «звичайною» концентрацією достатньо кислий, й тоді

$$[\text{OH}^-] = K_w h^{-1} \ll [\text{H}^+] = h,$$

$$[\text{Ac}^-] \approx [\text{H}^+], h \approx \sqrt{K_a c(\text{НАс})} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л } [I=0],$$

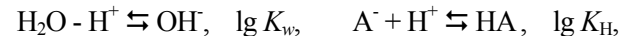
$$\text{pH} = \{\lg K_H - \lg c(\text{НАс})\} / 2.$$

Умови нехтування задовільнено. Повторімо розрахунок: $I \approx 1,32 \cdot 10^{-3}$, $\lg \gamma = -0,017$, $\lg K_H^c = 4,726$, $h \approx [\text{Ac}^-] \approx 1,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

За КЛД, *геометричний розв'язок* відповідає точці перетину двох графіків: (1) бісектриси координатного кута, $\lg [\text{H}^+]$, що перетинає горизонтальний графік $\lg [\text{НАс}]$ у точці $\{-\lg c(\text{НАс}), \lg c(\text{НАс})\}$, симетричній до ТС відносно «дна ями»; (2) відрізок $\lg [\text{Ac}^-]$ ліворуч від ТС. Абсциса «дна» є середнім арифметичним абсцис цих точок,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [\text{Ac}^-] = \{\lg K_H - \lg c(\text{НАс})\} / 2.$$

У традиційних підручниках як компонент вибирають A^- , із реакціями та рівняннями балансу – ЗДМ, при $a = [\text{A}^-]$ та $h = [\text{H}^+]$,



$$t(\text{A}^-) = c(\text{НА}) = [\text{A}^-] + [\text{НА}] = a + K_H a h,$$

$$t(\text{H}^+) = c(\text{НА}) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{НА}] = h - K_w h^{-1} + K_H a h.$$

Спробуємо застосувати, як раніше, $[\text{A}^-] = a \ll [\text{НА}] = K_H a h$,

$$[\text{НА}] = K_H a h \approx c(\text{НА}).$$

Підставляючи наближення в друге рівняння з додатковою умовою $[\text{OH}^-] = K_w h^{-1} \ll [\text{H}^+] = h$, приходимо до парадоксального $h = [\text{H}^+] \approx 0$. Мале h щезло порівняно з великими й близькими $c(\text{НА})$ та $[\text{НА}] = K_H a h$. Щоб не загубити h , перед наближенням вдаємося до алгебраїчних перетворень. Віднімаючи рівняння, позбавмося великих доданків. Тоді

$$0 = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{A}^-] = h - K_w h^{-1} - a.$$

Підставляючи $a \approx c(\text{НА}) / K_H h$ (із першого рівняння), й вважаючи, що $K_w h^{-1} \ll h$, одержали б те саме рівняння, що й у нашому підході.

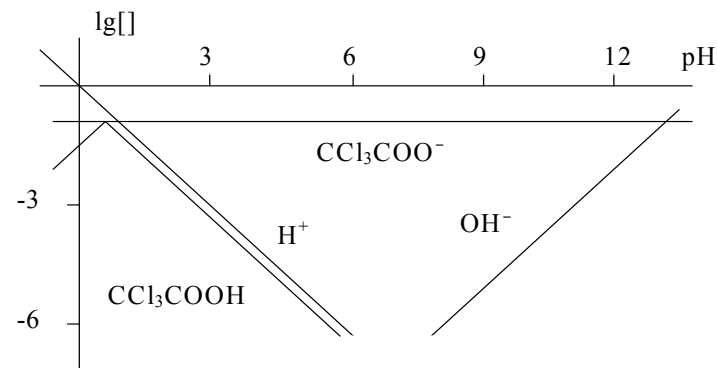


Рис. 5.1. Фрагменти КЛД для розчину трихлороцтової кислоти, $c(\text{НА}) = 0,10$ моль/л (кінець прикладу 5.5).

Для трихлороцтової кислоти (рис. 5.1),



ТС лівіша за графік $\lg [\text{H}^+]$. Під графіком $\lg [\text{НА}]$ немає «ями», НА уже не мікрокомпонент. При $[\text{OH}^-] = K_w h^{-1} \ll [\text{H}^+] = h$ рівняння зводиться до повного квадратного, із додатним коренем

$$h = 0,0746 \text{ моль/л}, [\text{A}^-] \approx h, [\text{НА}] = 0,0254 \text{ моль/л}, I \approx h.$$

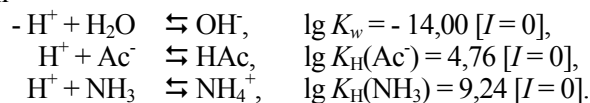
Не перераховуємо $\lg K_a^c$ через невелику її точність.

Для розведеного розчину, $c(\text{HAc}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, «яма» також є мілкою. Упевніться самостійно, що тоді $h \approx 3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\gamma \approx 1$.

Приклад 5.7. Розчин із $c(\text{NH}_4\text{Ac}) = c = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Сіль – сильний електроліт, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Ac}^-) = c$.

Реакції



На сумісній КЛД, рис. 5.2, глибока «яма» відповідає протяжному перетині областей переважання NH_4^+ та Ac^- ,

$$\lg K_{\text{H}}(\text{Ac}^-) = 4,76 < \text{pH} < \lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) = 9,24.$$

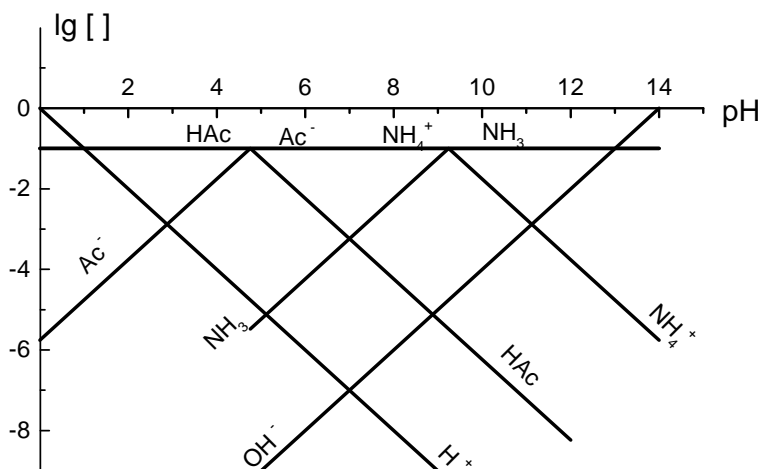
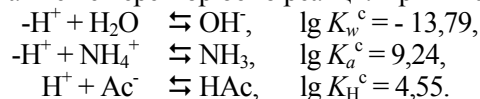


Рис. 5.2. Фрагменти КЛД для вибору наближень у прикладі 5.7, $c(\text{Ac}^-) = c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Макрокомпоненти NH_4^+ та Ac^- визначають наближену іонну силу,

$$\begin{aligned} I &\approx \{c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Ac}^-)\} / 2 = c = 0,10, & \lg \gamma &= -0,105, \\ \lg K_w^c &= -13,790, & \lg K_a^c &= -9,24, & \lg K_{\text{H}}^c &= 4,55. \end{aligned}$$

Мікрокомпонентом може бути NH_3 , HAc або H^+ . Для останнього майже не перетворюємо реакції. При $I = 0,10$,



$$\begin{aligned} \text{Баланс макрокомпонентів при } a &= [\text{Ac}^-], b = [\text{NH}_4^+] - \\ t(\text{NH}_4^+) &= c(\text{NH}_4^+) = c = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = b + K_a b h^{-1}, \\ t(\text{Ac}^-) &= c(\text{Ac}^-) = c = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}] = a + K_{\text{H}} a h. \end{aligned}$$

При умовах $[\text{NH}_3] \ll [\text{NH}_4^+]$ та $[\text{HAc}] \ll [\text{Ac}^-]$, на «дні ями»,
 $[\text{Ac}^-] = a \approx c$, $[\text{NH}_4^+] = b \approx c$.

Рівняння для мікрокомпонента

$$t(\text{H}^+) = 0 = h - K_w h^{-1} - K_a b h^{-1} + K_{\text{H}} a h.$$

Графіки $\lg [\text{H}^+]$ та $\lg [\text{OH}^-]$ значно нижче за «стілки» $\lg [\text{Ac}^-]$ та $\lg [\text{NH}_3]$, й справедливо $[\text{H}^+] \ll [\text{Ac}^-]$ та $[\text{OH}^-] \ll [\text{NH}_3]$.

Рівняння спрощується до

$$t(\text{H}^+) = 0 \approx K_a b h^{-1} + K_{\text{H}} a h,$$

із розв'язком, що не залежить від c , якщо c не є занадто малим,

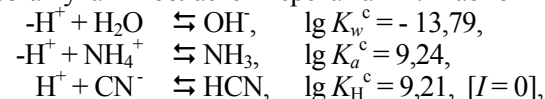
$$h \approx \sqrt{K_a / K_{\text{H}}}, \quad \text{pH} = (\lg K_{\text{H}} - \lg K_a) / 2.$$

На КЛД ця величина pH – абсциса точки перетину графіків $\lg [\text{HAc}]$ та $\lg [\text{NH}_3]$, середнє арифметичне абсцис ТС. У нашому прикладі

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h = 1,27 \cdot 10^{-7} \approx 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \\ [\text{HAc}] &\approx K_{\text{H}} c h = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\ [\text{NH}_3] &\approx K_a c h^{-1} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] \approx 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Приклад 5.8. Розчин із $c(\text{NH}_4\text{CN}) = c = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. На відміну від попереднього прикладу, тут інше взаємне розташування областей переважання. Маємо



границі майже збігаються, «яма» на рис. 5.4 мілка, а NH_4^+ та CN^- не є макрокомпонентами. Як компоненти виберімо $\{\text{H}^+, \text{CN}^-, \text{NH}_4^+\}$.

Графіки $\lg [\text{H}^+]$ та $\lg [\text{OH}^-]$ значно нижчі за решту, й умови $[\text{H}^+] \ll [\text{CN}^-]$ та $[\text{OH}^-] \ll [\text{NH}_3]$ справедливі. Можливі не всі наближення із попереднього прикладу. При $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{CN}^-]$, $b = [\text{NH}_4^+]$

$$a = c / (1 + K_{\text{H}} h), \quad b = c / (1 + K_a h^{-1}),$$

де множники при c – частки NH_4^+ та CN^- (величини, які ми згадували у розділі 4.5).

Підставляючи a та b у наближене рівняння балансу H^+ , маємо

$$t(\text{H}^+) = 0 \approx c K_a h^{-1} / (1 + K_a h^{-1}) - c K_{\text{H}} h / (1 + K_{\text{H}} h),$$

що дає формулу для h , із результатом розрахунку

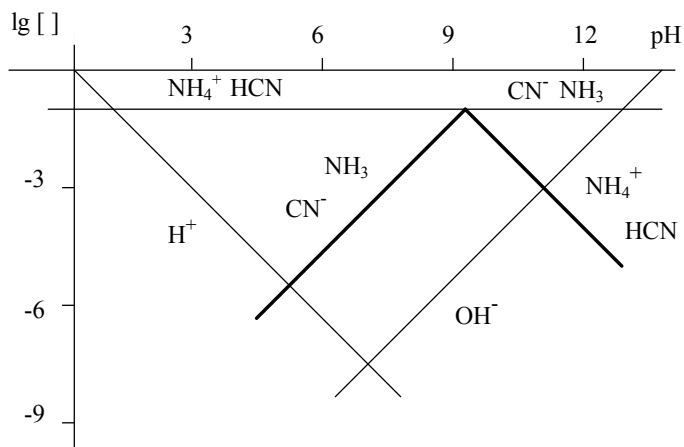


Рис. 5.3. Фрагменти КЛД для вибору наближень у прикладі 5.8: розчин із $c(\text{CN}^-) = c(\text{NH}_4^+) = 0,1$ моль/л.

$$[\text{H}^+] = h = 1,27 \cdot 10^{-7} \approx 5,96 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

$$a = [\text{CN}^-] \approx b = [\text{NH}_4^+] = 0,051 \text{ моль/л.}$$

Звідси оцінюємо $I = 0,051$, $\lg \gamma = -0,084$, $\lg K_{\text{H}}^{\text{c}}(\text{CN}^-) = 9,04$, $\lg K_{\text{w}}^{\text{c}} = -13,83$, а $\lg K_{\text{H}}^{\text{c}}(\text{NH}_3) = \lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3)$. Після повторного розрахунку

$$\text{pH} = \{ \lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) + \lg K_{\text{H}}^{\text{c}}(\text{CN}^-) \} / 2 = 9,14,$$

$$[\text{H}^+] = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$a = [\text{CN}^-] \approx b = [\text{NH}_4^+] = 0,056 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{HCN}] = [\text{NH}_3] = 0,044 \text{ моль/л.}$$

Утворення комплексів часто ускладнене кислотно-основними перетвореннями комплексоутворювачів та/або лігандів.

Приклад 5.9. Розчин із $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,025$ моль/л, $c(\text{NaCl}) = 0,050$ моль/л, $c(\text{HNO}_3) = 0,10$ моль/л (точка стехіометрії у титруванні Cl^-).

Розв'язок. Із загальних констант стійкості комплексів Hg^{2+} із Cl^- (приклад 4.2) маємо ступінчасті: $\lg K_1 = 6,74$, $\lg K_2 = 6,48$, $\lg K_3 = 0,9$, $\lg K_4 = 1,0$. Послідовність K_3 та K_4 є аномальною, комплекс HgCl_3^- ніде не переважає, границя областей для HgCl_4^{2-} та HgCl_2 – це

$$\text{pCl} = (\lg K_3 + \lg K_4) / 2 = (\lg \beta_4 - \lg \beta_2) / 2 = 0,94.$$

Константи K_1 та K_2 є близькими, й можливо, спрощуючи КЛД, об'єднати відповідні близькі ТС в одну, з абсцисою $\text{pCl} = (\lg K_1 + \lg K_2) / 2 = (\lg \beta_2) / 2 = 6,61$.

Створений сильною HNO_3 , $\text{pH} \approx 1$ пригнічує конкуруючі реакції Hg^{2+} із OH^- . Для них $\lg *K_1 = -3,74$, $\lg *K_2 = -2,74$, із аномальною послідовністю, й границя областей для Hg^{2+} та $\text{Hg}(\text{OH})_2$ відповідає

$$\text{pH} = -(\lg *K_1 + \lg *K_2) / 2 = -3,24.$$

Рівноважна концентрація $[\text{HgClOH}]$ набагато менше, бо границі областей для HgCl^+ та HgClOH відповідає $\text{pH} = -\lg *K = 3,1$. Малими є й концентрації гідросокомплексів. На рис. 2.5 зображені $\lg [\text{HgCl}_i^{2-i}]$. Не вміючи перераховувати дані з $I = 0,5$ або $I = 1$, іонну силу врахуємо наближено. При стехіометричному співвідношенні, $c(\text{Hg}^{2+}) / c(\text{Cl}^-) = 1 / 2$, переважає HgCl_2 . Другим компонентом є H^+ . Для цих компонентів

$$d = [\text{HgCl}_2] \approx c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0,025 \text{ моль/л,}$$

$$h = [\text{H}^+] \approx c(\text{HNO}_3) = 0,10 \text{ моль/л.}$$

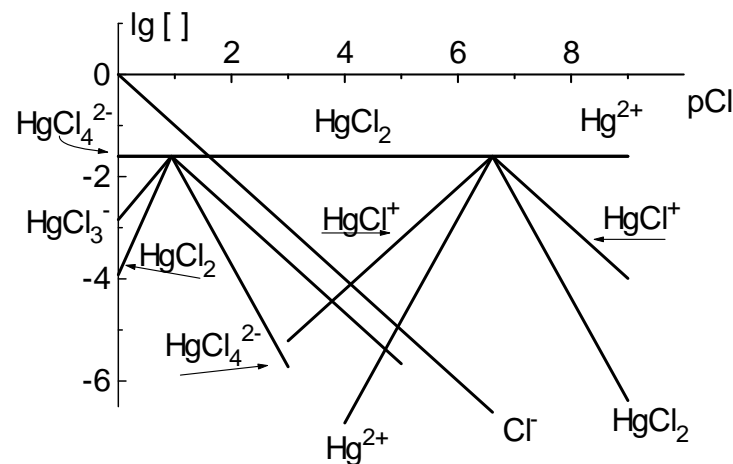


Рис. 5.4. Фрагменти КЛД для вибору наближень у прикладі 5.9: розчин $c(\text{HgCl}_2) = 0,025$ моль/л.

Із мікрокомпонентом Cl^- одержуємо $\text{HgCl}_2 + (n - 2) \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_n^{2-n}$, $\lg \beta_n - \lg \beta_2$,

$$t(\text{Cl}) = c(\text{NaCl}) - 2c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 0 \approx \\ \approx [\text{Cl}^-] - 2[\text{Hg}^{2+}] - [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + 2[\text{HgCl}_3^-] = \\ = a - 2\beta_2^{-1} d a^2 - K_2^{-1} d a^{-1} + K_3 d a + 2(K_3 K_4) d a^2,$$

де $a = [\text{Cl}^-]$. Із відстані між паралельними графіками $\lg [\text{Cl}^-]$ та $\lg [\text{HgCl}_3^-]$ оцінюємо $[\text{HgCl}_3^-] \approx 0,1 [\text{Cl}^-]$. Збільшуючи точність проміжних розрахунків, залишимо у рівнянні обидва доданки,

$$t(\text{Cl}) = 0 \approx [\text{Cl}^-] + [\text{HgCl}_3^-] - [\text{HgCl}^+] = a + K_3 d a - K_2^{-1} d a^{-1}.$$

Рівняння зводиться до квадратного, із розв'язком

$$a \approx K_2^{-1} d / (1 + K_3 d) = 8,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } p\text{Cl} = 4,08.$$

За d та a обчислюємо зручні у ЗДМ для реакцій із довідкової літератури концентрації (із запасними знаками!)

$$g = [\text{OH}^-] = K_w h^{-1} = 1,82 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л,}$$

$$m = [\text{Hg}^{2+}] = \beta_2^{-1} d a^2 = 2,16 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

«Стінкам» відповідають $[\text{HgCl}^+] = \beta_1 m a = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$
 $[\text{HgCl}_3^-] = \beta_3 m a^3 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$ Умови $[\text{HgCl}_3^-] \ll [\text{HgCl}_2]$
та $[\text{HgCl}^+] \ll [\text{HgCl}_2]$ є справедливими. Порівняно із $[\text{HgCl}^+]$
(для «стілки ями») меншими концентраціями,

$$[\text{HgClOH}] = 10^{10,7} \cdot [\text{HgCl}^+] g = 9,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

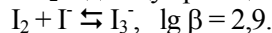
$$[\text{HgOH}^+] = 10^{10,0} m g = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

нехтуємо. Наближення $[\text{HgClOH}] \ll [\text{H}^+]$ та $[\text{HgOH}^+] \ll [\text{H}^+]$
дійсно є справедливими для макрокомпонента H^+ .

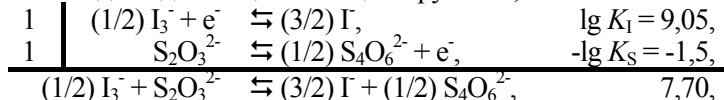
Окисно-відновні рівноваги із e^- в якості ліганда.

Приклад 5.10. Розчин із $c(\text{I}_2) = 0,025 \text{ моль/л,}$
 $c(\text{KI}) = 0,120 \text{ моль/л, } c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,050 \text{ моль/л.}$

Розв'язок. Електроліти KI й $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, як і кислота HI ,
є сильними. Розчинність I_2 підвищує реакція



Система відповідає кінцевій точці титрування,



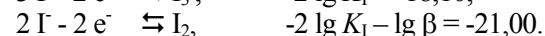
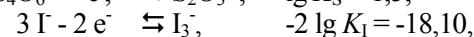
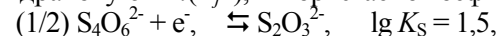
де $\lg K_1$ та $\lg K_S$ – константи, обчислені із $E_1^0 = 0,536 \text{ В}$ та
 $E_S^0 = 0,08 \text{ В,}$ стандартних потенціалів для іоду та тіосульфату.

Іони I_3^- та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ відповідають вихідним реагентам, I_2 та
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. За умовами стехіометрії реакції

$$c(\text{I}_2) / (1/2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 1 = 0,050 \text{ моль/л.}$$

Як компоненти виберімо $\{\text{I}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, e^-, \text{H}^+\}$. Перші два,
продукти реакцій, що йдуть майже до кінця, є переважаючими.
Електрон, e^- , зручний як мікрокомпонент. Мікрокомпонентом
є й H^+ . Середовище тут близьке до нейтрального. Оскільки
стійкість продуктів, що утворені іонами H^+ та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, є малою
($\lg K_{\text{H1}} = 1,6, \lg K_{\text{H2}} = 0,6$), то і вихід їх має бути малим. Для
продуктів H^+ із $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ навіть константи невідомі (мабуть, вони
також малі). Тому баланс мікрокомпонента H^+ навіть не
розглядаємо.

Підраховуючи $t(\text{B}_j^*)$, використаємо коефіцієнти реакцій



Наближені оцінки $[\text{B}_j^*] \approx t(\text{B}_j^*)$ для макрокомпонентів:

$$[\text{I}] \approx t(\text{I}) = c(\text{KI}) + 2c(\text{I}_2) = 0,170 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \approx t(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = (1/2) c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,025 \text{ моль/л.}$$

За ними оцінюємо іонну силу:

$$I = \{[\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + 4[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] + [\text{I}]\} / 2 = 0,245, \quad \lg \gamma = -0,129.$$

У концентраційні константи включаємо коефіцієнти
активності іонів, однозарядних I, I_3^- та двозарядних $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$,
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, але не електронів:

$$\lg K_1^c = \lg K_1 + \{(1/2) - (3/2)\} \lg \gamma = 9,05 + 2 \cdot 0,129 \approx 9,31,$$

$$\lg K_S^c = \lg K_S + \{1 - (1/2)\} \cdot 4 \cdot \lg \gamma = 1,5 + 2 \cdot 0,129 \approx 1,63.$$

Із $a = [\text{I}], b = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}], e = a(e^-)$, рівняння балансу електронів -
 $t(e^-) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 2c(\text{I}_2) = 0 = K_S b^{1/2} e - 2K_1^{-2} a^3 e^{-2} - 2K_1^{-2} \beta^{-1} a^2 e^{-2}$,
що перетворюється у неповне кубічне,

$$K_S^c b^{1/2} e^3 = 2(K_1^c)^2 a^2 (\beta^{-1} + a).$$

Підставляючи значення a, b та константи рівноваги, обчислюємо:

$$e = \{2(K_1^c)^2 a^2 (\beta^{-1} + a) / (K_S^c b^{1/2})\}^{1/3} = 7,04 \cdot 10^{-8}, \quad \lg e = -7,15,$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = K_S b^{1/2} e = 4,75 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{I}_3^-] = K_1^{-2} a^3 e^{-2} = 2,37 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{I}_2] = K_1^{-2} \beta^{-1} a^2 e^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

якими таки можна знехтувати у балансі макрокомпонентів.

5.3. Ієрархія макро- та мікрокомпонентів

В аналізі часто вживають надлишки реагентів. Так повніше
перетворюють аналіт у продукт, властивість якого вимірюємо.
Маскуючий реагент (звичайно, у надлишку) зв'язує компонент, що
заважає, у продукт, внеском якого у сигнал можна знехтувати. За

концепцією макро- та мікрокомпонентів можливі й реагенти, що порівняно до буферного середовища виступають як мікро-, а порівняно до об'єктів аналізу як макрокомпоненти.

Приклад 5.11. Розчин із $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{HAc}) = c(\text{NaAc}) = 0,10$ моль/л, $c(\text{Віру}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, де Віру – біпіридил, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{NC}_5\text{H}_4$ (систему використовують у фотометричному визначенні феруму).

Розв'язок. Для Віру, основи, маємо: $\lg K_{\text{H1}} = 4,42$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,1$; Fe^{2+} дає із Віру комплекси: $\lg \beta_1 = 4,20$, $\lg \beta_2 = 7,90$, $\lg \beta_3 = 17,45$. Крім того, утворюються гідроксо- та ацетатні комплекси Fe^{2+} .

Макрокомпоненти, HAc та Ac^- , утворюють рН-буфер, для якого, як у прикладі 5.2, обчислюємо $h = [\text{H}^+] = 2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Оцінювати $[\text{Віру}]$ почнімо з наближення, що Віру – макрокомпонент порівняно із Fe^{2+} ,

$$c(\text{Віру}) = [\text{Віру}] + [\text{HВіру}^+] + [\text{H}_2\text{Віру}^{2+}].$$

За відомим h ,

$$[\text{Віру}] \approx c(\text{Віру}) / (1 + K_{\text{H1}} h + K_{\text{H1}} K_{\text{H2}} h^2) \approx c(\text{Віру}) / (1 + K_{\text{H1}} h),$$

$$[\text{Віру}] \approx 5,48 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } p\text{Віру} \approx 3,26.$$

Розгляньмо комплекси Fe^{2+} з Віру із $\lg K_1 = \lg \beta_1 = 4,20$, $\lg K_2 = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 = 3,70$, $\lg K_3 = \lg \beta_3 - \lg \beta_2 = 9,55$. Послідовність $\lg K_2$ та $\lg K_3$ є аномальною, FeВіру_2^{2+} ніде не переважає, і границя областей для FeВіру та FeВіру_3^{2+} – при $p\text{Віру} = (\lg K_2 + \lg K_3) / 2 = 6,625$. Але ця величина перевищує $\lg K_1$, й FeВіру^{2+} також не переважає. Тоді границею для Fe^{2+} та FeВіру_3^{2+} є

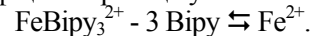
$$p\text{Віру} = (\lg \beta_3) / 3 \approx 5,22,$$

й при $p\text{Віру} = 3,26$ переважає FeВіру_3^{2+} . Якщо $[\text{FeВіру}_3^{2+}] \approx c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то на цей комплекс використовується Віру у кількості $3 \cdot [\text{FeВіру}_3^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, тобто $\approx 15\%$ від $c(\text{Віру})$. Значить, уявлення, що Віру – макрокомпонент відносно до Fe^{2+} , не повністю виправдане.

Перегляньмо вибір компонентів. Щоб утворювати продукти Fe(II) , якусь із сполук Fe(II) слід включити до множини компонентів. Серед таких сполук $[\text{FeВіру}_3^{2+}]$ – найбільша рівноважна концентрація, отже, список переважаючих компонентів – $\{\text{HAc}, \text{Ac}^-, \text{Віру}, \text{FeВіру}_3^{2+}\}$. Нехтуючи концентраціями Fe^{2+} й більшості його комплексів, у тому числі нижчих комплексів із Віру, маємо рівняння матеріального балансу, $t(\text{Віру}) = c(\text{Віру}) - 3 c(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л $- 3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л =

$$= 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \approx [\text{Віру}] + [\text{HВіру}^+],$$

де використано коефіцієнти реакції у канонічній формі,



Оцінка $[\text{Віру}]$ буде точнішою, якщо, враховуючи кислотно-основні перетворення Віру, замінити $c(\text{Віру})$ на $t(\text{Віру})$ у наведеному вище підході

$[\text{Віру}] \approx t(\text{Віру}) / (1 + K_{\text{H1}} h)$, $[\text{Віру}] \approx 4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $p\text{Віру} \approx 3,33$. Тоді із ЗДМ –

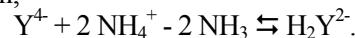
$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{FeВіру}_3^{2+}] / \{\beta_3 [\text{Віру}]^3\} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

При потребі із $[\text{Fe}^{2+}]$ обчислюємо концентрації інших комплексів.

Приклад 5.12. Розчин із $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, де Y^{4-} – це $(\text{OOC} - \text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{COO})_2$, іон етилендіамінтетраацетату (EDTA), $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,013$ моль/л, $c(\text{NH}_3) = 0,042$ моль/л.

Розв'язок. Точці стехіометрії у титруванні (дивись глави 11 та 12) відповідає $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-})$. Для комплексу Mg^{2+} із Y^{4-} : $\lg \beta = 8,83$ [$I = 0,1$]; для Mg^{2+} із OH^- : $\lg \beta_1 = 2,55$; $\lg K_w = -13,78$; для Y^{4-} : $\lg K_{\text{H1}} = 10,17$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,11$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,68$, $\lg K_{\text{H4}} = 2,0$, $\lg K_{\text{H5}} = 1,5$.

Буфер відносно рН утворюють NH_4Cl (сильний електроліт) та NH_3 . Переважаючі компоненти – NH_3 , NH_4^+ та продукт титрування MgY^{2-} , як мікрокомпонент виберімо Y^{4-} . Із цих компонентів аніон солі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (сильного електроліту) здобуємо за реакцією у канонічній формі,



Тому для макрокомпонентів

$$t(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) + 2 c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,023 \text{ моль/л} \approx [\text{NH}_4^+],$$

$$t(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_3) - 2 c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,032 \text{ моль/л} \approx [\text{NH}_3],$$

$$t(\text{MgY}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \approx [\text{MgY}^{2-}].$$

Із ЗДМ обчислюємо: $p\text{H} \approx \lg K_{\text{H}} + \lg t(\text{NH}_3) - \lg t(\text{NH}_4^+) = 9,43$.

Для реакцій із довідників зручні змінні $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{Y}^{4-}]$, $t(\text{Y}^{4-}) = 0 = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{HY}^{2-}] + \dots - [\text{Mg}^{2+}] \approx$

$$\approx a + K_{\text{H1}} a h + K_{\text{H1}} K_{\text{H2}} a h^2 + \dots - b^{-1} a^{-1}.$$

Підставляючи відповідні величини, знаходимо

$$a = [\text{Y}^{4-}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } p\text{Y} = 4,8,$$

$$[\text{HY}^{3-}] = K_{\text{H1}} a h = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$m = [\text{Mg}^{2+}] = \beta^{-1} a^{-1} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$g = [\text{OH}^-] = K_w h^{-1} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{MgOH}^+] = \beta_1 m g = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

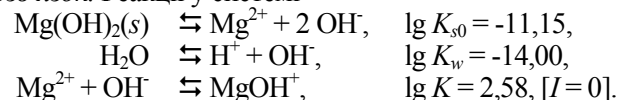
Оцінки для макрокомпонентів є справедливими, як і решта наближень.

5.4. Гетерогенні системи

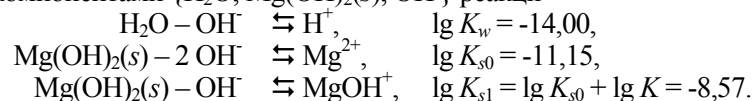
У цих системах переводимо твердий об'єкт у розчин, відокремлюємо, виявляємо та визначаємо компоненти (за появою осаду, за інтенсивністю каламуті, вимірюючи масу фази відомого складу). Розраховуючи розчинність, зважаємо на перетворення як реагентів, так і продуктів осаду.

Приклад 5.13. Розчинність $Mg(OH)_2(s)$ у воді.

Розв'язок. Реакції у системі –



Доцільно вибрати компоненти H_2O та $Mg(OH)_2(s)$. Їх недостатньо для запису реакцій у канонічній формі. Концентрації $[Mg^{2+}]$ та $[OH^-]$ мають бути сумірними, але OH^- як компонент зручніший, бо потребує менших перетворень реакцій. Із компонентами $\{H_2O, Mg(OH)_2(s), OH^-\}$ реакції –



Їм відповідає рівняння від одного невідомого $g = [OH^-]$,

$$0 = \alpha(OH^-) = [OH^-] - [H^+] - 2[Mg^{2+}] - [MgOH^+] = g - K_w g^{-1} - 2K_{s0} g^{-2} - K_{s1} g^{-1},$$

що зводиться до кубічного. Тут $[H^+] = K_w g^{-1} \ll [OH^-] = g$,

бо розчин основи – лужний. Якщо

$$[MgOH^+] = K_{s1} g^{-1} \ll 2[Mg^{2+}] = 2K_{s0} g^{-2}, \text{ то}$$

$$g^3 = 2K_{s0}, \quad g = [OH^-] = (2K_{s0})^{1/3} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

За ЗДМ розраховуємо концентрації та перевіряємо умови нехтування,

$$[H^+] = K_w g^{-1} = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л, } [Mg^{2+}] = K_{s0} g^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[MgOH^+] = K_{s1} g^{-1} = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Знехтувати концентрацією $[H^+]$ можливо, але $[MgOH^+]$ складає близько 5% від $2[Mg^{2+}]$, отже, друга умова нехтування сумнівна. Розв'язок виправляємо за методом Ньютона (як у прикладі 6.11). Маємо $g = [OH^-] = 2,454 \cdot 10^{-4}$ моль/л (із запасною точністю), близьке до наближеного. Константи не уточнюємо, бо іонна сила мала.

Розчинність розрахуємо за відповідним рівнянням балансу,

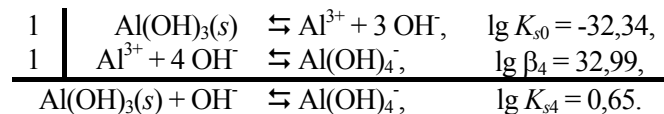
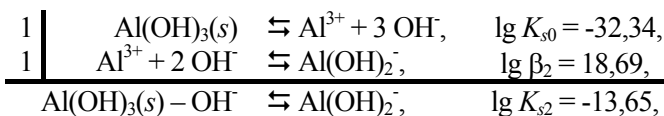
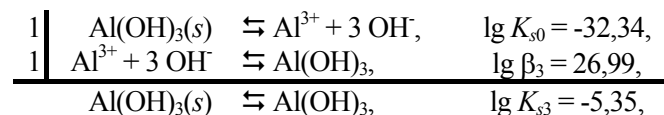
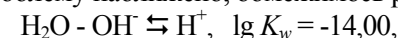
$$\begin{aligned} \alpha(Mg(OH)_2(s)) &= S(Mg(OH)_2(s)) = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] = \\ &= 1,2 \cdot 10^{-4} + 1,12 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Вона майже дорівнює $[Mg^{2+}]$, найбільші рівноважні концентрації пов'язані з реакцією між $Mg(OH)_2(s)$ та іонами Mg^{2+} й OH^- .

Увага! Закликаємо перевіряти припущення й не уводити їх лише за аналогією із задачами, близькими за формулюванням. Наступний приклад закликає до пильності – не усякі аналогії із підручниками справедливі!

Приклад 5.14. Розчинність $Al(OH)_3(s)$ у воді.

Розв'язок. За КЛД, рис. 3.2, найбільший внесок у розчинність – від $[Al(OH)_3]$, дещо менші – від $[Al(OH)_2^{2+}]$ та $[Al(OH)_4^-]$, внесок решти продуктів незначний. У нейтральному середовищі $[Al(OH)_2^{2+}]$ та $[Al(OH)_4^-]$ більші за $[H^+]$, й розчинення може порушити цю нейтральність. Реакції для компонентів $\{H_2O, Al(OH)_3(s), H^+\}$ наведено у прикладі 3.2. Не має переваг другий варіант компонентів, $\{H_2O, Al(OH)_3(s), OH^-\}$. Вибирати ж у компоненти переважаючу форму в розчині, $Al(OH)_3$, не маємо права, бо вона не є незалежною відносно вибраного $Al(OH)_3(s)$. Розглядаючи проблему наближено, обмежимося реакціями



Їм відповідає рівняння від одного невідомого, $g = [OH^-]$,

$$0 = \alpha(OH^-) = [OH^-] - [H^+] - [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_4^-] = g - K_w g^{-1} - K_{s2} g^{-1} + K_{s4} g,$$

що зводиться до квадратного, із розв'язком

$$g = [OH^-] = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л, } [H^+] = K_w g^{-1} = 1,30 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

отже, розчин амфотерної основи дещо кислий.

Далі маємо:

$$\begin{aligned} [\text{Al}(\text{OH})_3] &= K_{s3} = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,} \\ [\text{Al}(\text{OH})_2^+] &= K_{s2} g^{-1} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,} \\ [\text{Al}(\text{OH})_4^-] &= K_{s4} g = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,} \\ t(\text{Al}(\text{OH})_3(s)) &= S(\text{Al}(\text{OH})_3(s)) \approx [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \\ &= 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

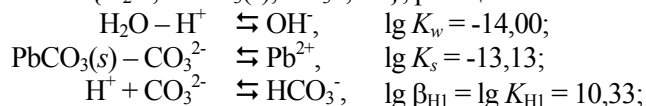
Не вірте спрощеним підручникам, де не розглядають внесок комплексів у розчинність! Тут найбільший внесок від $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, що підказує і рис. 3.2. Перевірте умови нехтування, обчисливши $[\text{Al}^{3+}]$ та $[\text{AlOH}^{2+}]$.

Приклад 5.15. Розчинність $\text{PbCO}_3(s)$ у воді.

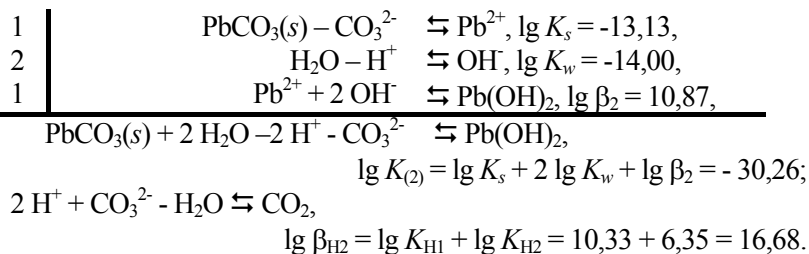
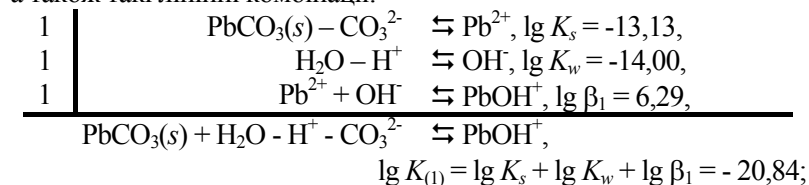
Розв'язок. Для рівноваги між осадом і розчином



Для CO_3^{2-} відомі $\lg K_{H1} = 10,33$, $\lg K_{H2} = 6,35$; для комплексів Pb^{2+} із OH^- : $\lg \beta_1 = 6,29$, $\lg \beta_2 = 10,87$, $\lg \beta_3 = 13,93$, $\lg \beta_{12} = 7,64$, $\lg \beta_{43} = 32,10$, $\lg \beta_{44} = 3511$, $\lg \beta_{86} = 68,36$ [$I=0$]. Для високих I відомі $\lg \beta_2(\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}) = 9,09$, $\lg \beta_2(\text{Pb}^{2+}, \text{HCO}_3^-) = 4,77$, $\lg \beta_3(\text{Pb}^{2+}, \text{HCO}_3^-) = 5,19$. Мабуть, середовище близьке до нейтрального, поруч – границі областей для Pb^{2+} та PbOH^+ , й CO_2 та HCO_3^- . Компоненти $\{\text{H}_2\text{O}, \text{PbCO}_3(s), \text{CO}_3^{2-}, \text{H}^+\}$, реакції:



а також такі лінійні комбінації:



Тут не наведено реакцій із продуктами, що переважають далеко від нейтрального середовища. Їх концентраціями можна знехтувати, як і для вищих комплексів, із декількома лігандами CO_3^{2-} чи HCO_3^- . Наближені рівняння балансу для компонентів у розчині:

$$\begin{aligned} t(\text{CO}_3^{2-}) &= 0 \approx [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{Pb}^{2+}] + [\text{HCO}_3^-] + \\ &+ [\text{CO}_2] - [\text{PbOH}^+] - [\text{Pb}(\text{OH})_2] = \\ &= a - K_s a^{-1} + \beta_{H1} a h + \beta_{H2} a h^2 - K_{(1)} a^{-1} h^{-1} - K_{(2)} a^{-1} h^{-2}, \\ t(\text{H}^+) &= 0 \approx [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_2] - [\text{PbOH}^+] - 2 [\text{Pb}(\text{OH})_2] = \\ &= h - K_w h^{-1} + \beta_{H1} a h + 2 \beta_{H2} a h^2 - K_{(1)} a^{-1} h^{-1} - 2 K_{(2)} a^{-1} h^{-2}, \end{aligned}$$

де $a = [\text{CO}_3^{2-}]$, $h = [\text{H}^+]$. Ми не будемо намагатись перетворити цю систему рівнянь у рівняння з одним невідомим, бо все одно воно буде таким складним, що потребуватиме розв'язку методами послідовного наближення. Один із них – поділу інтервалу навпіл (російською мовою – «метод половинного деления») – застосуємо безпосередньо до системи з двох рівнянь. За pH_i , де i – номер наближення, обчислімо $h_i = 10^{-\text{pH}_i}$, та – із першого рівняння -

$$a_i = \{(K_s + K_{(1)} h_i^{-1} + K_{(2)} h_i^{-2}) / (1 + \beta_{H1} h_i + \beta_{H2} h_i^2)\}^{1/2}.$$

Ці h_i та a_i підставмо у друге рівняння, підраховуючи $t_i(\text{H}^+)$. Загальна концентрація компонента, $t(\text{H}^+)$, зростає із зростом h (є зростаючою функцією від h) й зменшується із зростом pH (є спадною функцією від pH). Дуже легко зрозуміти такий характер залежності між загальною концентрацією компонента та його рівноважною концентрацією. Дійсно, додаючи компонент, збільшуємо рівноважні концентрації як його продуктів (через хімічні реакції), так і вільного компонента. Кількісний вимір залежностей між загальною та рівноважними концентраціями ми розглянемо у розділі 5.5.

Вибравши значення pH_j та pH_k , для яких $t_j(\text{H}^+) > 0$ та $t_k(\text{H}^+) < 0$, далі вибираємо наступне наближення, pH_{j+1} , на інтервалі $\text{pH}_j < \text{pH} < \text{pH}_k$, або за іншим математичним позначенням (pH_j ; pH_k). Поступово поділяючи інтервали (табл. 5.1), знаходимо pH із бажаною точністю. Для розрахунків зручні комп'ютерні програми, такі як Mathcad.

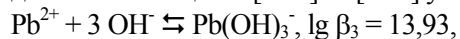
Сподіваємось, що розчинність невелика, і середовище є близьким до нейтрального. Тому розрахунки у табл. 5.1 почнімо з $\text{pH} = 7$. Оскільки виявилось, що $t_1(\text{H}^+) > 0$, ми збільшили pH на 1. Але також $t_2(\text{H}^+) > 0$, й довелося ще збільшити pH . Оскільки

$t_3(\text{H}^+) < 0$, знайдено двобічний інтервал наближень рН. Поділяючи його навпіл на подальших послідовних наближеннях (або ітераціях), швидко зменшуємо інтервал в геометричній прогресії із знаменником 0,5. Щоб не вживати багато десяткових знаків, беремо округлену середину інтервалу. Так, після 5-го наближення, що дало $8 < \text{pH} < 8,25$, нове наближення 8,12 або 8,13, а не 8,125. Після 10-го наближення, з інтервалом (8,16; 8,17), подальше уточнення є ілюзорним. Адже у рівняння балансу входять доданки, пропорційні концентраціям, таким як $[\text{CO}_2] = \beta_{\text{H}_2} a h^2$ чи $[\text{PbOH}^+] = K_{(1)} a^{-1} h^{-1}$. Їх оцінюємо за довідковими даними з констант ЗДМ, логарифми яких відомі з похибкою близько 0,01. Логарифми інших множників – ступенів a та h – варто визначати не з більшою, ніж ця, точністю. Розрахунок для 11-го наближення наводимо лише для того, щоб показати, що за необхідністю уточнення можна було б продовжувати до будь-якої значущої цифри. Оскільки $t_{10}(\text{H}^+)$ ближчий до 0, ніж $t_9(\text{H}^+)$, можна віддати перевагу саме наближенню $\text{pH} \approx \text{pH}_{10} = 8,17$. Проте, здобувши інтервал (8,16; 8,165) для 11-го наближення, віддаємо перевагу $\text{pH} \approx 8,16$. Зважаючи на обмежену точність, вибір між $\text{pH} \approx 8,16$ та $\text{pH} \approx 8,17$ неістотний.

За одержаним на 8-му наближенні значенням $\text{pH} = 8,16$ та за відповідними виразами ЗДМ оцінюємо рівноважні концентрації:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 6,92 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}, [\text{OH}^-] = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}, [\text{HCO}_3^-] = 6,53 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, \\ [\text{CO}_2] &= 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, [\text{Pb}^{2+}] = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, \\ [\text{PbOH}^+] &= 4,73 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}, [\text{Pb(OH)}_2] = 2,60 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Всі вони дуже малі, й вважаємо за непотрібне обчислювати коефіцієнти активності, поновлюючи з ними розрахунки. За оцінками концентрацій перевіряємо можливість нехтування. Наприклад, підставляючи оцінки $[\text{Pb}^{2+}]$ та $[\text{OH}^-]$ у ЗДМ реакції



маємо

$$[\text{Pb(OH)}_3^-] = \beta_3 [\text{Pb}^{2+}] [\text{OH}^-]^3 = 4,27 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л},$$

чим можна знехтувати порівняно із рештою концентрацій. Розчинність розраховуємо за балансом для твердої фази,

$$\begin{aligned} t(\text{PbCO}_3(s)) = S(\text{PbCO}_3(s)) &\approx [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb(OH)}_2] = \\ &= 1,68 \cdot 10^{-6} + 4,73 \cdot 10^{-6} + 2,60 \cdot 10^{-7} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Таблиця 5.1

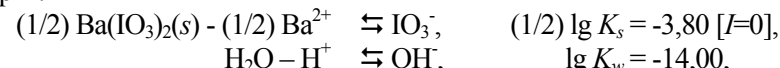
Пошук розв'язку прикладу 5.15 (концентрації у моль/л)

i	pH_i	h_i	a_i	$t_i(\text{H}^+)$	Інтервал рН
1	7,00	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$5,82 \cdot 10^{-9}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	(7; ∞)
2	8,00	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	(8; ∞)
3	9,00	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$-1,19 \cdot 10^{-6}$	(8; 9)
4	8,50	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$9,21 \cdot 10^{-8}$	$-3,00 \cdot 10^{-6}$	(8; 8,5)
5	8,25	$5,62 \cdot 10^{-9}$	$5,24 \cdot 10^{-8}$	$-6,80 \cdot 10^{-7}$	(8; 8,25)
6	8,12	$7,59 \cdot 10^{-9}$	$4,07 \cdot 10^{-8}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$	(8,12; 8,25)
7	8,19	$6,46 \cdot 10^{-9}$	$4,70 \cdot 10^{-8}$	$-1,98 \cdot 10^{-7}$	(8,12; 8,19)
8	8,16	$6,92 \cdot 10^{-9}$	$4,41 \cdot 10^{-8}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$	(8,16; 8,19)
9	8,18	$6,61 \cdot 10^{-9}$	$4,60 \cdot 10^{-8}$	$-1,19 \cdot 10^{-7}$	(8,16; 8,18)
10	8,17	$6,76 \cdot 10^{-9}$	$4,51 \cdot 10^{-8}$	$-4,04 \cdot 10^{-8}$	(8,16; 8,17)
11	8,165	$6,84 \cdot 10^{-9}$	$4,46 \cdot 10^{-8}$	$-1,25 \cdot 10^{-9}$	(8,16; 8,165)

Приклад 5.16. Розчинність $\text{Ba(IO}_3)_2(s)$ у воді та в розчині з концентрацією $c(\text{BaCl}_2) = c = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Виберімо в компоненти H_2O та $\text{Ba(IO}_3)_2(s)$. У розчині переважаючим компонентом є Ba^{2+} . Включімо до компонентів або H^+ , або OH^- . На $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ мало впливають реакції із малими константами,

$\text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BaOH}^+$, $\lg K_1 = 0,5$, $\text{H}^+ + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{HIO}_3$, $\lg K_{\text{H1}} = 0,77$.
Для компонентів $\{\text{H}_2\text{O}, \text{Ba(IO}_3)_2(s), \text{Ba}^{2+}, \text{H}^+\}$ реакції у канонічній формі:



$\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BaOH}^+$, $\lg K_1 + \lg K_w = -13,5$,
 $\text{H}^+ + (1/2)\text{Ba(IO}_3)_2(s) - (1/2)\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{HIO}_3$, $(1/2) \lg K_s + \lg K_{\text{H1}} = -3,03$,
а рівняння балансу для двох компонентів:

$$\begin{aligned} t(\text{Ba}^{2+}) = c &= [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaOH}^+] - (1/2) [\text{IO}_3^-] - (1/2) [\text{HIO}_3] = \\ &= b + (K_1 \cdot K_w) b h^{-1} - (1/2) (K_s)^{1/2} (b)^{-1/2} - (1/2) (K_s)^{1/2} \cdot K_{\text{H1}} b^{-1/2} h, \\ t(\text{H}^+) = 0 &= [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{BaOH}^+] + [\text{HIO}_3] = \\ &= h - K_w h^{-1} - (K_1 \cdot K_w) b h^{-1} + (K_s)^{1/2} \cdot K_{\text{H1}} b^{-1/2} h, \end{aligned}$$

де $[\text{Ba}^{2+}] = b$ та $[\text{H}^+] = h$, $t(\text{Ba}^{2+}) = 0$, $c = 0$ у водяному розчині та $c = 0,10$ моль/л у розчині реагенту.

Припускаючи, що H^+ є мікрокомпонентом порівняно із Ba^{2+} , нехтуємо в першому рівнянні доданками, що залежать від h . Тоді

$$0 = b - (1/2) (K_s)^{1/2} (b)^{-1/2},$$

$$b = [\text{Ba}^{2+}] = (K_s / 4)^{1/3} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Із другого рівняння обчислюємо

$$h = [\text{H}^+] = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{BaOH}^+] = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } [\text{HIO}_3] = 2,15 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Отже, H^+ дійсно є мікрокомпонентом. Оскільки тут

$$I \approx \{[\text{IO}_3^-] + 4 [\text{Ba}^{2+}]\} / 2 = 3 b = 5,52 \cdot 10^{-3}, \lg \gamma = -0,034,$$

вплив коефіцієнтів активності приводить до

$$\lg K_s^c = \lg K_s - 6 \cdot \lg \gamma = -7,60 - 6 \cdot (-0,034) = -7,40,$$

$$b = [\text{Ba}^{2+}] = (K_s^c / 4)^{1/3} = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Знову уточнімо іонну силу,

$$I \approx 3 b = 5,52 \cdot 10^{-3}, \lg \gamma = -0,034,$$

ітерації (послідовні наближення) з уточнення I зійшлися.

Розчинність обчислюємо із рівняння балансу

$$s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)) = S(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)) = (1/2) [\text{IO}_3^-] + (1/2) [\text{HIO}_3] \approx$$

$$\approx [\text{Ba}^{2+}] = b = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Вплив I на малу концентрацію $[\text{HIO}_3]$ не уточнюємо. Якщо ми були б певними, що H^+ – мікрокомпонент, можна б не розглядати його баланс.

При $c = 0,10$ моль/л розрахунки простіші. Очевидно, що

$$b = [\text{Ba}^{2+}] \approx c = 0,10 \text{ моль/л, } I \approx \{[\text{Cl}^-] + 4 [\text{Ba}^{2+}]\} / 2 = 0,30.$$

Переформулюючи, що ми змушені використовувати формули (2.9) та (2.10) при такій високій іонній силі, маємо $\lg \gamma = -0,132$,

$$\lg K_s^c = \lg K_s + 6 \cdot \lg \gamma = -7,60 - 6 \cdot (-0,132) = -6,808,$$

$$[\text{IO}_3^-] = (K_s / b)^{1/2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$S(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)) \approx (1/2) [\text{IO}_3^-] = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Із другого рівняння балансу обчислюємо

$$h = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

І тут можна не зважати на концентрації продуктів мікрокомпонента H^+ , як і на рівняння його балансу.

Приклад 5.17. Розчинність $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$ у воді.

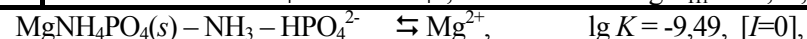
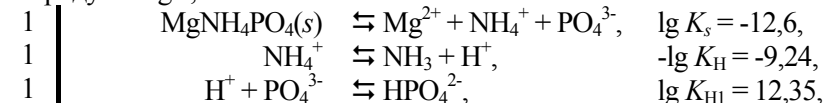
Розв'язок. Області переважання продуктів реакції



не збігаються: NH_4^+ переважає при $\text{pH} < \lg K_{\text{H}} = 9,24$, а PO_4^{3-} при $\text{pH} > \lg K_{\text{H1}} = 12,35$ [$I=0$]. Із областями для NH_3 та HPO_4^{2-} сумісна область для Mg^{2+} , $\text{pH} < \lg *K = -(\lg K_w + \lg \beta) = 11,45$. Виберімо компоненти $\{\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s), \text{NH}_3, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}^+\}$ – твердої фази й дві із

речовин зі сумісними областями, Mg^{2+} , NH_3 та HPO_4^{2-} , та H^+ – мабуть, мікрокомпонент.

Враховуючи не вибраний у компоненти переважаючий продукт Mg^{2+} ,



маємо рівняння балансу макрокомпонентів,

$$t(\text{NH}_3) = 0 \approx [\text{NH}_3] - [\text{Mg}^{2+}] = b - K b^{-1} a^{-1},$$

$$t(\text{HPO}_4^{2-}) = 0 \approx [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{Mg}^{2+}] = a - K b^{-1} a^{-1},$$

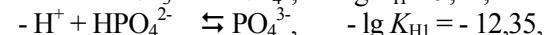
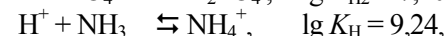
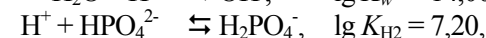
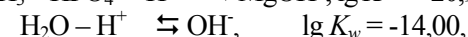
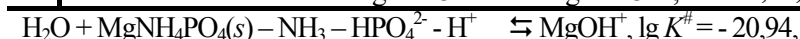
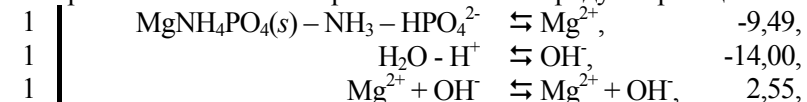
де $a = [\text{HPO}_4^{2-}]$, $b = [\text{NH}_3]$. Із цієї системи рівнянь випливає

$$a = [\text{HPO}_4^{2-}] \approx b = [\text{NH}_3] \approx [\text{Mg}^{2+}] = K^{1/3} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Не зважатимемо на вплив малої I ,

$$I \approx \{4 [\text{Mg}^{2+}] + 4 [\text{HPO}_4^{2-}]\} / 2 = 2,7 \cdot 10^{-3}.$$

Перевіряючи, чи дійсно H^+ є мікрокомпонентом, оцінімо концентрації продуктів із областю переважання, близькою до нейтральної. У наближене рівняння внесімо продукти реакцій



і тоді

$$t(\text{H}^+) = 0 \approx [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{NH}_4^+] - [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{MgOH}^+] =$$

$$= h - K_w h^{-1} + K_{\text{H2}} a h + K_{\text{H}} b h - K_{\text{H1}}^{-1} a h^{-1} - K^{\#} a^{-1} b^{-1} h^{-1},$$

$$h = \{[K_w + K_{\text{H1}}^{-1} a + K^{\#} a^{-1} b^{-1}] / (1 + K_{\text{H2}} a + K_{\text{H}} b)\}^{1/2} = 1,02 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, де}$$

$$h = [\text{H}^+]. \text{ Обчислюючи інші концентрації, зокрема}$$

$$[\text{NH}_4^+] = K_{\text{H}} b h = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{MgOH}^+] = K_{\text{H1}}^{-1} a h^{-1} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

зауважуємо, що останніми не зовсім коректно нехтувати у балансі для NH_3 . Уникаючи громіздких рівнянь із 3 невідомими, скористаймося ітераціями. За оцінкою $[\text{H}^+]$ уточнімо a та b , а із них і значення $[\text{H}^+]$. Опускаючи подробиці, наведемо найбільші концентрації:

$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_3] &= 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, [\text{NH}_4^+] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\
 [\text{HPO}_4^{2-}] &= 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\
 [\text{Mg}^{2+}] &= 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, [\text{MgOH}^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \\
 t(\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)) &= S(\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)) \approx [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] = \\
 &= 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.
 \end{aligned}$$

Складність розрахунків пов'язана із тим, що розчин не є буферним. Головний продукт – не NH_4^+ , а NH_3 , що пояснює, чому в гравіметрії, зменшуючи втрати, осад промивають розчином NH_3 (приклад 8.8).

Приклад 5.18. Розчинність $\text{AgCl}(s)$ в амоніаку, $c(\text{NH}_3) = 3,0$ моль/л.

Розв'язок. Уведімо наближення в рівняння із прикладу 4.10. Іон Ag^+ майже повністю зв'язано у комплекс із макрокомпонентом NH_3 . Залишмо $[\text{NH}_3]$, $[\text{Cl}^-]$ та $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, спростивши рівняння балансу NH_3 та Cl^- до

$$\begin{aligned}
 t(\text{NH}_3) &= c(\text{NH}_3) \approx [\text{NH}_3] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = b + 2 (K_{s0} \beta_2) a^{-1} b^2, \\
 t(\text{Cl}^-) &= 0 \approx [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = a - (K_{s0} \beta_2) a^{-1} b^2.
 \end{aligned}$$

За другим із цих рівнянь

$$b = a (K_{s0} \beta_2)^{-1/2}.$$

Підставляючи це значення в перше рівняння, знаходимо

$$\begin{aligned}
 a &= [\text{Cl}^-] = c(\text{NH}_3) \{ (K_{s0} \beta_2)^{-1/2} + 2 \}^{-1} = 0,565 \text{ моль/л}, \\
 \text{звідки } b &= [\text{NH}_3] = 1,87 \text{ моль/л}, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = 0,565 \text{ моль/л}, \\
 I &\approx \{ [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{Cl}^-] \} / 2 = 0,565, \lg \gamma = -0,13, \\
 \lg (K_{s0} \beta_2)^c &= \lg (K_{s0} \beta_2)^c + 2 \lg \gamma = -2,52 + 0,26 = -2,26,
 \end{aligned}$$

(приблизно, бо I висока!). Із цим значенням константи

$$a = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,79 \text{ моль/л}, b = [\text{NH}_3] = 1,43 \text{ моль/л},$$

приблизний результат дуже залежить від I .

Тепер оцінімо $[\text{OH}^-]$, концентрацію мікрокомпонента, за рівнянням його балансу. Нехтуючи концентраціями $[\text{H}^+]$ та гідроксокомплексів, маємо

$$t(\text{OH}^-) = 0 \approx [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+] = g - K_b b g^{-1},$$

$$g = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = (K_b^c b) = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Отже, у балансі NH_3 нехтування величиною $[\text{NH}_4^+]$ – на межі можливого. Відмова від уявлень, що OH^- – мікрокомпонент, веде до системи із 3 рівнянь. Але тут вдосталь джерел похибок, й недоцільно ускладнювати розрахунки заради ілюзорної точності. Упевніться самостійно, що $[\text{AgCl}]$, $[\text{AgNH}_3^+]$ тощо малі.

Розрахувавши рівноважний склад (кроки 3 та 4 алгоритму із розділу 4.2), на кроці 5 звертаємось до балансу для твердої фази, $t(\text{AgCl}(s)) = S(\text{AgCl}(s)) \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,79$ моль/л.

Приклад 5.19. Частка кальцію, що залишиться у розчині із $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,075$ моль/л, до 100 мл якого додано 25 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,60$ моль/л.

Розв'язок. Загальний об'єм суміші наближено дорівнює сумі об'ємів вихідних розчинів,

$$V = V_1 + V_2 = 100 + 25 = 125 \text{ мл},$$

де $V_1 = V(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, $V_2 = V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$. Ураховуючи взаємне розведення розчинів, концентрації у суміші –

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ca}^{2+}) &= c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = c_0(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot V_1 / V = 0,075 \cdot 100 / 125 = \\
 &= 0,060 \text{ моль/л},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c(\text{CO}_3^{2-}) &= c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_2 / V = \\
 &= 0,060 \cdot 25 / 125 = 0,120 \text{ моль/л},
 \end{aligned}$$

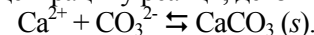
де індексом 0 позначено концентрації вихідних розчинів.

Найбільші рівноважні концентрації – іонів вихідних сильних електролітів, що майже не беруть участі в реакціях,

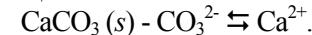
$$[\text{Na}^+] = 2 c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,120 \text{ моль/л} = 0,240 \text{ моль/л},$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 2 \cdot 0,060 \text{ моль/л} = 0,120 \text{ моль/л}.$$

За граничним складом (як у прикладі 1.7) оцінімо наближені зміни вихідних концентрацій у реакції, де із 1 Ca^{2+} реагує 1 CO_3^{2-} ,



Переважаючий компонент, CO_3^{2-} , введено в надлишку, $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{Ca}^{2+})$. Із компонентами $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CaCO}_3(s), \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-\}$ канонічна форма реакції –



Тоді наближено

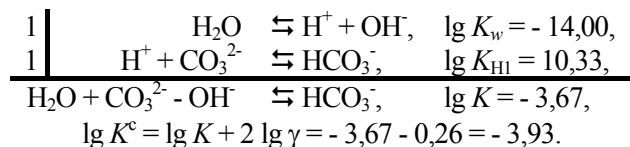
$$\begin{aligned}
 t(\text{CO}_3^{2-}) &\approx c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{Ca}^{2+}) = 0,120 \text{ моль/л} - 0,060 \text{ моль/л} = \\
 &= 0,060 \text{ моль/л} \approx [\text{CO}_3^{2-}],
 \end{aligned}$$

$$I \approx \{ 4 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Na}^+] + [\text{NO}_3^-] \} / 2 = 0,30, \lg \gamma = -0,132,$$

$$\text{CaCO}_3(s) - \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}, \lg K_s = -8,22,$$

$$\lg K_s^c = \lg K_s - 8 \lg \gamma = -8,22 + 1,06 = -7,16.$$

За довідковою літературою, $\lg K_s(\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}) = -8,22$; для CO_3^{2-} : $\lg K_{\text{H1}} = 10,33$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,35$; $\lg \beta(\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-) = 1,15$; $\lg \beta(\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}) = 3,15$; $\lg \beta(\text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-) = 1,0$; $\lg K_w = 14,00$ [$I = 0$]. Переважне джерело мікрокомпонента OH^- – це «гідроліз» іона CO_3^{2-} за першим ступенем,



Спростуючи рівняння, нехтуємо концентраціями $[\text{CO}_2]$ (продукту другого ступеня «гідролізу»), $[\text{CaHCO}_3^+]$ та $[\text{CaOH}^+]$ (бо концентрації лігандів, $[\text{OH}^-]$ та $[\text{HCO}_3^-]$, відносно малі), $[\text{Ca}^{2+}]$ та $[\text{H}^+]$. Наближені рівняння –

$$\begin{aligned} t(\text{CO}_3^{2-}) &= c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{Ca}^{2+}) \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = a + K^c a g^{-1}, \\ t(\text{OH}^-) &= 0 \approx [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] = g - K^c a g^{-1}, \end{aligned}$$

де $a = [\text{CO}_3^{2-}]$, $g = [\text{OH}^-]$, зводяться до повного квадратного відносно g , що можна передбачити із КЛД, бо «яма» під $\lg [\text{CO}_3^{2-}]$ мілка, і лінійним доданком знехтувати не вдасться. Абсциса ТС –

$$\lg K_{\text{H1}}^c = \lg K_{\text{H1}} + 4 \lg \gamma = 10,33 - 0,53 = 9,80,$$

а лінія $\lg [\text{OH}^-]$ перетинає вісь абсцис у точці

$$-\lg K_w^c = -\lg K_w + 2 \lg \gamma = 14,00 - 0,26 = 13,74.$$

Із рівняння балансу для OH^- маємо

$$a = g^2 / K^c.$$

Підставмо цей вираз у баланс для CO_3^{2-} та перетворимо. Маємо:

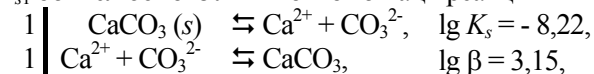
$$g^2 + g K^c - t(\text{CO}_3^{2-}) K^c = 0, \quad g = [\text{OH}^-] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$a = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,57 \text{ моль/л}, \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Розчинність маємо із рівняння балансу для $\text{CaCO}_3(s)$,

$$S(\text{CaCO}_3(s)) \approx [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3] = K_s^c a + K_{s1} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

де K_{s1} обчислюємо із лінійної комбінації реакцій



Із ЗДМ реакцій обчислимо інші концентрації. Наприклад,

$$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaOH}^+, \quad \lg \beta^c = \lg \beta - 4 \lg \gamma = 1,68,$$

$$[\text{CaOH}^+] = 10^{1,68} \cdot 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot 2,6 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

За ними перевіряємо умови нехтування. Розчинність визначається в основному $[\text{CaCO}_3]$, «власною розчинністю» $\text{CaCO}_3(s)$, й на неї мало вплине зріст $c(\text{CO}_3^{2-})$. Частка кальцію, що не відокремлюється, це

$$w(\text{Ca}^{2+}) = S(\text{CaCO}_3(s)) / c(\text{Ca}^{2+}) = 9,7 \cdot 10^{-6} / 0,060 = 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

5.5. Кількісний вимір буферних властивостей

Буферна ємність до кислотно-основних доданків – це

$$\omega(\text{H}^+) = -d t(\text{H}^+) / d \text{pH} = d t(\text{H}^+) / d \lg [\text{H}^+], \quad (5.2)$$

де разом із $t(\text{H}^+)$ змінюються всі $[A_i]$, а загальні концентрації $t(B_j)$ решти компонентів постійні. Ці незалежні та залежні змінні зручні для простих систем із одноподібними продуктами, де методами глави 4 здобувають $t(\text{H}^+)$ як функцію $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ й параметрів, решти $t(B_j)$.

Приклад 5.20. Залежність буферної ємності від рН (і відповідний графік на КЛД) для системи HAc , HCl або NaOH , $t(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. У прикладі 4.7 рівняння зведене до функції від рН,

$$\begin{aligned} t(\text{H}^+) &= c(\text{HAc}) - c(\text{NaOH}) + c(\text{HCl}) = \\ &= 10^{-\text{pH}} - K_w 10^{\text{pH}} + t(\text{HAc}) \{K_{\text{H}} 10^{\text{pH}} / (1 + K_{\text{H}} 10^{\text{pH}})\}. \end{aligned}$$

Диференціюючи цю функцію, здобуємо

$$\begin{aligned} (1/2,3) \omega(\text{H}^+) &= (1/2,3) (-d t(\text{H}^+) / d \text{pH}) = \\ &= 10^{-\text{pH}} + K_w 10^{\text{pH}} + t(\text{HAc}) \{K_{\text{H}} 10^{\text{pH}} / (1 + K_{\text{H}} 10^{\text{pH}})^2\} = \\ &= [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \{(1 / [\text{Ac}^-]) + (1 / [\text{HAc}])\}^{-1}. \end{aligned}$$

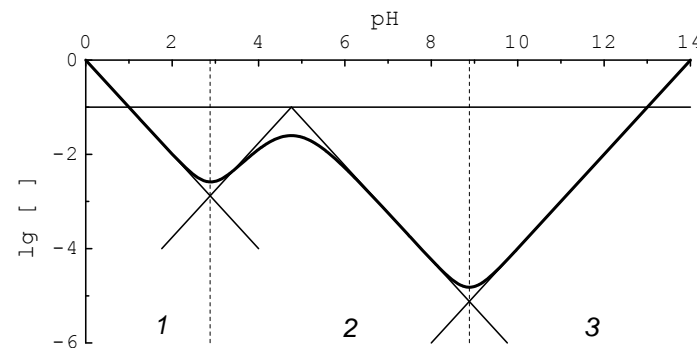


Рис. 5.6. Розчин оцтової кислоти, $t(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л. Жирна лінія – залежність $\lg(\omega(\text{H}^+)/2,3)$ від рН; тонкі – допоміжні фрагменти КЛД. Області, номери яких подано внизу, відповідають фрагментам, де в оцінці буферної ємності переважають такі доданки: $[\text{H}^+]$ в області 1, $\{(1 / [\text{Ac}^-]) + (1 / [\text{HAc}])\}^{-1}$ в області 2, $[\text{OH}^-]$ в області 3.

У останній вираз симетрично входять концентрації

$$\begin{aligned} [\text{Ac}^-] &= t(\text{HAc}) \{1 / (1 + K_{\text{H}} 10^{\text{pH}})\}, \\ [\text{HAc}] &= t(\text{HAc}) \{K_{\text{H}} 10^{\text{pH}} / (1 + K_{\text{H}} 10^{\text{pH}})\}. \end{aligned}$$

Така форма зручна, щоб графік функції $\lg(\omega(\text{H}^+)/2,3)$ зіставити із КЛД. Буферну ємність визначають: (1) $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$ на кінцях області рН (надлишок HCl або NaOH), і графік $\lg(\omega(\text{H}^+)/2,3)$ йде за лініями $\lg[\text{H}^+]$ або $\lg[\text{OH}^-]$; (2) у середині області рН, для буфера Ac^- та HAc , виразом у фігурних дужках, де важливіший доданок для меншої з концентрацій $[\text{Ac}^-]$ або $[\text{HAc}]$, і графік іде відповідно за лініями $\lg[\text{Ac}^-]$ або $\lg[\text{HAc}]$.

Коефіцієнти чутливості, $\partial \lg[A_p] / \partial c(A_q)$, узагальнюють буферну ємність, вимірюючи вплив доданка $d c(A_q)$ будь-якого реагенту A_q на відносну зміну, $d \lg[A_p] = d[A_p] / \{2,3 [A_p]\}$, рівноважної концентрації будь-якого продукту, A_p . Значення p та q можуть як збігатися, так і не збігатися. При $p = q$ маємо аналог буферної ємності до реагенту A_p (це буферна ємність (5.2), якщо $A_p = \text{H}^+$) як зворотну величину коефіцієнта чутливості,

$$\omega(A_p) = \{\partial \lg[A_p] / \partial c(A_p)\}^{-1}. \quad (5.3)$$

Почнімо з тих коефіцієнтів, де A_p і A_q є компонентами, функціями є $\lg b_j$, а незалежними змінними t_i . Зворотні функції – це рівняння балансу – ЗДМ (4.4b), яким надамо вигляду

$$t_k = t(\text{B}_k) = \sum_{i=1}^s v_{ik} \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^m v_{ij} \ln b_j \right\}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (5.4)$$

Щоб, диференціюючи, не ускладнювати вирази, замість $\lg b_j$ розглядатимемо пропорційні їм величини, $\ln b_j = 2,3 \lg b_j$. Тоді із функції (5.4) маємо

$$\begin{aligned} \partial t_k / \partial \ln b_j &= \sum_{i=1}^s v_{ik} \partial \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^m \ln b_j \right\} / \partial \ln b_j = \\ &= \sum_{i=1}^s v_{ik} v_{ij} \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^m \ln b_j \right\} = \sum_{i=1}^s v_{ik} v_{ij} [A_i], \end{aligned} \quad (5.5)$$

де використано $[A_i]$ із виразу ЗДМ (4.3).

Так само, як похідна від зворотної функції для однієї змінної є зворотною величиною похідної від прямої функції, матриця частинних похідних (матриця Якобі) у випадку системи функцій від декількох змінних є зворотною від матриці частинних похідних зворотних функцій. Маємо матрицю частинних похідних, яку ми, зважаючи на її фундаментальну роль в узагальненні поняття буферної ємності, називаємо «матрицею буферності»:

$$\|p_{ji}\| = \|\partial \ln b_j / \partial t_k\| = \left\| \sum_{i=1}^s v_{ik} v_{ij} [A_i] \right\|^{-1}. \quad (5.6)$$

Доводять це правило диференціювання, як і для одновимірного випадку, користуючись складними функціями, вживаючи замість одновимірної константи, 1, одиничну матрицю й замість ділення на функцію множачи на зворотну матрицю.

Коефіцієнти чутливості для будь-яких реагентів (що можуть і не співпадати із компонентами) маємо, диференціюючи складну функцію:

$$\partial \lg[A_p] / \partial c(A_q) = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial \lg[A_p]}{\partial \ln b_j} \cdot \frac{\partial \ln b_j}{\partial t_k} \cdot \frac{\partial t_k}{\partial c(A_q)}. \quad (5.7)$$

Цей вираз є добутком трьох матриць, записаним через суми. Перший із множників під знаком подвійної суми здобуємо, диференціюючи вираз ЗДМ (4.3), попередньо логарифмований, із заміненям індексом,

$$\lg[A_p] = (1/2,3) \sum_{j=1}^m (v_{pj} \cdot \ln b_j), \quad \partial \lg[A_p] / \partial \ln b_j = v_{pj} / 2,3.$$

Другий множник – елементи матриці (5.6). Третій маємо, диференціюючи вираз (4.2) для матеріального балансу, також із заміненям індексом,

$$\partial t_k / \partial c(A_q) = v_{qk}.$$

Отже, коефіцієнт чутливості дорівнює

$$\partial \lg[A_p] / \partial c(A_q) = (1/2,3) \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m v_{pj} \cdot p_{jk} \cdot v_{qk}. \quad (5.8)$$

Буферні властивості та переважаючі компоненти.

Залишмо, як у наближенні (5.1), тільки концентрації переважаючих компонентів,

$$\sum_{i=1}^s v_{ik} v_{ij} [A_i] \approx \delta_{kj} \cdot [B_k^*].$$

За формулою (5.6) потрібна обернена матриця, що теж стає приблизно діагональною й обчислюється елементарно,

$$\|p_{ki}^*\| = \|\partial \ln b_k^* / \partial t_i^*\| \approx \|\delta_{ki} [B_k^*]^{-1}\|. \quad (5.9)$$

Підставивши цю діагональну матрицю у формулу (5.8), спрощуємо подвійну суму до одноразової,

$$\partial \lg[A_p] / \partial c(A_q) = (1/2,3) \sum_{k=1}^m v_{pk}^* v_{qk}^* [B_k^*]^{-1}. \quad (5.10)$$

Для аналогів буферної ємності, де $q = p$, маємо

$$\omega(A_p) = \{\partial \lg [A_p] / \partial c(A_p)\}^{-1} \approx 2,3 \left\{ \sum_{j=1}^m (v_{pj}^*)^2 [B_j^*]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (5.11)$$

До такої форми, зручної, щоб обґрунтувати графічні зображення, приведено фрагменти формули у прикладі 5.20. Форму залежності для буферної ємності, що містить зворотні величини, запропоновано одним із авторів цього посібника. Вираз (5.11) нагадує деякі формули фізики. Так, в електриці зворотна величина опору паралельного з'єднання резисторів дорівнює сумі зворотних величин опорів цих резисторів, а зворотна величина ємності послідовного з'єднання конденсаторів дорівнює сумі зворотних величин ємностей цих конденсаторів.

Приклад 5.21. Буферна ємність відносно H^+ та e^- для буфера з прикладу 5.4 – розчину з $c(\Gamma) = 0,100$ моль/л, $c(\text{IO}_3^-) = c(\text{I}_3^-) = 0,050$ моль/л.

Розв'язок. Із наведених у прикладі 5.4 реакцій та рівноважних концентрацій за формулою (5.10) обчислюємо

$$\omega(H^+) = (\partial \text{pH} / \partial \lg c(H^+))^{-1} = 2,3 \left\{ [(-1/6)^2/0,050] + [(-4/3)^2/0,100] + [(1/2)^2/0,050] \right\}^{-1} = 0,10 \text{ моль/л.}$$

$$\omega(e^-) = (\partial \text{pe} / \partial \lg c(\text{red}))^{-1} = 2,3 \left\{ [(-1/2)^2/0,050] + [(3/2)^2/0,100] \right\}^{-1} = 0,084 \text{ моль/л,}$$

де $c(\text{red})$ – доданок сильного відновника, й

$$(\partial E / \partial \lg c(\text{red}))^{-1} = \omega(e^-) / k = 1,42 \text{ моль/(л} \cdot \text{В),}$$

k – множник Нернста.

Графічне дослідження буферної ємності обґрунтовується, як у прикладі 5.20, за наближеною оцінкою (5.11). На КЛД наносимо лише верхні частини графіків $\lg [B_j^*]$, до перетину похилих галузок, без спряжень, а далі застосовуємо такий алгоритм:

1. Між точками перетину ліній на КЛД, що відповідають найбільшим значенням рівноважних концентрацій реагентів, знайти область значень головної змінної pX , де вибір переважаючих компонентів, B_i^* , є однаковим (графіки $\lg [B_i^*]$ вище за інші на КЛД).
2. Записати реакцію у канонічній формі, де A_i одержуємо із B_i^* .
3. Із числа фактичних учасників (при $v_{kg}^* \neq 0$) цієї реакції вибрати компонент B_g^* із концентрацією $[B_g^*]$, яка є меншою, ніж решта $[B_j^*]$. Лінію наближеного графіка $\lg \{\omega_i / 2,3\}$

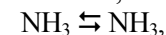
провести паралельно лінії $\lg [B_g^*]$, змістивши її за віссю ординат на $(-2 \lg |v_{ig}^*|)$.

4. Якщо розглянуто усю частину вісі pL , що нас цікавить, то перейти до кроку 5; інакше повернутися до кроку 1, знаходячи сусідню область, із іншими B_i^* та B_g^* .
5. Якщо необхідно уточнити графік, то з'єднати відрізки прямих плавними спряженнями. Звичайно границі областей із різними переважаючими компонентами є локальними мінімумами графіка $\lg \{\omega_i / 2,3\}$, де внески від лінійних оцінок додаються, а спряження – на $\lg 2 \approx 0,3$ вище за точки перетину. У околі ТС, де змінюється переважаючий компонент із найменшою концентрацією, B_g^* , склад відповідає локальному максимумові, форма спряження залежить від стехіометричних коефіцієнтів.

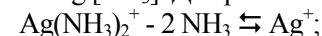
Приклад 5.22. Залежність $\lg \{\omega(\text{NH}_3)/2,3\}$ та $\lg \{\omega(\text{Ag}^+)/2,3\}$ від pNH_3 у розчині Ag^+ та NH_3 , якщо $t(\text{Ag}^+) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Будуючи на рис. 5.7а та рис. 5.7б графіки $\lg \{\omega(\text{NH}_3)/2,3\}$ й $\lg \{\omega(\text{Ag}^+)/2,3\}$, розгляньмо (кроки 1–4) області значень pNH_3 :

(1) До перетину графіків $\lg [\text{NH}_3]$ та $\lg [\text{AgNH}_3^+]$; $B_g^* = \text{NH}_3$. Для рис. 5.7а реакція є тривіальною,



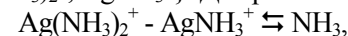
й графік іде за відрізком $\lg [\text{NH}_3]$. Для рис. 5.7б реакція



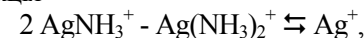
$B_g^* = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ й $\lg \{\omega(\text{Ag}^+)/2,3\} = \lg [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ лівіше за перетин; $B_g^* = \text{NH}_3$ правіше за перетин, й

$$\lg \{\omega(\text{Ag}^+)/2,3\} = \lg [\text{NH}_3] - 2 \lg | - 2| \approx \lg [\text{NH}_3] - 0,6.$$

(2) До ТС із координатами $(\lg \beta_2 / 2; \lg t(\text{Ag}^+)) = (3,61; -1)$ компоненти $\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+, \text{AgNH}_3^+\}$. Для рис. 5.7а реакція



$B_g^* = \text{AgNH}_3^+$, графік $\lg \{\omega(\text{NH}_3)/2,3\}$ йде за відрізком $\lg [\text{AgNH}_3^+]$. Для рис. 5.7б реакція



$B_g^* = \text{AgNH}_3^+$, й

$$\lg \{\omega(\text{Ag}^+)/2,3\} = \lg [\text{AgNH}_3^+] - 2 \lg 2 \approx \lg [\text{AgNH}_3^+] - 0,6.$$

(3) До ∞ . Компоненти $\{\text{AgNH}_3^+, \text{Ag}^+\}$. Для рис. 5.7а реакція



$B_g^* = \text{AgNH}_3^+$, графік $\lg \{\omega(\text{NH}_3)/2,3\}$ йде за відрізком $\lg [\text{AgNH}_3^+]$.

Для рис. 5.7b реакція тривіальна,
 $Ag^+ \rightleftharpoons Ag^+$,
 $B_g^* = Ag^+$ й $lg \{ \omega(Ag^+)/2,3 \} = lg [Ag^+]$.

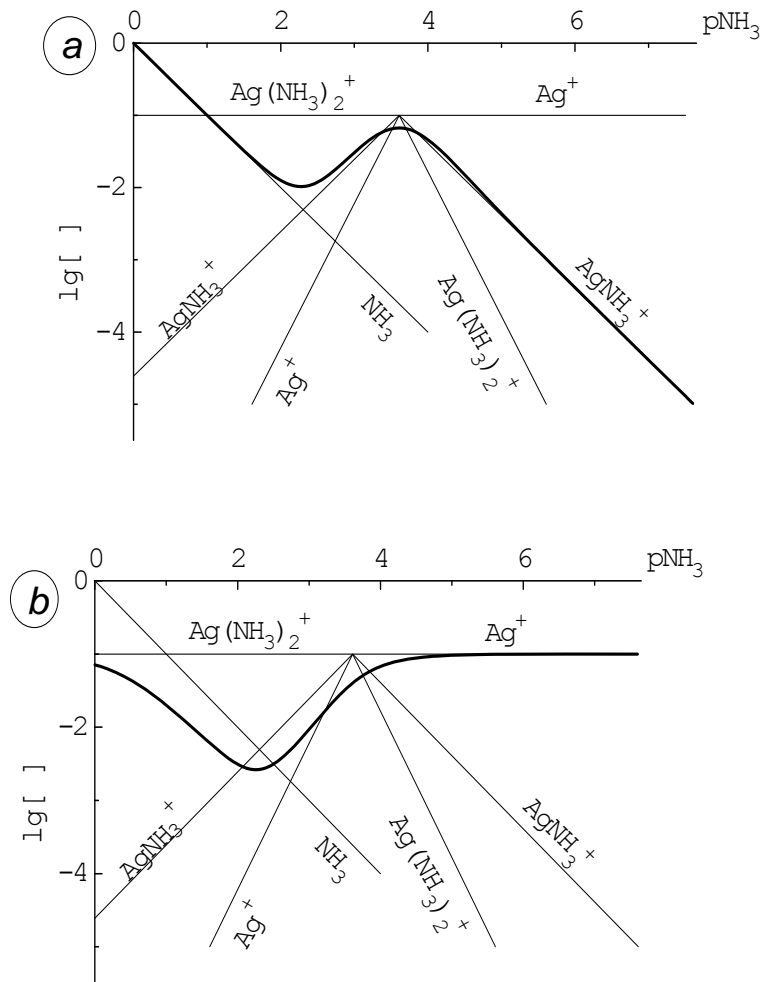


Рис. 5.7. Функції від pNH_3 (а) $lg \{ \omega(NH_3) / 2,3 \}$ та (б) $lg \{ \omega(Ag^+) / 2,3 \}$, для розчину $c(Ag^+) = 0,10$ моль/л та NH_3 (жирні лінії) і допоміжні фрагменти КЛД (тонкі лінії). Обговорення – у прикладі 5.22.

Розглянемо спряження (крок 5). У максимумі $\omega(Ag^+)$ й $\omega(NH_3)$ залежать не від однієї, а від двох реакцій за участю 3 сортів частинок, що містять $Ag(I)$. Точний розрахунок (тут не наводимо), що потребує розв'язку системи рівнянь, дає $\omega(Ag^+) = 0,103$ моль/л, $\omega(NH_3) = 0,18$ моль/л. Побачити на тих же КЛД залежність функцій від іншого аргументу, pAg , можна, розглянувши як аргумент не абсцису, а одну з функцій, $lg [Ag^+] = -pAg$.

Багатоядерні продукти. Згідно із кроком 3 алгоритму графік зміщено за віссю ординат відносно лінії $lg [B_g^*]$ на $(-2 lg |v_{ig}^*|)$. При зміні ядерності (підрозділ 4.4) уживаємо графіки логарифмів концентрацій еквівалентів, зміщені від графіків логарифмів концентрацій.

Нехай, як і у підрозділі 4.4, маємо реакцію
 $q Q + X \rightleftharpoons r R$.

Поблизу від ТС переважають компоненти Q та R. Для головної змінної pX ліворуч від ТС переважає R, $B_g^* = Q$, на КЛД – лінія

$$lg [qB_g^*] = lg [qQ] = lg [Q] - lg q,$$

графік $lg (\omega_i / 2,3)$ зміщено від неї на суму зсувів,

$$(-2 lg |v_{iQ}|) + lg q,$$

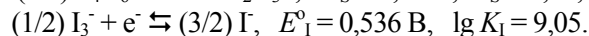
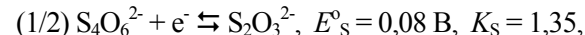
де v_{iQ} – стехіометричний коефіцієнт при Q у реакції із продуктом A_i .

Аналогічно, праворуч від ТС $B_g^* = R$, і графік $lg (\omega_i / 2,3)$ зміщено від $lg [rB_g^*] = lg [rR]$ на $(-2 lg |v_{iR}|) + lg r$.

У конкретних системах ці висновки дещо зміняться, якщо Q або R не беруть участі в реакції із продуктом A_i , тобто $v_{iQ} = 0$ або $v_{iR} = 0$. Можливо, що в системі більше ніж 2 компоненти, і B_g^* не з Q та R.

Приклад 5.23. Графік $lg \{ \omega(e^-) / 2,3 \}$ для системи із $c(I^-) = 0,170$ моль/л та $c(S_2O_3^{2-}) = 0,050$ моль/л.

Розв'язок. Окисно-відновну буферність визначають за реакціями



Першу із реакцій розглянуто у прикладі 4.5. Для другої еквівалентом є $(3/2)I^-$, і ордината ТС – це $lg c((3/2)I^-) = lg \{ (2/3) c(I^-) \} = -0,95$.

Абсцису підраховуємо із ЗДМ, підставляючи $[I^-] = c(I^-) = 0,170$ моль/л, $[I_3^-] = c(I^-) / 3 = 0,0578$ моль/л, й $p_{TC} = \lg K_1 + (1/2) \lg [I_3^-] - (3/2) \lg [I^-] = 9,58$. Для другої реакції лівіше за ТС гілка $\lg [(1/2) I_3^-]$, тангенс її нахилу дорівнює 2, зворотній величині стехіометричного коефіцієнта при I_3^- . ТС є недосяжною, бо для малих $[I^-]$ є помітним розклад комплексу I_3^- ,

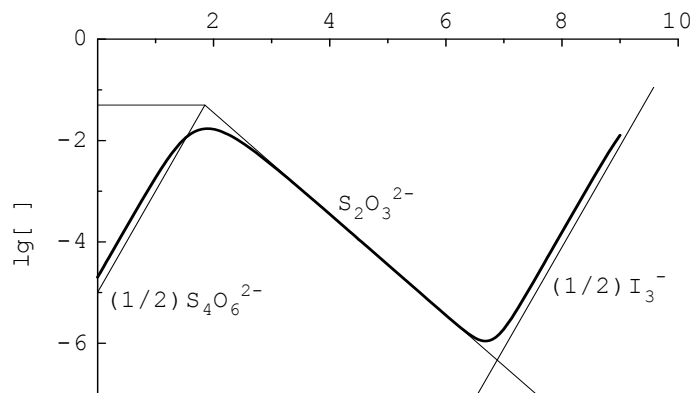
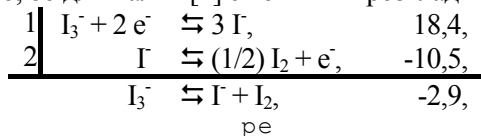
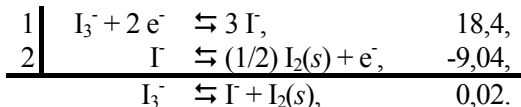


Рис. 5.8. Залежність від pe логарифма буферної ємності, $\lg \{\omega(e^-)/2,3\}$, жирна лінія, для системи з $c(I^-) = 0,30$ моль/л та $c(S_2O_3^{2-}) = 0,05$ моль/л. Тонкі лінії – допоміжні фрагменти КЛД.

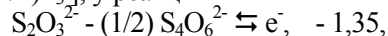
або



До того ж I_3^- та $S_4O_6^{2-}$ правіше за ТС окиснюються далі. Графік до ТС не доводимо.

Виділяємо 2 області pe (зліва направо):

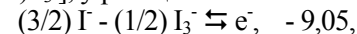
(1) компоненти $\{S_4O_6^{2-}, S_2O_3^{2-}, I^-\}$ до перетину графіків $\lg [S_2O_3^{2-}]$ та $\lg [(1/2) I_3^-]$; у реакції



не бере участі I^- ; $B_g^* = S_4O_6^{2-}$ лівіше за ТС для $S_2O_3^{2-}$, графік є паралельним відрізкові $\lg [(1/2) S_4O_6^{2-}]$ і зміщеним за ординатою

на $\{- \lg |-(1/2)|\} = 0,3$; правіше за ТС $B_g^* = S_2O_3^{2-}$, де графік $\lg \{\omega(e^-)/2,3\}$ збігається із $\lg [S_2O_3^{2-}]$, оскільки коефіцієнти та фактор еквівалентності дорівнюють 1;

(2) компоненти $\{I^-, I_3^-, S_4O_6^{2-}\}$ після перетину графіків $\lg [S_2O_3^{2-}]$ та $\lg [(1/2) I_3^-]$; у реакції



не бере участі $S_4O_6^{2-}$; $B_g^* = I^-$ лівіше за ТС для I^- та I_3^- , графік $\lg \{\omega(e^-)/2,3\}$ є паралельним $\lg [(1/2) I_3^-]$ й зміщеним за ординатою на $\{- \lg |-(1/2)|\} = 0,3$.

Сумісну КЛД представлено на рис. 5.8. Щоб на кроці 5 алгоритму дослідити хід графіка, що спрягає лінійні ділянки, потрібні розрахунки «за точками».

5.6. Вправи Буферні розчини

Вправа 5.1: розчин сильної та слабкої одноосновної кислоти. Який рівноважний склад розчину HAc та HCl , $c(H^+) = c(Cl^-) = c(HAc) = 0,10$ моль/л?

Вправа 5.2. Розрахуйте рівноважний склад розчинів:

- (a) $c(Na_2CO_3) = c(NaHCO_3) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{H1} = 10,33$, $\lg K_{H2} = 6,35$;
- (b) $c(H_3PO_4) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,30$ моль/л, $\lg K_{H1} = 12,35$, $\lg K_{H2} = 7,20$, $\lg K_{H3} = 2,15$;
- (c) $c(H_3PO_4) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,50$ моль/л, константи – див. (b);
- (d) $c(NaHSO_3) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{H1} = 7,18$, $\lg K_{H2} = 1,91$;
- (e) $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ (винної кислоти), $c(H_2C_4O_6H_4) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{H1} = 4,36$, $\lg K_{H2} = 3,036$;
- (f) винної кислоти, $c(H_2C_4O_6H_4) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,30$ моль/л, константи – див. (e);
- (g) $c(H_2NC_2H_4NH_2) = 0,20$ моль/л, $c(HCl) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{H1} = 9,93$, $\lg K_{H2} = 6,85$;
- (h) H_2NCH_2COOH (амінооцтової кислоти, гліцину), $c(H_2NCH_2COOH) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{H1} = 9,78$, $\lg K_{H2} = 2,35$;
- (i) $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$ (цитринової кислоти, H_3A), $c(H_3A) = 0,20$ моль/л, $c(NaOH) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{H1} = 6,40$, $\lg K_{H2} = 4,76$, $\lg K_{H3} = 3,13$;

- (j) цитринової кислоти, $c(\text{H}_3\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, константи – див. (i);
- (k) цитринової кислоти, $c(\text{H}_3\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,50$ моль/л, константи – див. (i);
- (l) для $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (яблучної кислоти), або H_2A , $c(\text{H}_2\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 5,10$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,46$;
- (m) яблучної кислоти, $c(\text{H}_2\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, константи – див. (l).

Стехіометричне співвідношення концентрацій

Вправа 5.3. Розрахуйте рівноважний склад і рН розчинів кислот (зразок – приклад 5.6, для катіонокислот іонна сила відповідає розчиніві солі):

- (a) гідроксиду арсену(III), $\text{As}(\text{OH})_3$, $c(\text{As}(\text{OH})_3) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 9,24$;
- (b) ціановодневої, HCN , $c(\text{HCN}) = 0,50$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 9,21$;
- (c) монохлороцтової, $c(\text{HL}) = c(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 2,87$;
- (d) мурашиної, $c(\text{HL}) = c(\text{HCOOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 3,75$;
- (e) пропіонової, $c(\text{HL}) = c(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 4,87$;
- (f) оцтової, якщо $c(\text{HAc}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 4,76$;
- (g) хлориду амонію, NH_4Cl , $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 9,24$;
- (h) хлориду етиламонію (сильної солі), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+) = c(\text{Cl}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 10,64$.

Вправа 5.4. Для розчинів основ часто переважає вихідна речовина, «яма» на КЛД – права точка перетину графіків. Як мікрокомпонент є зручним або H^+ , або OH^- (порівняно із вправою 5.4, замість K_a з'явиться $K_{\text{H}} \cdot K_{\text{w}}$, «константа гідролізу»). Розрахуйте рівноважний склад та рН розчинів:

- (a) амоніаку, NH_3 , якщо $c(\text{NH}_3) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 9,24$;
- (b) метиламіну, CH_3NH_2 , $c(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 10,64$;
- (c) піридину, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 5,23$;
- (d) ацетату натрію (сильної солі), NaAc , $c(\text{Na}^+) = c(\text{Ac}^-) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 4,76$;
- (e) форміату натрію (сильної солі), $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCOO}^-) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H}} = 3,745$.

Вправа 5.5. Для багатоосновних кислот часто переважає вихідна речовина. Розрахуйте рівноважний склад і рН розчинів:

- (a) фосфатної, H_3PO_4 , якщо $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,010$ моль/л, для PO_4^{3-} : $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
- (b) гідрогенсульфіду (сірководневої кислоти), H_2S , якщо $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,10$ моль/л, для S^{2-} : $\lg K_{\text{H1}} = 13,9$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,02$;
- (c) розчину CO_2 (вугільної кислоти), $c(\text{CO}_2) = 0,10$ моль/л; для CO_3^{2-} : $\lg K_{\text{H1}} = 10,33$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,35$;
- (d) розчину SO_2 (сірчистої кислоти), $c(\text{SO}_2) = 0,10$ моль/л; для SO_3^{2-} : $\lg K_{\text{H1}} = 7,18$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,91$;
- (e) цитринової (лимонної) кислоти, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, або H_3L , $c(\text{H}_3\text{L}) = 0,010$ моль/л, для відповідної основи Бренстеда $\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$.

Вправа 5.6. Розрахуйте рівноважний склад та рН розчинів багатоосновних основ (для аніонних основ іонна сила відповідає розчиніві солі):

- (a) гідразину, $c(\text{H}_2\text{N-NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 5,96$, $\lg K_{\text{H2}} = -0,9$;
- (b) етилендіаміну, $c(\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 9,93$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,85$;
- (c) біпіридилу, $c(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 4,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,5$;
- (d) 1,10-фенантроліну, $c(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 4,86$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,9$;
- (e) фосфату натрію (сильної солі), Na_3PO_4 , $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$.

Вправа 5.7. Розрахуйте рівноважний склад та рН розчинів амфолітів, проміжних продуктів багатоступеневих кислотно-основних процесів:

- (a) гідрогенсульфіду натрію, NaHS , $c(\text{HS}^-) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 13,9$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,02$;
- (b) гідрогенсульфіту натрію, NaHSO_3 , $c(\text{HSO}_3^-) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 7,18$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,91$;
- (c) дігідрогенфосфату натрію, NaH_2PO_4 , $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
- (d) гідрогенфосфату натрію, Na_2HPO_4 , $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;

- (e) гідрогенсукцінату натрію, солі бурштинової (янтарної) кислоти, $\text{HOOC-C}_2\text{H}_4\text{-COONa}$, або NaHL , $c(\text{HL}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 5,63$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,21$;
- (f) гідрогентартрату натрію, $\text{HOOC-C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2\text{-COONa}$, або NaHL , солі *d*-винної кислоти, $c(\text{HL}^-) = 0,10$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 4,37$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,04$;
- (g) гідрогенцитрату натрію, солі лимонної (лимонної) кислоти, $\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{-CH}_2\text{-COONa}$, або Na_2HL , якщо $c(\text{HL}^{2-}) = 0,10$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$;
- (h) амінооцтової кислоти (гліцину), $c(\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}) = 0,10$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 9,78$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
- (i) *l*-амінопропіонової кислоти (аланіну), $c(\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 9,87$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
- (j) динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 10,17$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,11$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,68$, $\lg K_{\text{H4}} = 2,0$, $\lg K_{\text{H5}} = 1,5$ [$I = 0,1$].

Гетерогенні системи

Вправа 5.8. Розрахуйте за балансом реакцій розчинність у воді, враховуючи кислотно-основні перетворення:

- (a) Ag_2CO_3 (s); (b) Ag_3PO_4 (s); (c) BaCO_3 (s); (d) PbCO_3 (s);
 (e) CaCO_3 (s, арагоніт); (f) CaF_2 (s); (g) CaSO_3 (s);
 (h) ZnS (s, β); (i) ZnCO_3 (s); (j) CdCO_3 (s);
 (k) MnS (s, рожевий); (l) FeS (s); (m) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s).

Вправа 5.9. Яка розчинність у таких системах?

Варіант	Тверда фаза	$\lg K_s$	Початкова концентрація розчину сильного електроліту, моль/л
A	Ag_2CrO_4 (s)	-11,92	$c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,010$
B	AgCNS (s)	-11,97	$(\text{AgNO}_3) = 0,0010$
C	BaSO_4 (s)	-9,96	$c(\text{Ba}^{2+}) = 0,010$
D	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s)	-11,15	$c(\text{NaOH}) = 0,010$
E	PbSO_4 (s)	-7,79	$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,010$

Вправа 5.10. Розрахуйте розчинність у системах:

- (a) CaC_2O_4 (s), $\lg K_{s0} = -7,9$ [$I = 0,1$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s), $\lg K_{s0} = -31,6$ [$I = 0,1$], при $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 0,10$ моль/л;

- (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s), $\lg K_{s0} = -11,5$ [$I = 0$], при $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,50$ моль/л;
 (d) Ag_2CrO_4 (s), $\lg K_{s0} = -11,92$ [$I = 0$], при $c(\text{NH}_3) = 0,50$ моль/л;
 (e) PbSO_4 (s), $\lg K_{s0} = -6,20$ [$I = 1,0$], при $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 1,0$ моль/л;
 (f) HgI_2 (s), $\lg K_{s0} = -27,95$ [$I = 0,5$], при $c(\text{K}^+) = c(\text{I}^-) = 0,50$ моль/л;
 (g) BaHPO_4 (s), $\lg K_{s0} = -7,40$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (h) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s), $\lg K_{s0} = -6,58$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (i) CaF_2 (s), $\lg K_{s0} = -10,41$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (j) $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (s), $\lg K_{s0} = -5,82$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (k) PbHPO_4 (s), $\lg K_{s0} = -11,43$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (l) SrHPO_4 (s), $\lg K_{s0} = -6,92$ [$I = 0$], при $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (m) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (s), $\lg K_{s0} = -43,53$ [$I = 0$], при $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 1,0$ моль/л;
 (n) PbCl_2 (s), $\lg K_{s0} = -4,78$ [$I = 0$], при $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 0,10$ моль/л;
 (o) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s, аморфний), $\lg K_{s0} = -15,52$ [$I = 0$], при $c(\text{NH}_3) = 0,50$ моль/л.

Буферні властивості

Вправа 5.11. Побудуйте графіки $\lg \{\omega(\text{H}^+)/2,3\}$ для буферів:

- (a) $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 10,33$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,35$;
 (b) $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,20$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
 (c) $c(\text{NaHSO}_3) = 0,20$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 7,18$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,91$;
 (d) $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,20$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 4,26$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,25$;
 (e) $c(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2) = 0,20$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 9,93$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,85$;
 (f) $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,20$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 9,78$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
 (g) $c(\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}) = 0,20$ моль/л, для лимонної кислоти $\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$;
 (h) $c(\text{H}_2\text{A}) = 0,20$ моль/л, де H_2A – яблучна кислота, $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\lg K_{\text{H1}} = 5,10$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,46$.

Вправа 5.12: універсальна буферна суміш. Побудуйте залежність $\lg \{\omega(\text{H}^+)/2,3\}$ від рН для багатокомпонентного буфера

(на сумісній КЛД) з концентраціями $c = 0,04$ моль/л для H_3PO_4 , $\text{V}(\text{OH})_3$ та HAc . При $I = 0,1$: $\lg K_{\text{H1}} = 11,74$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,72$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,0$ (для PO_4^{3-}); $\lg K_{\text{H}} = 8,97$ (для $\text{V}(\text{OH})_4^-$); $\lg K_{\text{H}} = 4,56$ (для Ac^-). Багатоатомні борати не берімо до уваги (оцініть похибку). Яка тут мінімальна і максимальна буферна ємність?

Системи із комплексами

Вправа 5.13. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад розчинів, що містять комплексоутворювач із концентрацією $c(\text{M}) = 0,010$ моль/л (уведеного як сіль сильної кислоти, такої як HClO_4), та ліганд із концентрацією $c(\text{L}) = 0,020$ моль/л (уведеного як незаряджену сполуку або як сіль сильної основи NaOH):

- | | | |
|---------------------------------------|--|--|
| (a) Cd^{2+} та CN^- | (b) Fe^{3+} та SCN^- | (c) Hg^{2+} та SCN^- |
| (d) Ni^{2+} та NH_3 | (e) Cd^{2+} та NH_3 | (f) Hg^{2+} та NH_3 |
| (g) Cu^{2+} та NH_3 | (h) Ag^+ та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | (i) Fe^{3+} та F^- |
| (j) Hg^{2+} та I^- | (k) Hg^{2+} та S^{2-} | (l) Hg^{2+} та Cl^- |

6. РОЗРАХУНКИ ЗА БАЛАНСОМ РЕАКЦІЇ

6.1. Умови балансу

Вплив декількох реакцій. Як правило, склад рівноважної системи визначається декількома реакціями

$$0 \rightleftharpoons \sum_{j=1}^s \alpha_{ij} A_j, \quad i = 1, 2, \dots, r, \quad (6.1)$$

де i – номер реакції, r – число незалежних реакцій. Враховуючи вплив усіх реакцій, маємо

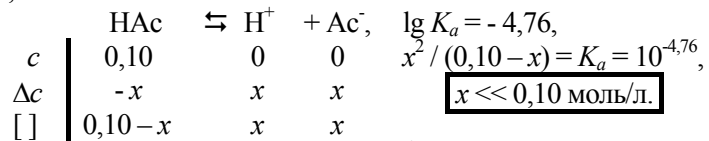
$$[A_j] = c_j + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} x_i, \quad (6.2)$$

де x_i – число перебігів i -ї реакції. Якби ми підставили ці вирази у ЗДМ, здобули б систему рівнянь, складнішу, ніж для балансу – ЗДМ, бо звичайно $r > m$. Проте у розрахунках для балансу реакцій цю систему рівнянь навіть не записуємо. Реакції враховуємо по черговому, по одній, розв'язуючи для k -ї реакції рівняння для однієї змінної x_k за схемою Комаря (розділи 1.4 та 2.4, приклади 2.14 та 2.15). Реакції підбираємо так, щоб у них брали участь **переважаючі компоненти**, та ще у різних реакціях тільки по одному (різному) реагентів із меншою концентрацією. Вимога, щоб *рівноважна концентрація переважаючих компонентів була не меншою, ніж у будь-якого продукту, одержаного за їх участю*, «нечітка» – її можна порушити, якщо концентрації «кандидатів у компоненти» є близькими. На відміну від реакцій (4.1), можна не записувати всі компоненти в лівій частині та коефіцієнт при продукті не приводити до 1. Бажано, щоб раніше розглядалися реакції з більшим виходом продуктів. Тоді рівноважні концентрації їх учасників обчислюємо точніше, бо на них менше впливають наступні реакції.

Найважче ще перед розрахунками вибрати переважаючі компоненти. Вибір узгоджуємо із спільністю областей переважання. У складних випадках компоненти й послідовність реакцій вибираємо за пробними розрахунками (метод «спроб і помилок», останніх не боїмося, привчаючись критично ставитися до гіпотез!).

Приклад 6.1. Рівноважний склад розчину оцтової кислоти з $c(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Переважаючі компоненти – {HAc, H⁺}. Першою розглянемо реакцію із продуктом Ac⁻, вихід якого більший, ніж OH⁻,

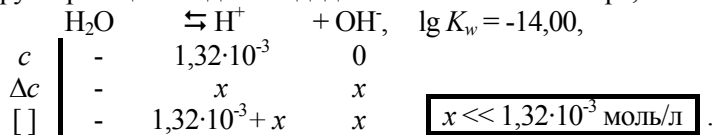


Ця реакція практично визначає [H⁺], бо c(HAc), концентрація сильнішої за H₂O кислоти, не є дуже малою. Під логарифмом константи наведено рівняння – результат підстановки у ЗДМ виразів [A_j] через x, а у рамці – припущення для наближення, як у прикладі 5.1. Тоді:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = x \approx (0,10 \cdot 10^{-4,76})^{1/2} = 10^{-5,76/2} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

Доданок, яким нехтуємо, має бути меншим за похибку в іншому доданку, точність якого показано значущими цифрами, включаючи й останній 0. Оскільки x менше за одиницю найменшого розряду концентрації 0,10 моль/л, то і розрахунок [H⁺], і оцінку [HAc] ≈ 0,10 моль/л вважаємо за правильні. Вплив другої реакції знайдемо за додатковою схемою Комаря,



Риски під H₂O показують, що її концентрацію ми не враховуємо у ЗДМ. Пам'ятаємо, не ускладнюючи позначення, що тут інший x, ніж у попередній схемі (звичайно, можна увести позначення x₁ або у тощо). Із ЗДМ знаходимо

$$x = [\text{OH}^-] \approx K_w / [\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Оскільки умова нехтування виконується, визнаємо розв'язок за правильний, інакше порушилося би рівняння для попередньої схеми. За формулою (2.9), іонна сила та логарифм коефіцієнта активності –

$$I = \{[\text{H}^+] + [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]\} / 2 = 1,32 \cdot 10^{-3}, \quad \lg \gamma = -0,018.$$

Перерахунок за тим же методом із концентраційних констант (2.10),

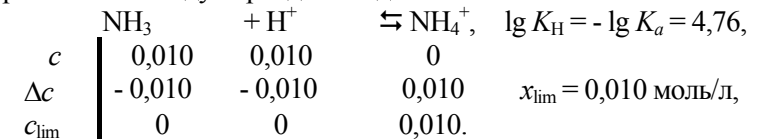
$$\lg K_a^c = \lg K_a - 2 \lg \gamma = -4,72, \quad \lg K_w^c = \lg K_w - 2 \lg \gamma = -13,96,$$

не міняє оцінок концентрацій.

Граничний склад. Якщо вихідні речовини не збігаються із переважаючими, то спочатку переходимо до *граничного* складу, зміщуючи реакції до повної витрати реагенту в недоліку. Чи доцільний цей перехід, вирішуємо за константою рівноваги, у разі сумніву вдаючись до пробних оцінок. Щоб не зробити помилок, йдемо до граничного складу крок за кроком, як у прикладі 2.14.

Приклад 6.2. Розчин c(NH₃) = c(HCl) = 0,10 моль/л.

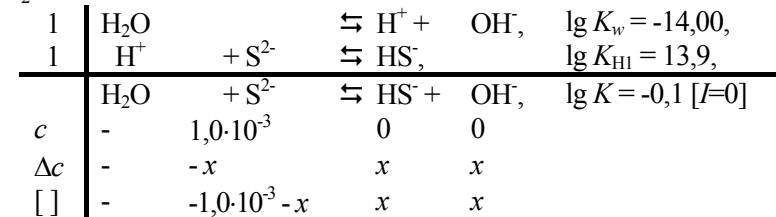
Розв'язок. Доведемо, що система цього прикладу є ідентичною розчиніві із c(NH₄Cl) = c(NH₄⁺) = 0,10 моль/л. До граничного складу перейдемо за допомірною схемою:



За оцінкою (2.10), $\lg K_a^c = \lg K_a$. У схемі для зворотної реакції нехтуємо малим x, тоді [NH₃] ≈ [H⁺] = 4,12 · 10⁻⁴ моль/л, pH = 3,38. Із схеми для реакції автопротолізу можна знайти оцінку [OH⁻].

Приклад 6.3. Розчин c(Na₂S) = 1,0 · 10⁻³ моль/л.

Розв'язок. Вихідна речовина – сильний електроліт. Його катіон, Na⁺, не бере участі у реакціях. Аніон із c(S²⁻) = c(Na₂S) = 1,0 · 10⁻³ моль/л є основою, а як кислота виступає H₂O:



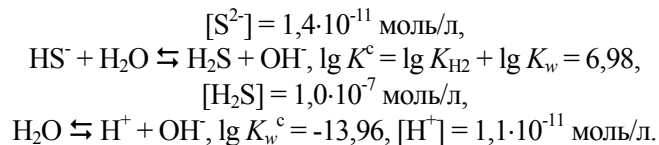
Хоч тут K < 1, рівновага реакції, мабуть, зсунута праворуч, й умова x << 1,0 · 10⁻³ моль/л тут є непридатною. Проте спрощення в розрахунках стають можливими, якщо для цієї реакції перейти до граничного складу,

$$c_{\text{lim}}(\text{S}^{2-}) = 0, \quad x_{\text{lim}} = c_{\text{lim}}(\text{HS}^-) = c_{\text{lim}}(\text{OH}^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

За граничним складом I = 0,0020, $\lg \gamma = -0,021$. Розрахунки за схемами Комаря для відповідних реакцій (тут не наведені) дають:

$$\text{HS}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}, \quad \lg K^c = 0,14,$$

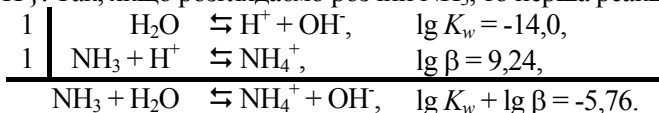
$$[\text{OH}^-] \approx [\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$



6.2. Прості розрахунки

Нижче подано приклади з різною природою хімічних перетворень. *Наслідуйте їх обережно, бо для інших концентрацій та констант наближення можуть стати несправедливими.*

Кислотно-основні рівноваги. Типовим є приклад 6.1. Наближення часто справедливі, якщо концентрація є відносно великою. Для слабких основ, В, як переважаючі використовуємо $\{B, OH^-\}$. Так, якщо розглядаємо розчин NH_3 , то перша реакція -

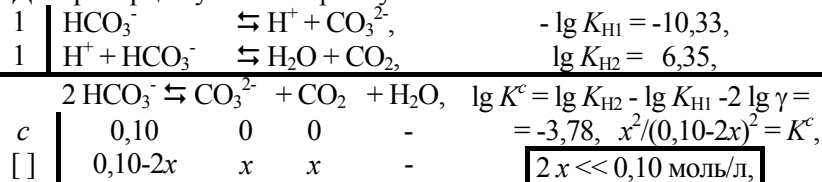


Для *багатоосновних кислот* (або *багатоосновних основ*) ступінчаті реакції звичайно розглядають по черзі. Для *амфолітів* – реагентів, що здатні й відщеплювати, й приєднувати H^+ , часто вживаємо кислотно-основне диспропорціонування – лінійну комбінацію, де H^+ “скорочується”, бо в першій з реакцій виявляються кислотні, а в другій – основні властивості.

Приклад 6.4. Розчин із $c(NaHCO_3) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. $NaHCO_3$ сильна сіль. Отже, $c(Na^+) = c(HCO_3^-) = 0,10$ моль/л, $I \approx \{[Na^+] + [HCO_3^-]\} / 2 = 0,10,$ $\lg \gamma = -0,10.$

Диспропорціонування амфоліту -



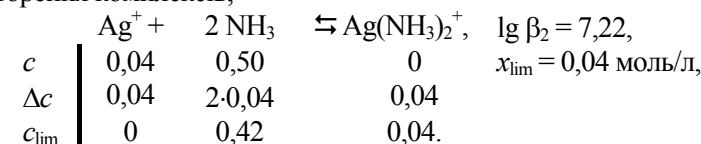
$[CO_3^{2-}] = [CO_2] = x = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Використовуючи як другу будь-яку з реакцій-доданків, обчислюємо

$$[H^+] = 1 / (K_{H_1}^c K_{H_2}^c) = 7,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л, pH} = 8,14.$$

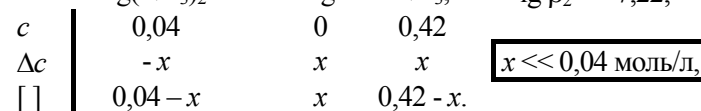
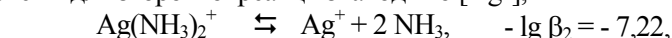
Утворення комплексів часто має вирішальний вплив на $[M]$ та $[L]$, якщо якийсь із реагентів у значному надлишку. Воно може ускладнюватися кислотно-основними перетвореннями.

Приклад 6.5. Розчин із $c(AgNO_3) = 0,04$ моль/л, $c(NH_3) = 0,50$ моль/л.

Розв'язок. Сильним електролітом, тобто повністю іонізованим на Ag^+ та NO_3^- , є $AgNO_3$. Перейдімо до граничного складу утворення комплексів,



Із схеми для зворотної реакції знаходимо $[Ag^+]$,

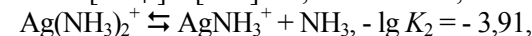


$$x \cdot (0,42)^2 / 0,04 = 10^{-7,22}, [Ag^+] = x = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Умови наближення виконано. Практично не порушують цієї оцінки й витрати реагентів у інших реакціях,



$$[NH_4^+] = [OH^-] = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$



$$[AgNH_3^+] = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Концентрації гідросокомплексів Ag^+ оцініть самостійно.

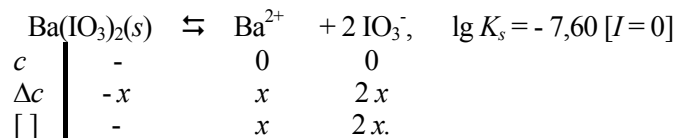
Розчинність солі – це концентрація її насиченого розчину.

У простих випадках першою розглядаємо реакцію між твердою сіллю й іонами у розчині. Внески від декількох реакцій сумуємо,

$$S(A_0) = - \sum_{i=1}^r \alpha_{i0} x_i. \quad (6.3)$$

Приклад 6.6. Розчинність $Ba(IO_3)_2(s)$ у воді та у розчині із концентрацією $c(BaCl_2) = c = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Першою врахуємо реакцію між твердою фазою й відповідними іонами у розчині за схемою Комаря



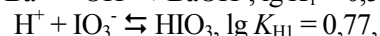
Під твердою фазою – риски, позначки про те, що для цієї речовини концентрацію не враховуємо. Розв'язуємо рівняння

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 10^{-7,60},$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = x = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad [\text{IO}_3^-] = 2x = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Порівняйте це із розв'язком прикладу 5.16.

Тут не зважатимемо на конкуруючі кислотно-основні реакції,



бо їх константи є малими. Іонна сила —

$$I = \{2^2 [\text{Ba}^{2+}] + [\text{IO}_3^-]\} / 2 = (4x + 2x) / 2 = 3x = 5,52 \cdot 10^{-3},$$

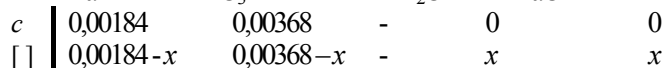
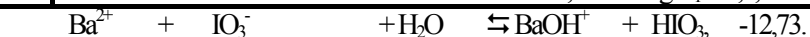
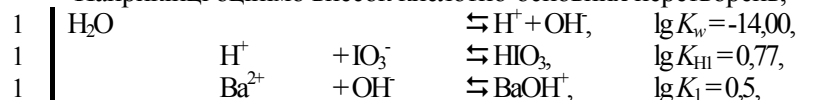
$$\lg \gamma = -0,034, \quad \lg K_s^c = \lg K_s - 6\gamma \lg \gamma = -7,60 - 6\gamma (-0,034) = -7,40,$$

і вплив коефіцієнтів активності приводить до

$$[\text{Ba}^{2+}] = x = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad [\text{IO}_3^-] = 2x = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Ітерації (послідовні наближення) із уточнення I збіглися: упевніться, що нова оцінка збігається із використаним раніше значенням.

Наприкінці оцінімо внесок кислотно-основних перетворень,

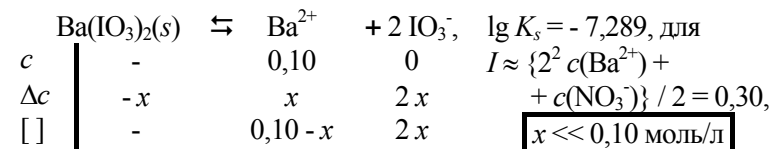


Іони H^+ та OH^- від іонізації води приєднуються до Ba^{2+} та IO_3^- за першими ступенями. Якщо $x \ll 0,00184$ моль/л, то $x = 1,12 \cdot 10^{-9}$ моль/л, що значно менше за концентрації як $[\text{Ba}^{2+}]$ та $[\text{IO}_3^-]$, так і за $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ у чистій воді.

Іонізація води визначає рН, а у розрахунку розчинності можна обмежитись першою реакцією. У її лівій частині – $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$ із стехіометричним коефіцієнтом $\alpha_0 = -1$, отже

$$S = -\Delta n_0 / V = -\Delta c_0 = -\alpha_0 x = -(-x) = x = 1,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Розгляньмо тепер доданок сильного електроліту, із $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = c = 0,10$ моль/л, $c(\text{NO}_3^-) = 2c$.



Із наближеного рівняння: $[\text{Ba}^{2+}] \approx 0,10$ моль/л,

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 \approx 0,10 \cdot (2x)^2 = 0,10 \cdot 4x^2 = 10^{-7,289},$$

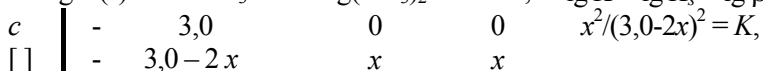
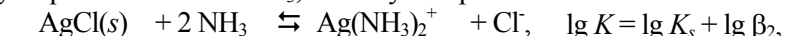
$$[\text{IO}_3^-] = 2x = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

І тут кислотно-основні перетворення не впливають на оцінку S ,

$$S = x = 3,59 \cdot 10^{-4} \approx 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Приклад 6.7. Тверда фаза $\text{AgCl}(s)$ та розчин NH_3 , $c(\text{NH}_3) = 3,0$ моль/л.

Розв'язок. Розгляньмо лінійну комбінацію реакцій, де Ag^+ утворює комплекс із NH_3 , збільшуючи розчинність:



При $\lg K_s = -9,75$, $\lg \beta_2 = 7,32$ маємо $\lg K = -2,53$,

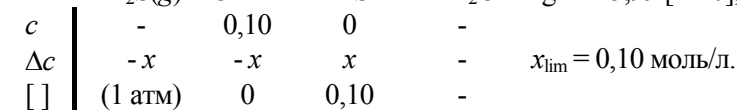
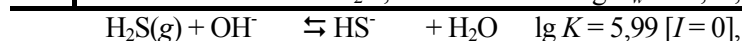
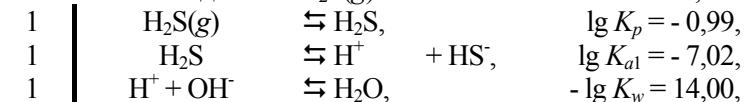
$$x = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = 0,163 \text{ моль/л},$$

$[\text{NH}_3] = 2,74$ моль/л. Облік концентрацій комплексу AgNH_3^+ та продуктів кислотно-основних перетворень мало впливає на оцінки концентрацій переважаючих компонентів й розчинності. Їх можна розрахувати за окремими схемами.

Розчинність газу із постійним парціальним тиском.

Приклад 6.8. Розчинність $\text{H}_2\text{S}(g)$ при $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л та $p(\text{H}_2\text{S}) = 1$ атм.

Розв'язок. Надлишок $\text{H}_2\text{S}(g)$ зв'яже більшість іонів OH^- ,



Помітний вихід продукту дає й власна розчинність $\text{H}_2\text{S}(g)$,



$$\begin{array}{c|c} c & \begin{array}{c} - \\ 0 \end{array} \\ \hline [] & \begin{array}{c} (1 \text{ атм}) \\ x \end{array} \end{array} \quad x = 10^{-0,99} = 0,102 \text{ моль/л.}$$

Тут практично збігаються $[\text{H}_2\text{S}]$ та $c_{\text{lim}}(\text{HS}^-)$. Рівноважний склад відповідає перетині графіків $\lg [\text{H}_2\text{S}]$ та $\lg [\text{HS}^-]$ на КЛД.

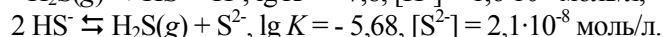
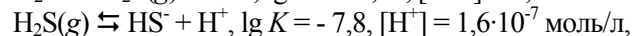
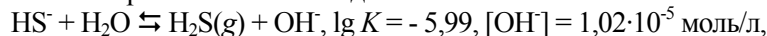
Для відповідного рН помітні лише внески від $[\text{H}_2\text{S}]$ та $[\text{HS}^-]$,

$$S(\text{H}_2\text{S}(g)) = - \{(-1) x_{\text{lim}} + (-1) x\} = 0,10 + 0,102 \approx 0,20 \text{ моль/л,}$$

де x – “власна розчинність” H_2S . При

$$I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{HS}^-]\} / 2 = 0,10, \quad \lg \gamma = -0,105,$$

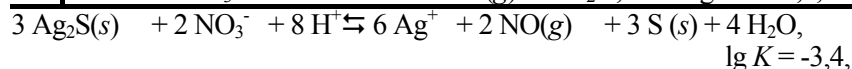
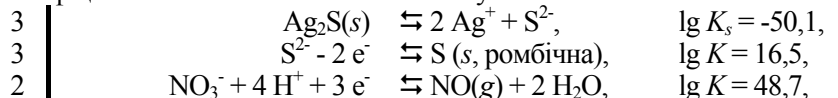
за ЗДМ для переважаючих компонентів $\{\text{H}_2\text{S}(g), \text{HS}^-\}$ обчислімо рівноважний склад:



Окисно-відновні реакції. Тут, крім окисненої та відновленої форм, можуть брати участь H^+ , OH^- , ліганди тощо.

Приклад 6.9. Тверду фазу $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ піддано дії азотної кислоти, $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,50$ моль/л.

Розв'язок. Для великої концентрації кислоти точний облік коефіцієнтів активності неможливий. Тут схема -



$$\begin{array}{c|c} c & \begin{array}{c} - \\ - \\ - \end{array} \\ \hline [] & \begin{array}{c} 0,50 \quad 0,50 \quad 0 \\ 0,50 - 2x \quad 0,50 - 8x \quad 6x \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} - \\ - \\ - \end{array} \quad \begin{array}{c} - \\ - \\ - \end{array}$$

де вважаємо, що виділяється достатньо $\text{NO}(g)$, щоб утворити $p(\text{NO}(g)) = 1$ атм. У ЗДМ на цю величину не звертаємо уваги, як і на розчинник й чисту тверду речовину. Рівняння -

$$(6x)^6 / \{(0,50 - 2x)^2 \cdot (0,50 - 8x)^8\} = K = 10^{-3,4}.$$

Добуваючи квадратний корінь з обох частин, маємо

$$(6x)^3 / \{(0,50 - 2x) \cdot (0,50 - 8x)^4\} = 10^{-1,7} = 0,020.$$

Ліва частина – зростаюча функція від x . Рівняння не спростиш, не допомагає й перехід до граничного складу (перевірte!). Зі зростом x швидко спадає $[\text{H}^+] = (0,50 - 8x)$, зменшуючись удвічі при $x = 0,50 / 8 = 0,0625$ моль/л. Підбираючи x для зростаючої функції

$$f = (6x)^3 / \{(0,50 - 2x) \cdot (0,50 - 8x)^4\} - 0,020,$$

почнімо із величин порядку сотих,

$x =$	0,01	0,02	0,03	0,025	0,024
$f =$	-0,02	-0,012	0,061	0,006	0
зміна x :	збільшити	збільшити	зменшити	зменшити	корінь

Отже,

$$[\text{NO}_3^-] = 0,50 - 2x = 0,45 \text{ моль/л, } [\text{H}^+] = 0,50 - x = 0,47 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ag}^+] = 6x = 0,144 \text{ моль/л,}$$

розчинність $S = 3x = 0,072$ моль/л. При кімнатній температурі розчинність $S(\text{NO}(g)) = 1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що менше за вихід $\text{NO}(g)$, $2x = 0,048$ моль/л, й не суперечить вибраній моделі виділення газу.

6.3. Методи розрахунків

Баланс реакцій є основою чи не найефективнішого із алгоритмів розрахунку рівноважного складу для комп'ютерів – Круїза (Cruise), із автоматичним переходом до переважаючих компонентів за методами лінійної алгебри. Це найпереконливіше свідчення продуктивності вільного вибору компонентів, якого дотримуємось і ми.

Спочатку розгляньмо розв'язок рівнянь високих степенів, а потім – систем рівнянь. Ознайомтеся із ними й не бійтеся розрахунків!

Повторення розрахунку за ЗДМ є ефективним, якщо оцінка x порушує умову нехтування, але рівноважні концентрації продуктів малі порівняно з такими для компонентів. Скористаймося із такого алгоритму:

1. Оцінити рівноважну концентрацію продукту, $[A_k]$, підставляючи у ЗДМ оцінки рівноважних концентрацій переважаючих компонентів.

2. Знайти поправку Δx до числа перебігів реакції,

$$\Delta x = ([A_k] - c_k) / \alpha_k, \quad (6.4)$$

де c_k – попереднє наближення концентрації $[A_k]$.

3. Якщо Δx є малою порівняно із похибками оцінки $[A_k]$, то припинити уточнення. Інакше виправити оцінки концентрацій переважаючих компонентів, підставляючи у формулу (6.1) замість x величину Δx .

Приклад 6.10. Розчинність $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(s)$ у розчині $c(\text{NaIO}_3) = c = 0,020$ моль/л.

Розв'язок. Маємо $\lg K_s(\text{Ca}^{2+}, 2 \text{IO}_3^-) = -6,15 [I=0]$.

Враховуючи іонну силу вихідного розчину

$$I \approx \{c(\text{Na}^+) + c(\text{IO}_3^-)\} / 2 = 0,020, \quad \lg \gamma = -0,006, \quad \lg K_s^c = -6,11,$$

	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{IO}_3^-$			$\lg K_s = -6,11$
c	-	0	0,020	$2x \ll 0,020$ моль/л
Δc	-x	x	2x	$x \approx 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л
$[\]_{\text{ф}}$	-	x	$0,020 + 2x$	$[\text{Ca}^{2+}] \approx K_s^c / (0,0238)^2$
$[\]_{\text{ч}}$	-	0,0019	0,0238	$\Delta x = 1,4 \cdot 10^{-3}$
$[\]_{\text{н}}$	-	0,0014	0,0228	$1,9 \cdot 10^{-3} = -5 \cdot 10^{-4}$

Тут, за рядками c , Δc , введено $[\]_{\text{ф}}$ – формули рівноважних концентрацій. При наближенні, позначеному рамкою, не розв'язуємо кубічного рівняння. Нижче подано розв'язок наближеного лінійного рівняння – величину x , формулу для $[\text{Ca}^{2+}]$, і, у рядку $[\]_{\text{ч}}$, оцінки, задані числами. Оскільки умову наближення порушено, уведено додатковий рядок, $[\]_{\text{н}}$ – «нові», уточнені, значення концентрацій. У рядках $[\]_{\text{ч}}$ та $[\]_{\text{н}}$ курсивом позначено малу концентрацію. Її уточнюємо (крок 1 алгоритму), підставляючи у ЗДМ оцінки $[\text{IO}_3^-]$, для переважаючого компонента. Маємо

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{н}} = K_s / [\text{IO}_3^-]^2 = 10^{-6,11} / (0,0238)^2 = 0,0014 \text{ моль/л.}$$

Потім за формулою (6.4) знаходимо Δx , крок 2 алгоритму,

$$\Delta x = ([\text{Ca}^{2+}]_{\text{н}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ч}}) / 1 = 0,0014 - 0,0019 = -0,0005 \text{ моль/л.}$$

Нарешті, для переважаючого компонента виправмо оцінку $[\text{IO}_3^-]$ (крок 3),

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{н}} = [\text{IO}_3^-]_{\text{ч}} + 2 \Delta x = 0,0238 + 2 \cdot (-0,0005) = 0,0228 \text{ моль/л.}$$

Оскільки $|\Delta x|$ мала, уточнення вважаємо завершеним, й до кроку 1 не повертаємось. Розчинність враховує оцінки x та Δx ,

$$S = -(-1)(x + \Delta x) = x + \Delta x.$$

Вона збігається із концентрацією $[\text{Ca}^{2+}]$, бо $c(\text{Ca}^{2+}) = 0$, й стехіометричний коефіцієнт при Ca^{2+} дорівнює 1,

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Щоб тут не додавати поправок, скористаймося із $[A_j]$, бо частинка A_j бере участь лише у розгляданій реакції. З неї

$$x + \Delta x = [A_j] / \alpha_j.$$

Уточнення за методом Ньютона. Логарифм лівої частини ЗДМ як функції від числа перебігів – це

$$\lg Q(x) = \sum_{j=1}^s \alpha_j \lg (c_j + \alpha_j x). \quad (6.5)$$

Відхил (російське «невязка») у логарифмічній формі ЗДМ –

$$f(x) = \lg Q(x) - \lg K = 0. \quad (6.6)$$

Його виправляємо, уводячи

$$\Delta x = - \frac{f(x)}{f'(x)} = 2,3 [\lg K - \lg Q(x)] / \sum_{j=1}^s \frac{\alpha_j^2}{[A_j]} \quad (6.7)$$

де $f'(x)$ – похідна функції $f(x)$,

$$\frac{d f(x)}{d x} = \frac{d \lg Q(x)}{d x} = \frac{1}{2,3} \sum_{j=1}^s \frac{\alpha_j^2}{[A_j]}. \quad (6.8)$$

Алгоритм розв'язку за Ньютоном включає кроки:

1. Обчислити $\lg Q(x)$ та $\Sigma = \Sigma (\alpha_j^2 / [A_j])$.

2. Обчислити поправку Δx за формулою (6.7) й ввести її в оцінки концентрацій, обчисливши «нові» концентрації

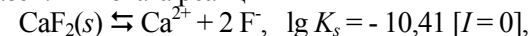
$$[A_j]_{\text{н}} = [A_j] + \alpha_j \Delta x, \quad (6.9)$$

й покласти $[A_j] = [A_j]_{\text{н}}$.

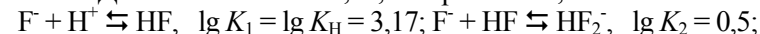
3. Якщо поправки $\alpha_j \Delta x$ не перевищують похибок концентрацій, припинити розрахунок; інакше повернутись до кроку 1.

Приклад 6.11. Розчинність $\text{CaF}_2(\text{s})$ у хлороводневій кислоті, $c(\text{HCl}) = 0,10$ моль/л.

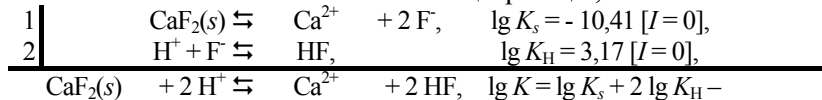
Розв'язок. Рівновага реакції



зсувається ліворуч, якщо її продукт зв'язується з іонами H^+ сильної кислоти. Для іонної сили $I = 0,10$, створеної HCl ,



Розчинення визначає лінійна комбінація реакцій,

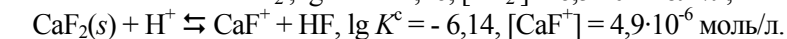
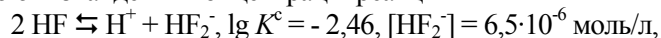


c	-	0,10	0	0	$x \approx (10^{-3,86} \cdot 0,10^2 / 2^2)^{1/3} = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
$[\]_{\text{ф}}$	-	$0,10 - 2x$	x	$2x$	$= 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
$[\]_{\text{ч}}$	-	0,086	0,007	0,014	$\lg Q = -3,732, \Sigma = 475$,
$[\]_{\text{н}}$	-	0,087	0,0064	0,0128	$\lg K / Q = -0,128, \Delta x = -6 \cdot 10^{-4}$.

Нижче за рядок, позначений $[\]_{\text{ф}}$ (концентрації, задані формулами), наведено рядок $[\]_{\text{ч}}$ (числа після підстановки x). Далі, під $\lg K$ (щоб зручніше віднімати «у стовпчик»), даємо $\lg Q$ та $\Sigma = \Sigma (\alpha_j^2 / [A_j])$,

потрібну на кроці 1 алгоритму. у кінці рядка $[]_n$, «нових», виправлених концентрацій, наведено $\lg K - \lg Q = \lg (K / Q)$ та Δx .

Переважаючі компоненти – $\{CaF_2(s), H^+, HF\}$. Майже не змінюють знайдених концентрацій реакції



Отже, $S = [Ca^{2+}] = 0,0064 \text{ моль/л.}$

Початкове наближення. Якщо степінь рівняння є високим, а умови нехтування неприйнятні ні для вихідної задачі, ні для граничного складу, то вибираємо початкове x_0 близько до середини інтервалу (x_{\min}, x_{\max}), на якому усі c_j є позитивними. Кінці інтервалу – це x_{\lim} , для зворотної реакції

$$x_{\lim} = x_{\min} = \min \{c_j / \alpha_j, \alpha_j > 0\},$$

а для прямої

$$x_{\lim} = x_{\max} = \min \{c_j / |\alpha_j|, \alpha_j < 0\}, \quad x^0 \approx (x_{\min} + x_{\max}) / 2 \quad (6.10)$$

Наближення уточнюємо або за Ньютоном, або поділяючи інтервали.

Метод поділу інтервалу. Ми вже зустрічались з цим методом, розв'язуючи приклад 5.15. Там ми мали відносно складну функцію, що задавалася системою двох рівнянь. Тут, уточнюючи число перебігів реакції, маємо однотипні рівняння.

Визначаючи, що є більшим – пробне значення x або корінь рівняння, обчислимо $\lg Q(x)$. Функція $\lg Q(x)$ зростаюча, бо її похідна (6.8) є сумою позитивних доданків, із позитивними чисельниками й знаменниками. Тоді (як у прикладі 6.10):

$$\text{Якщо } \lg Q(x) < \lg K, \text{ то } x \text{ слід збільшити,} \quad (6.11)$$

$$\text{Якщо } \lg Q(x) > \lg K, \text{ то } x \text{ слід зменшити}$$

Алгоритм зводиться до кроків:

1. Узяти границі інтервалу для x :

$$x_1 < x < x_2, \text{ де } x_1 = x_{\min}, x_2 = x_{\max}.$$

2. Покласти $x \approx (x_1 + x_2) / 2$.

3. Обчислити $\lg Q(x)$. Якщо $\lg Q(x) < \lg K$, то покласти $x_1 = x$; інакше покласти $x_2 = x$.

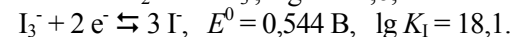
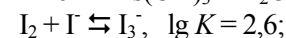
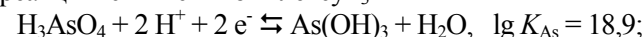
4. Якщо $(x_2 - x_1)$ не перевищує припустимої похибки, то припинити розрахунки; інакше перейти до кроку 2.

Збіжність є швидкою: інтервал зменшується у геометричній прогресії (удвічі на кожному циклі алгоритму). Метод є подібним

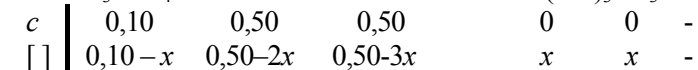
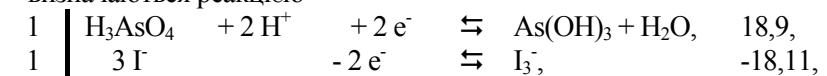
пристрілці в артилерії, де приціл для «недольоту» та «перельоту» усереднюють.

Приклад 6.12. Окисний потенціал розчину із $c(H_3AsO_4) = 0,10 \text{ моль/л}$ та $c(HI) = 0,50 \text{ моль/л}$.

Розв'язок. Константи рівноваги для H^+ та AsO_4^{3-} , $\lg K_{H1} = 11,5$, $\lg K_{H2} = 6,96$, $\lg K_{H3} = 2,24$; для H^+ та $As(OH)_4^-$ маємо $\lg K_H = 9,24$. Нاپівреакції й стійкість комплексу I_3^- –



Іонна сила $I \approx 0,50$, $\lg \gamma = -0,132$ (при такому I це дуже приблизно). Для доступних реактивів, KI та H_2SO_4 , I було б ще вищим. При надлишку Γ відносно є великою $[I_3^-]$. Найбільші концентрації визначаються реакцією



$$\lg K^c = 0,79 + (2 + 3 - 1) \lg \gamma = 0,262,$$

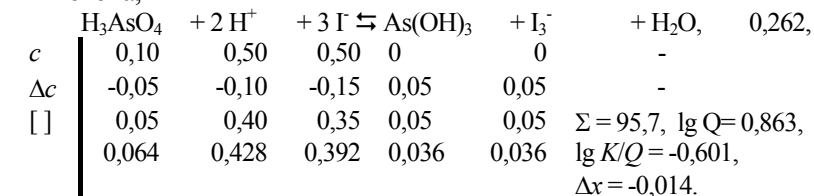
$$Q = x^2 / \{(0,10 - x)(0,50 - 2x)^2(0,50 - 3x)^3\} = 10^{0,262}.$$

Умова $x \ll 0,10 \text{ моль/л}$ не є справедливою. Граничний склад не допоможе, бо константа не дуже велика й стехіометричні коефіцієнти при вихідних речовинах більші, ніж у продуктів. На інтервалі

$$x_{\max} = \min \{0,10 / |-1|, 0,50 / |-2|, 0,50 / |-3|\} = 0,10 \text{ моль/л,}$$

$$x_{\min} = 0, \quad x = (x_{\max} + x_{\min}) / 2 = 0,05 \text{ моль/л,}$$

шукаємо початкове наближення й переходимо до методу Ньютона,



Уточнивши концентрації, маємо $\lg Q = 0,264$, що збігається із вельми наближеним (при високій I) $\lg K$. Облік інших реакцій

майже не змінює оцінок (упевніться у цьому!). Із напівреакцій за рівнянням Нернста маємо

$$E = 0,544 + \{0,05916 / (-2)\} \{3 \lg [I] - \lg [I_3]\} = 0,538 \text{ В.}$$

Уточнення розв'язку для декількох реакцій. Якщо вихід продуктів різних реакцій є сумірним, то, перебравши реакції, знову повертаємося до початку їх списку, знаходячи відповідні поправки Δx (метод Зайделя). Алгоритм складімо із кроків:

1. Переходячи до граничного складу, перетворити початкові концентрації, щоб їх оцінки для переважаючих компонентів стали найбільшими.

2. Перетворити реакції так, щоб їх спільними учасниками були лише переважаючі компоненти.

3. Перейти (для окремих реакцій) до наближення, де усі $[A_k] \neq 0$ (початкове наближення).

4. Розглядаючи реакції по чергово, уточнити x_i та оцінки $[A_k]$; методи уточнення – Ньютона (якщо вихід продукту спільномірний із концентраціями переважаючих компонентів, що беруть участь у реакції) або повторення розрахунків за ЗДМ (якщо вихід є малим).

5. Якщо ЗДМ виконується із задовільною точністю, розрахунок припинити, інакше повторити крок 4.

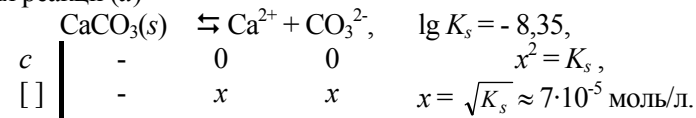
Не завжди всі кроки потрібні. Так, у попередніх прикладах достатньо трьох кроків. Розрахунок спрощується, якщо є реакції з дуже малим виходом продуктів (за оцінками з областей переважання, за КЛД і т.ін.). Такі реакції не беремо до уваги, поки не уточнимо концентрації переважаючих компонентів. Можливу неточність вибору переважаючих компонентів виявляємо на кроці 4 алгоритму. Вимоги переважання є «м'якими»: якщо концентрація продукту реакції дещо більша, ніж компонента, то «зайва» ітерація від неточного вибору не така трудомістка, як перетворення реакцій. При несприятливій різниці у концентраціях компонента та продукту замінюємо компонент й продовжуємо розрахунки за кроком 4.

Зручно записувати реакції по одному разу, лишивши під кожного з них місце для розрахунків. Кожній ітерації відводимо по 2 рядки (номер – зліва, у початкового наближення номер 0). У верхньому з цих рядків – вихідні оцінки концентрацій, у нижньому – уточнені. Праворуч у рядках – допоміжні розрахунки. Спочатку в порядку запису реакцій заповнюємо рядки для ітерації 0 (крок 3). Перебравши

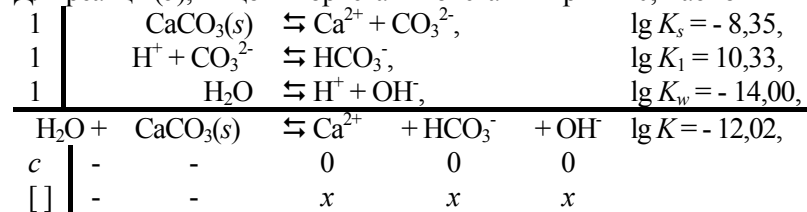
усі реакції, повертаємось до першої – для ітерацій 1-ї, 2-ї і т.д., до збіжності.

Приклад 6.13. Розчинність $\text{CaCO}_3(s)$ у воді.

Розв'язок. Для $\text{CaCO}_3(s)$, кальцит $\lg K_s = -8,35$ [$I=0$]. Для CO_3^{2-} маємо $\lg K_{H1} = 10,33$, $\lg K_{H2} = 6,35$. Для комплексів: $\lg K(\text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-) = 1,0$, $\lg K(\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}) = 3,15$, $\lg K(\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-) = 1,15$ [$I=0$]. Перехід до граничного складу (крок 1) не потрібен. Напевно, більше за всіх впливають реакції: (а) $\text{CaCO}_3(s)$ з іонами Ca^{2+} та CO_3^{2-} ; (б) комбінації реакції (а) із кислотно-основним перетворенням CO_3^{2-} у HCO_3^- за рахунок H^+ із розчинника. Виходи цих реакцій спільномірні поблизу границі областей переважання CO_3^{2-} та HCO_3^- , що підтверджують пробні розрахунки із тим самим початковим складом (водою) для кожної із реакцій. Переважаючі компоненти (крок 2) вибираємо за оцінками (вихід до кроку 3). Для реакції (а)



Для реакції (б), якщо використати константи при $I=0$, маємо



$$x^3 = K, \quad x = (K)^{1/3} \approx 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Для реакції (б) вихід дещо більший, ніж для реакції (а). Переважаючі компоненти $\{\text{CaCO}_3(s), \text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^-\}$ або $\{\text{CaCO}_3(s), \text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-\}$. Як початкове наближення (крок 3) візьмімо

$$x_{a0} = x_{b0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-],$$

$[\text{Ca}^{2+}] = x_{a0} + x_{b0} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Для цього складу

$$I = \{4 [\text{Ca}^{2+}] + 4 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]\} / 2 = 4 \cdot 10^{-4},$$

$$\lg \gamma = -0,010, \quad \lg K_s^c = -8,270, \quad \lg K^c = -11,960.$$

Розв'язок уточнюємо в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Розрахунок рівноважного складу в прикладі 6.12 при $I = 4 \cdot 10^{-4}$

	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	$+\text{HCO}_3^-$	$+\text{OH}^-$	$\lg K = -11,960$, реакція (b),
1	$- 1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -12,600$, $\Sigma = 5,0 \cdot 10^4$,
	$- 1,29 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$\lg K/Q = 0,640$, $\Delta x = 2,9 \cdot 10^{-5}$,
2	$- 1,22 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -12,118$, $\Sigma = 3,4 \cdot 10^4$,
	$- 1,33 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$\lg K/Q = 0,158$, $\Delta x = 1,1 \cdot 10^{-5}$,
3	$- 1,31 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -11,974$, $\Sigma = 3,0 \cdot 10^4$,
	$- 1,32 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$\lg K/Q = 0,014$, $\Delta x = 1 \cdot 10^{-6}$,

	$\text{CaCO}_3(s)$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\lg K_s = -8,270$, реакція (a)	
1	$-$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -8,190$, $\Sigma = 2,8 \cdot 10^4$,
	$-$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$\lg K/Q = -0,080$, $\Delta x = -7 \cdot 10^{-6}$,
2	$-$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -8,243$, $\Sigma = 3,1 \cdot 10^4$,
	$-$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$\lg K/Q = -0,027$, $\Delta x = -2 \cdot 10^{-6}$,
3	$-$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$\lg Q = -8,267$,
		ітерації «зійшлися»		$\lg K/Q = -0,003$.

Оскільки за оцінками $x_a < x_b$, то першою враховано реакцію (b). Реакції із малим виходом CaHCO_3^+ та CaOH^+ , що не впливають на оцінку розчинності, не враховуємо. Реакцію (c) для CaCO_3 без спільних продуктів з іншими можна врахувати на будь-якому кроці розрахунків.

Для уточненої $I = 4,4 \cdot 10^{-4}$ величина $\lg \gamma$ практично та ж, що використана в розрахунку, й відповідь є остаточною. Розчинність $S = x_a + x_b + x_c \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль / л.

6.4. Вправи

Вправа 6.1. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та pH розчинів кислот:

- (a) гідроксиду арсену(III), $\text{As}(\text{OH})_3$, $c(\text{As}(\text{OH})_3) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 9,24$;
 (b) ціановодневої, HCN , $c(\text{HCN}) = 0,50$ моль/л, $\lg K_H = 9,21$;
 (c) монохлороцтової, $c(\text{HL}) = c(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 2,87$;
 (d) мурашиної, $c(\text{HL}) = c(\text{HCOOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 3,75$;
 (e) пропіонової, $c(\text{HL}) = c(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 4,87$;
 (f) оцтової, якщо $c(\text{HAc}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 4,76$;

- (g) хлориду амонію, NH_4Cl , $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_H = 9,24$;
 (h) хлориду етиламонію (сильної солі), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+) = c(\text{Cl}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_H = 10,64$.

Вправа 6.2. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та pH розчинів основ:

- (a) амоніаку, NH_3 , якщо $c(\text{NH}_3) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 9,24$;
 (b) метиламіну, CH_3NH_2 , $c(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 10,64$;
 (c) піридину, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 5,23$;
 (d) ацетату натрію, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Ac}^-) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 4,76$;
 (e) формиату натрію, $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCOO}^-) = 0,010$ моль/л, $\lg K_H = 3,745$.

Вправа 6.3. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та pH розчинів багатоосновних кислот:

- (a) фосфатної, H_3PO_4 , якщо $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,010$ моль/л, для PO_4^{3-} : $\lg K_{H1} = 12,35$, $\lg K_{H2} = 7,20$, $\lg K_{H3} = 2,15$;
 (b) гідрогенсульфіду (сірководневої кислоти), H_2S , якщо $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,10$ моль/л, для S^{2-} : $\lg K_{H1} = 13,9$, $\lg K_{H2} = 7,02$;
 (c) розчину CO_2 (вугільної кислоти), $c(\text{CO}_2) = 0,10$ моль/л; для CO_3^{2-} : $\lg K_{H1} = 10,33$, $\lg K_{H2} = 6,35$;
 (d) розчину SO_2 (сірчистої кислоти), $c(\text{SO}_2) = 0,10$ моль/л; для SO_3^{2-} : $\lg K_{H1} = 7,18$, $\lg K_{H2} = 1,91$;
 (e) цитринової (лимонної) кислоти, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, або H_3L , $c(\text{H}_3\text{L}) = 0,010$ моль/л, для відповідної основи Бренстеда $\lg K_{H1} = 6,40$, $\lg K_{H2} = 4,76$, $\lg K_{H3} = 3,13$.

Вправа 6.4. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та pH розчинів основ із багатоступінчатими процесами:

- (a) гідразину, $c(\text{H}_2\text{N-NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{H1} = 5,96$, $\lg K_{H2} = -0,9$;
 (b) етилендіаміну, $c(\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{H1} = 9,93$, $\lg K_{H2} = 6,85$;
 (c) біпіридилу, $c(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{H1} = 4,35$, $\lg K_{H2} = 1,5$;
 (d) 1,10-фенантроліну, $c(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{H1} = 4,86$, $\lg K_{H2} = 1,9$;
 (e) фосфату натрію $c(\text{PO}_4^{3-}) = 0,010$ моль/л, $\lg K_{H1} = 12,35$, $\lg K_{H2} = 7,20$, $\lg K_{H3} = 2,15$.

Вправа 6.5. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та рН розчинів амфолітів:

- (a) гідрогенсульфіду натрію, NaHS , $c(\text{HS}^-) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 13,9$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,02$;
- (b) гідрогенсульфіту натрію, NaHSO_3 , $c(\text{HSO}_3^-) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 7,18$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,91$;
- (c) дігідрогенфосфату натрію, NaH_2PO_4 , $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
- (d) гідрогенфосфату натрію, Na_2HPO_4 , $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
- (e) гідрогенсуццинату натрію, солі бурштинової (янтарної) кислоти, $\text{HOOC-C}_2\text{H}_4\text{-COONa}$, або NaHL , $c(\text{HL}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 5,63$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,21$;
- (f) гідрогентартрату натрію, солі d-винної кислоти, $\text{HOOC-C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2\text{-COONa}$, або NaHL , $c(\text{HL}^-) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 4,37$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,04$;
- (g) гідрогенцитрату натрію, солі цитринової (лимонної) кислоти, $\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{-CH}_2\text{-COONa}$, або Na_2HL , якщо $c(\text{HL}^{2-}) = 0,10$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$;
- (h) амінооцтової кислоти (гліцину), $c(\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}) = 0,10$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 9,78$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
- (i) l-амінопропіонової кислоти (аланіну), $c(\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 9,87$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
- (j) динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,050$ моль/л; $\lg K_{\text{H1}} = 10,17$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,11$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,68$, $\lg K_{\text{H4}} = 2,0$, $\lg K_{\text{H5}} = 1,5$ [$I=0,1$].

Вправа 6.6. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад та рН розчину HAc та HCl , $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л.

Вправа 6.7. Визначте за балансом реакцій рівноважний склад та рН буферних розчинів:

- (a) $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{NaHCO}_3) = 0,050$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 10,33$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,35$;
- (b) $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$;
- (c) $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,50$ моль/л, константи – див. варіант (b);
- (d) $c(\text{NaHSO}_3) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 7,18$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,91$;

- (e) $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ (винної кислоти), $c(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 4,36$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,036$;
- (f) винної кислоти, $c(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, константи – див. (e);
- (g) $c(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2) = 0,20$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 9,93$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,85$;
- (h) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (амінооцтової кислоти, гліцину), $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 9,78$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$;
- (i) $\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (цитринової кислоти, H_3A), $c(\text{H}_3\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$;
- (j) цитринової кислоти, $c(\text{H}_3\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, константи – див. (i);
- (k) цитринової кислоти, $c(\text{H}_3\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,50$ моль/л, константи – див. (i);
- (l) $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (яблучної кислоти), або H_2A , $c(\text{H}_2\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,10$ моль/л, $\lg K_{\text{H1}} = 5,10$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,46$;
- (m) яблучної кислоти, $c(\text{H}_2\text{A}) = 0,20$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,30$ моль/л, константи – див. (l).

Вправа 6.8. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад розчинів, що містять комплексоутворювач із концентрацією $c(\text{M}) = 0,010$ моль/л (уведеного як сіль сильної кислоти, такої як HClO_4), та ліганд із концентрацією $c(\text{L}) = 0,020$ моль/л (уведеного як незаряджену сполуку або як сіль сильної основи NaOH):

- (a) Cd^{2+} та CN^- (b) Fe^{3+} та SCN^- (c) Hg^{2+} та SCN^- (d) Ni^{2+} та NH_3
 (e) Cd^{2+} та NH_3 (f) Hg^{2+} та NH_3 (g) Cu^{2+} та NH_3 (h) Ag^+ та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 (i) Fe^{3+} та F^- (j) Hg^{2+} та I^- (k) Hg^{2+} та S^{2-} (l) Hg^{2+} та Cl^- .

Вправа 6.9. Розрахуйте за балансом реакцій розчинність у воді, враховуючи кислотно-основні перетворення:

- (a) Ag_2CO_3 (s); (b) Ag_3PO_4 (s); (c) BaCO_3 (s); (d) PbCO_3 (s);
 (e) CaCO_3 (s, арагоніт); (f) CaF_2 (s); (g) CaSO_3 (s);
 (h) ZnS (s, β); (i) ZnCO_3 (s); (j) CdCO_3 (s);
 (k) MnS (s, рожевий); (l) FeS (s); (m) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s).

Вправа 6.10. Розрахуйте за балансом реакцій розчинність:

- (a) $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$, $\lg K_s = -7,9$ [$I=0,1$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = 0,10$ моль/л;
 (b) $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$, $\lg K_s = -31,6$ [$I=0,1$], у розчині NaOH (сильної основи), $c(\text{OH}^-) = 0,10$ моль/л;
 (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$, $\lg K_s = -11,5$ [$I=0$], у розчині NH_4NO_3 (сильної солі), $c(\text{NH}_4^+) = 0,50$ моль/л;
 (d) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$, $\lg K_s = -11,92$ [$I=0$], у розчині NH_3 , $c(\text{NH}_3) = 0,50$ моль/л;
 (e) $\text{PbSO}_4(s)$, $\lg K_s = -6,20$ [$I=1,0$], у розчині NaOH (сильної основи), $c(\text{OH}^-) = 1,0$ моль/л;
 (f) $\text{HgI}_2(s)$, $\lg K_s = -27,95$ [$I=0,5$], у розчині KI (сильної солі), $c(\text{K}^+) = c(\text{I}^-) = 0,50$ моль/л;
 (g) $\text{BaHPO}_4(s)$, $\lg K_s = -7,40$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (h) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$, $\lg K_s = -6,58$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (i) $\text{CaF}_2(s)$, $\lg K_s = -10,41$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (j) $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s)$, $\lg K_s = -5,82$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (k) $\text{PbHPO}_4(s)$, $\lg K_s = -11,43$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (l) $\text{SrHPO}_4(s)$, $\lg K_s = -6,92$ [$I=0$], у розчині HNO_3 (сильної кислоти), $c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 0,10$ моль/л;
 (m) $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(s)$, $\lg K_s = -43,53$ [$I=0$], у розчині NaOH (сильної основи), $c(\text{OH}^-) = 1,0$ моль/л;
 (n) $\text{PbCl}_2(s)$, $\lg K_s = -4,78$ [$I=0$], у розчині NaOH (сильної основи), $c(\text{OH}^-) = 0,10$ моль/л;
 (o) $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$, аморфний, $\lg K_s = -15,52$ [$I=0$], у розчині NH_3 , $c(\text{NH}_3) = 0,50$ моль/л.

Вправа 6.11. Розрахуйте за балансом реакцій рівноважний склад у таких системах із окисно-відновними процесами:

- (a) $c(\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 0,010$ моль/л; гідроксиламоній нітрат,
 $c(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3 = 0,010$ моль/л; $c(\text{NH}_3) = 0,020$ моль/л,
 $c(\text{NO}_3^-) = 0,030$ моль/л; *вказівка:* використати
 $\lg \beta_4(\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 19,3$, $\lg K_{\text{H}}(\text{NH}_2\text{OH}) = 5,96$,
 $\lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) = 9,24$ та напівреакції
 $\text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{OH}^+$, $\lg K = -63,2$,
 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(l)$, $\lg K = 28,75$,

де l – рідина, від англійської liquid);

- (b) $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,010$ моль/л, $c(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 0,006$ моль/л,
 $c(\text{KCNS}) = 0,050$ моль/л; *вказівка:* використати $\lg K_s(\text{Cu}^+$,
 $\text{CNS}^-) = -13,4$ та напівреакції
 $\text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{OH}^+$, $\lg K = -63,2$,
 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $\lg K = 2,9$;
 (c) $c(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2) = 0,010$ моль/л та $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,015$ моль/л,
 у середовищі оцтової кислоти; *вказівка:* використати
 напівреакції
 $\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\lg K = 41,6$,
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $\lg K = 59,8$.

7. УМОВНІ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ

Якщо число компонентів є великим, то теоретично досліджувати системи важко. Вживаючи рівноважні концентрації або активності деяких компонентів як задані параметри, можна перейти до простішої задачі, з меншою розмірністю. Щоб метод розв'язку простої задачі розповсюдити на більш складну, запроваджують такі заходи: (1) об'єднують продукти у класи, що розглядають як один об'єкт замість декількох продуктів; (2) уводять частки, безрозмірні величини, що кількісно порівнюють виходи представників класу; (3) уводять умовні константи рівноваги.

Ці константи порівняно недавно здобули широкого вжитку, й ще не склалися сталих позначень і термінів. У табл. 7.1 наведено позначення, вживані різними авторами. Реакцію, у якій бере участь компонент із заданою рівноважною концентрацією, невдало називати «побічною» (англійське «syde reaction»), бо яка реакція важливіша для конкретної проблеми, залежить від обставин. Так, парадоксально називати реакцію маскування побічною – у якомусь сенсі другорядною. Ми вживаємо термін «конкуруюча реакція» («competition reaction»), що склався у літературі з дослідження комплексних сполук. Позначення α , вживане у літературі, веде до плутанини: ним позначають як частку, так і зворотну до неї величину – множник у розрахунку умовних констант. Тому ми увели позначення r (від англійського «ratio» – «відношення»).

Таблиця 7.1 Позначення величин у різних авторів

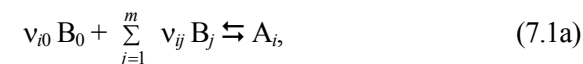
Автори	Концентрація класу (приклади)	Частка	Умовна константа
Г.Шварценбах	$[M]', [Y]', [MY]'$	$1/\alpha_H^Y$	$K_{MY'(MY)'}^{\text{eff}}$
А.Рінгбом	$[M]', [Y]', [MY]'$	$1/\alpha_{Y(H)}$	$K_{MY'(MY)'}$
Я.Інциді [3]	$[M]', [Y]', [MY]'$	$\Phi_Y, 1/\alpha_{Y(H)}$	K'_{MY}, β'_n
Г.Шарло [7]	C_{FeIII}, C_Y	f_{FeIII}	K'
М.Булатов [8]	$[C_M], [C_Y]$	$1/\alpha_M$	K_{MY}'
Наші позначення	$[M]H^+, [Y^4]H^+$	$r(M)H^+$	K', β'

7.1. Класи реагентів

Об'єднання доданків у рівняннях матеріального балансу.

При заданій $[B_0]$ у рівняннях балансу — ЗДМ групуємо доданки,

що містять рівноважні концентрації таких продуктів A_i реакцій у канонічній формі,



де стехіометричні коефіцієнти v_{ij} при компонентах B_j із $j \neq 0$ є однаковими (за цими компонентами однакова «ядерність», продукти є «гомоядерними»). Зручніше групувати реагенти не за реакціями (7.1a), а за реакціями взаємного перетворення реагентів,



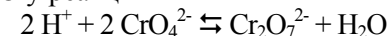
де $[L] = [B_0]$ – задана концентрація. Розбиваючи множину реагентів на класи, до одного класу відносно частинки M , ML , ML_2 , ..., що взаємно перетворюються, приєднуючи чи втрачаючи L . Класи є підмножинами, що не перетинаються (не існує продуктів, що одночасно належать до різних класів). За традицією фундаментального розділу математики – теорії множин – клас позначимо, перераховуючи у фігурних дужках частинки, що в нього входять, $\{M, ML, ML_2, \dots\}$, або задаючи після фігурної дужки формулу будь-якої із частинок класу, далі – вертикальну риску та реагент L , й закриваючи дужку, $\{ML_i\}$. За лінійними комбінаціями реакцій можна довести, що визначення класів за реакціями (7.1a) та (7.1b) є тотожними.

Приклад 7.1. Класи для оцтової й оксалатної кислот та аніона хромату, CrO_4^{2-} , якщо задано $[H^+]$.

Розв'язок. Аніон Ac^- та молекула HAc належать до одного класу $\{Ac^-, HAc\}$, або $\{Ac^+H^+\}$, бо взаємно перетворюються приєднанням (або відщепленням) H^+ , $H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc$.

Інший клас – $\{C_2O_4^{2-}, HC_2O_4^-, H_2C_2O_4\}$, або $\{C_2O_4^{2-}H^+\}$, із реакціями $H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^-$, $2H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons H_2C_2O_4$.

Участь H_2O у реакції



не відіграє ролі в тому, що CrO_4^{2-} та $Cr_2O_7^{2-}$ належать до різних класів, бо H_2O – ще один компонент (як і H^+), для якого задано активність. Істотно, що стехіометричний коефіцієнт при CrO_4^{2-} дорівнює 2. Реакції, що змінюють ядерність, виводять продукт із класу $\{CrO_4^{2-}, HCrO_4^-, H_2CrO_4\}$. Тому окремим є клас $\{Cr_2O_7^{2-}\}$ із одного представника.

Приклад 7.2. Класи комплексів цинку(II) при заданому $[NH_3]$.

Розв'язок. Тут клас – $\{Zn^{2+}, ZnNH_3^{2+}, \dots, Zn(NH_3)_4^{2+}\}$, або $\{Zn^{2+}|NH_3\}$, представники якого пов'язані реакціями $Zn^{2+} + j NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_j^{2+}$, $j = 1, 2, 3, 4$.

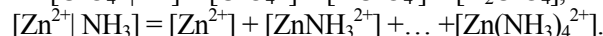
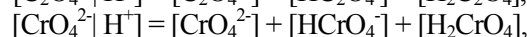
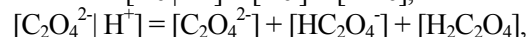
Рівноважна концентрація класу. Розглянемо клас як один реагент. Кількість речовини класу є сумою кількостей речовини частинок, що входять у нього –

$$n(M|L) = n(M) + n(ML) + n(ML_2) + \dots, \quad (7.2a)$$

а рівноважна концентрація є сумою їх рівноважних концентрацій –

$$[M|L] = n(M|L) / V = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots \quad (7.2b)$$

Для прикладів 7.1 та 7.2 –



Частка реагенту ML_i у класі – це відношення кількості речовини $n(ML_i)$ до кількості речовини $n(M|L)$ у всьому класі, безрозмірна величина

$$r(ML_i|L) = n(ML_i) / n(M|L) = [ML_i] / [M|L]. \quad (7.3)$$

Частки кількісно порівнюють виходячи представників класу.

Згідно ЗДМ

$$[ML_i] = \beta_i [M] [L]^i, \quad \beta_0 = 1,$$

де β_i – концентраційні константи. Тоді

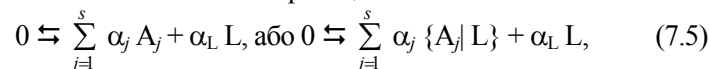
$$[M|L] = \sum_{k=0}^N \beta_k [M] [L]^k = [M] \sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k,$$

$$r(ML_i|L) = \beta_i [M] [L]^i / \left\{ \sum_{k=0}^N \beta_k [M] [L]^k \right\} = \beta_i [L]^i / \left\{ \sum_{k=0}^N \beta_k [L]^k \right\}. \quad (7.4)$$

Частка не залежить від концентрації $[M]$, що скоротилася.

7.2. Умовні константи рівноваги

Визначення. Розглянемо реакцію



у другому варіанті запису застосоване наше, більш інформативне, позначення класів. Умовна константа відповідає виразу ЗДМ, де принаймні одну із активностей a_j (чи рівноважних концентрацій $[A_j]$) замінено на концентрацію класу, $[A_j|L]$. Якщо L безпосередньо бере участь в реакції, то відому $[A_j|L]$

у відповідному ступені також об'єднують із умовною константою. Замінюючи усі a_j на концентрації класів, прийдемо до

$$\prod_{j=1}^s [A_j|L]^{\alpha_j} = K' \quad (7.6)$$

Зіставляючи ЗДМ для звичайних та умовних констант, маємо

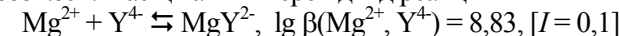
$$K' = \prod_{j=1}^s [A_j|L]^{\alpha_j} = K^c \prod_{j=1}^s \{r(A_j|L)\}^{\alpha_j}, \quad (7.7a)$$

$$\lg K' = \lg K^c - \sum_{j=1}^s \alpha_j \lg r(A_j|L) + \alpha_L pL. \quad (7.7b)$$

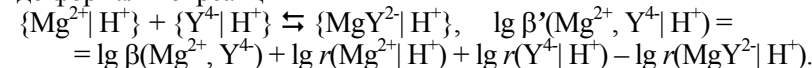
Пояснюючи, що саме $[L] = \text{const}$ відповідає умовній константі, можемо застосувати символ $K'(|L)$, де, як у позначенні класів, у дужках за вертикальною рисою позначено L . Перед рисою в разі потреби подаємо відомості про класи, що беруть участь у реакції.

Приклад 7.3. Умовна константа стійкості комплексу Mg^{2+} із Y^{4-} – аніоном етилендіамінтетраоцтової кислоти. Загальна формула й значення константи при $pH = 9,00$.

Розв'язок. Нас цікавить перехід від реакції



до формальної реакції

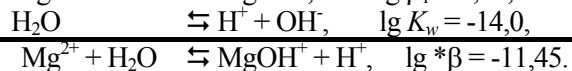
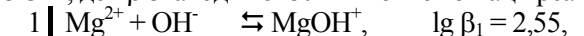


Частки

$$r(Y^{4-}|H^+) = [Y^{4-}] / \{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + \dots + [H_5Y^+]\} = \\ = (1 + \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2 + \dots + \beta_{H5} h^5)^{-1},$$

$$r(Mg^{2+}|H^+) = [Mg^{2+}] / \{[Mg^{2+}] + [MgOH^+]\} = \{1 + * \beta h^{-1}\}^{-1}$$

визначають кислотно-основні перетворення іона Y^{4-} , $\lg K_{H1} = 10,17$, $\lg K_{H2} = 6,11$, $\lg K_{H3} = 2,68$, $\lg K_{H4} = 2,0$, $\lg K_{H5} = 1,5$, та комплекс Mg^{2+} із OH^- , де $*\beta$ знаходимо із лінійної комбінації реакцій,



Для іона MgY^{2-} відома $\lg K_H = 3,85$. Частка

$$r(MgY^{2-}|H^+) = [MgY^{2-}] / \{[MgY^{2-}] + [MgHY^-]\} = (1 + K_H h)^{-1}.$$

При $pH = 9,00$, $h = 10^{-pH}$,

$$\lg r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) = -0,001, \lg r(\text{Y}^4 | \text{H}^+) = -1,20,$$

$$\lg r(\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+) = 0,$$

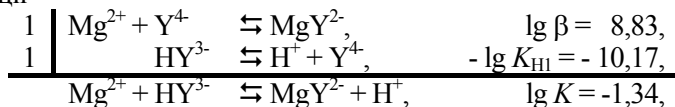
$$\lg \beta'(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^4 | \text{H}^+) = 8,83 - 0,001 - 1,20 + 0,00 = 7,63,$$

Незалежність умовної константи від вибору представника класу в реакції обумовлена взаємною компенсацією різниці в константах і частках, на які ці константи множимо. Доведіть це алгебраїчно, розпочавши з систем для конкретних прикладів.

Якщо частка переважаючих представників класів приблизно дорівнює 1, то *константа реакції між переважаючими представниками усіх реагентів є близькою до умовної константи з підстановкою у ЗДМ відомого значення [L], якщо L бере безпосередню участь у реакції між переважаючими представниками*. Альтернативним до умовних констант є використання переважаючих представників класів (рівноважними концентраціями решти частинок класів нехтуємо). Це простіше й легше, ніж увести умовні константи. Останні є конкурентноздатними на границях областей переважання, або щоб вивчати усю функціональну залежність рівноважного складу від рL.

Приклад 7.3а. Система прикладу 7.3: підхід із реакцією між переважаючими представниками класів.

Розв'язок. У класах при рН=9,00 переважають: HY^{3-} , оскільки $6,11 = \lg K_{\text{H2}} < \text{pH} < \lg K_{\text{H1}} = 10,1$; Mg^{2+} , оскільки $\text{pH} < -\lg * \beta = 11,45$; MgY^{2-} , оскільки $\text{pH} < \lg K_{\text{H1}}(\text{MgY}^{2-}) = 3,85$. Для реакції



у наближенні, що використовує між переважаючих представників

$$\lg \beta'(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^4 | \text{H}^+) \approx \lg K(\text{Mg}^{2+}, \text{HY}^{3-}) + \text{pH} = -1,34 + 9,00 = 7,66.$$

Це значення є близьким до обчисленого у прикладі 7.3 точного значення. Уточнюючи його, зауважимо, що $r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+)$ та $r(\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+)$ були знайдені у прикладі 7.3. Для частки HY^{3-} маємо

$$r(\text{HY}^{3-} | \text{H}^+) = (\beta_{\text{H1}} h) / (1 + \beta_{\text{H1}} h + \beta_{\text{H2}} h^2 + \dots + \beta_{\text{H5}} h^5) = 0,938,$$

$$r(\text{HY}^{3-} | \text{H}^+), \lg r(\text{HY}^{3-} | \text{H}^+) = -0,028.$$

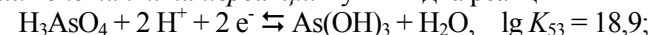
Враховуючи всі частки, обчислюємо

$$\begin{aligned} \lg \beta'(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^4 | \text{H}^+) &= \lg \beta'(\text{Mg}^{2+}, \text{HY}^{3-} | \text{H}^+) = \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{HY}^{3-}) + \\ &+ \lg r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) + \lg r(\text{HY}^{3-} | \text{H}^+) - \lg r(\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+) + \text{pH} = \\ &= -1,34 - 0,001 - 0,028 + 0,000 + 9,00 = 7,63, \end{aligned}$$

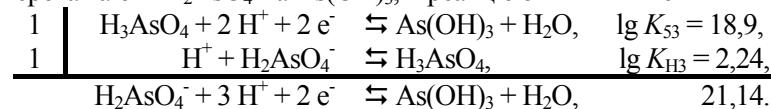
таке саме, що і в прикладі 7.3.

Приклад 7.4. Умовна константа та реальний потенціал відновлення As(V) у As(III) при рН=5 і загальна формула залежності від рН.

Розв'язок. **Реальним** називають *потенціал, що відповідає умовній константі напівреакції*. Тут вихідна реакція –



індекси при константі напівреакції – окисні числа. Для конкуруючих реакцій із AsO_4^{3-} відомі $\lg \beta_{\text{H1}} = 11,5$, $\lg \beta_{\text{H2}} = 18,46$, $\lg \beta_{\text{H3}} = 20,7$ (тобто $\lg K_{\text{H1}} = 11,5$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,96$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,24$), а для реакцій з $\text{As}(\text{OH})_4^-$ відповідно $\lg K_{\text{H}} = 9,24$. Значить, при рН=5 переважають H_2AsO_4^- та $\text{As}(\text{OH})_3$, й реакцією між ними є



Тоді, із $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$,

$$\begin{aligned} r(\text{H}_2\text{AsO}_4^- | \text{H}^+) &= 1 / (1 + K_{\text{H3}} h + K_{\text{H2}}^{-1} h^{-1} + \beta_{\text{H2}}^{-1} h^{-2}) = \\ &= 1 / (1 + 10^{2,24 \cdot 5} + 10^{-6,96 \cdot 5} + 10^{-18,46 \cdot 10}) = 0,087, \end{aligned}$$

$$\lg r(\text{H}_2\text{AsO}_4^- | \text{H}^+) = -0,005,$$

$$r(\text{As}(\text{OH})_3 | \text{H}^+) = 1 / (1 + K_{\text{H}}^{-1} h) \approx 1, \quad \lg r(\text{As}(\text{OH})_3 | \text{H}^+) \approx 0,$$

звідки

$$\begin{aligned} \lg K'(\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} | \text{H}^+) &= \\ = \lg K(\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}) &+ \\ + \lg r(\text{H}_2\text{AsO}_4^- | \text{H}^+) - \lg r(\text{As}(\text{OH})_3 | \text{H}^+) - 3 \text{pH} &= 6,135. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^{\text{реал}} &= (\theta / 2) \lg K'(\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \\ &\rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} | \text{H}^+) = 6,135 \cdot 0,05916 / 2 = 0,18 \text{ В}. \end{aligned}$$

Приклад 7.5. Умовний добуток розчинності $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ при рН=11,6.

Розв'язок. Реакція



$\lg K = \lg K(\text{Mg}^{2+}, \text{OH}^-) = 2,55$, значить, $\lg *K = -14,0 + 2,55 = -11,45$; для іона PO_4^{3-} : $\lg \beta_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg \beta_{\text{H2}} = 19,55$, $\lg \beta_{\text{H3}} = 21,70$, звідки розраховуємо: $\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,15$; для NH_3 : $\lg K_{\text{H}} = 9,24$. Отже, при заданому рН переважають NH_3 та HPO_4^{2-} , й дуже близька границя областей переважання Mg^{2+} та MgOH^+ (немає сенсу сперечатися, що саме переважає). Лінійну

комбінацію реакцій між цими представниками класів розглянуто у прикладі 2.17,

$$\lg K(\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{HPO}_4^{2-}) = -9,54.$$

Близькість границі області переважання робить частку Mg^{2+} , $r(\text{Mg}^{2+}|\text{H}^+) = 1 / (1 + 10^{-11,45+11,6}) = 0,415$, $\lg r(\text{Mg}^{2+}|\text{H}^+) = -0,382$, найважливішою у оцінці умовної константи. Вплив інших часток на умовну константу значно менший. Так,

$$r(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) \approx 1 / (1 + K_{\text{H1}}^{-1} h) = 0,98, \quad \lg r(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) = -0,008.$$

Границя між NH_3 та NH_4^+ дуже далека від заданого рН, так що $r(\text{NH}_3|\text{H}^+) \approx 1$.

Із цими частками маємо

$$\begin{aligned} \lg K_s'(\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_3, \text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) &= \\ = \lg K(\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{HPO}_4^{2-}) - \\ - r(\text{Mg}^{2+}|\text{H}^+) - r(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) - r(\text{NH}_3|\text{H}^+) &\approx \\ \approx -9,54 + 0,382 + 0,008 = -9,15. \end{aligned}$$

7.3. Умовні константи в розрахунках рівноваг

При заданій [L] залучення до розрахунку умовних констант, незалежно від його методу, зводиться до таких кроків:

1. Виділити класи, обчислити частки в цих класах та умовні константи рівноваги реакцій між представниками різних класів.
2. Обчислити рівноважні концентрації класів за обраним методом.
3. Обчислити рівноважні концентрації речовин за рівноважними концентраціями класів і часток.
4. Обчислити $t(L)$.

Зміст цих кроків – це: (1) «пакування» сортів частинок у класи; (2) розв'язок рівнянь; (3) «розпакування» класів у сорти частинок – перерахунок концентрацій; (4) розрахунок загальної концентрації реагенту.

Зменшуючи розмірності, полегшуємо крок 2, найскладніший у розрахунках. Ще важливіше глибше розуміння проблеми, її подібності й відмінності від такої для систем без реакцій із L. Кроки 1 та 3 не потребують розв'язку рівнянь. Розрахунки з умовними константами ефективні, якщо потрібний рівноважний склад для кількох початкових складів при однаковій рL, бо тоді умовні константи розраховують лише раз.

При будь-якому методі розрахунку на кроці 2 компонентами можуть бути класи $\{B_i|L\}$. Наведімо приклади для матеріального балансу реакцій.

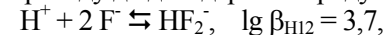
Приклад 7.6. Частки та рівноважні концентрації в розчині, де $c(\text{F}^-) = 0,10$ моль/л та $\text{pH} = \lg K_{\text{H}} = 3,17$.

Розв'язок. Оскільки $\text{pH} = \lg K_{\text{H}}$, у класі $\{\text{F}^-|\text{H}^+\}$

$$r(\text{F}^-|\text{H}^+) + r(\text{HF}|\text{H}^+) = 1, \quad r(\text{F}^-|\text{H}^+) = r(\text{HF}|\text{H}^+) = 0,50,$$

$$\lg r(\text{F}^-|\text{H}^+) = \lg r(\text{HF}|\text{H}^+) = -0,30.$$

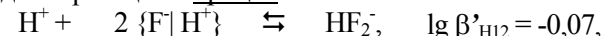
Тоді для реакції переходу до двоядерного продукту,



умовна константа (крок 1) дорівнює

$$\lg \beta'_{\text{H12}} = \lg \beta_{\text{H12}} + 2 \lg r(\text{F}^-|\text{H}^+) - \text{pH} = -0,07.$$

Для цієї єдиної реакції на кроці 2 маємо



$$\begin{array}{c|cc} c & - & 0,10 & 0 \\ [] & - & 0,10 - x & x \end{array}$$

$$x = [\text{HF}_2^-] = 0,006 \text{ моль/л}, \quad [\text{F}^-|\text{H}^+] = 0,10 - 2x = 0,088 \text{ моль/л}.$$

На кроці 3 обчислюємо

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-|\text{H}^+] \cdot r(\text{F}^-|\text{H}^+) = 0,088 \cdot 0,50 = 0,044 \text{ моль/л},$$

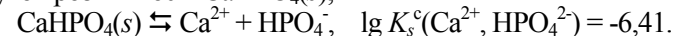
$$[\text{HF}] = [\text{HF}|\text{H}^+] \cdot r(\text{HF}|\text{H}^+) = 0,088 \cdot 0,50 = 0,044 \text{ моль/л}.$$

Приклад 7.7. Розчинність $\text{CaHPO}_4(s)$ при нейтральному середовищі та іонній силі $I = 0,003$.

Розв'язок. Виберімо компоненти $\{\text{H}^+, \text{CaHPO}_4(s), \text{Ca}^{2+}\}$. При $I = 0,003$ маємо $\lg \gamma = -0,026$ й перераховуємо константи. Із $\lg K_w^c = -13,93$,

$$h = [\text{H}^+] = g = [\text{OH}^-] = (K_w^c)^{1/2} = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad \lg h = \lg g = -6,96.$$

Добуток розчинності $\text{CaHPO}_4(s)$,



На кроці 1 виділяємо класи $\{\text{Ca}^{2+}|\text{H}^+\} = \{\text{Ca}^{2+}, \text{CaOH}^+\}$,

$\{\text{PO}_4^{3-}|\text{H}^+\} = \{\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4\}$. Для них, за $\lg K^c(\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-) = 1,10$ й константами стійкості продуктів приєднання H^+ до PO_4^{3-} , $\lg \beta_{\text{H1}}^c = 12,17$, $\lg \beta_{\text{H2}}^c = 19,42$, $\lg \beta_{\text{H3}}^c = 21,62$, обчислюємо:

$$r(\text{Ca}^{2+}|\text{H}^+) \approx 1, \quad \lg r(\text{Ca}^{2+}|\text{H}^+) \approx 0, \quad r(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) = 0,341,$$

$$\lg r(\text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) = -0,468, \quad \lg K_s'(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^{2-}|\text{H}^+) = -5,94.$$

Крім гетерогенної рівноваги, врахуємо комплекс Ca^{2+} із PO_4^{3-} , $\lg K^c(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) = 6,31$, і його кислотно-основні властивості,

$$\lg K_{\text{H1}}^c(\text{CaPO}_4^-) = 8,55, \quad \lg K_{\text{H2}}^c(\text{CaPO}_4^-) = 5,86.$$

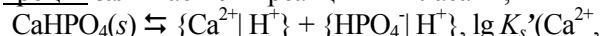
Для класу $\{\text{CaPO}_4|\text{H}^+\} = \{\text{CaPO}_4^-, \text{CaHPO}_4, \text{CaH}_2\text{PO}_4^+\}$:

$$r(\text{CaHPO}_4|\text{H}^+) = 0,905, \quad \lg r(\text{CaHPO}_4|\text{H}^+) = -0,043,$$

$$\lg K'(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}|\text{H}^+) = \lg K^c(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) + \lg r(\text{Ca}^{2+}|\text{H}^+) +$$

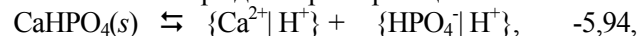
$$+ \lg r(\text{HPO}_4^- | \text{H}^+) - \lg r(\text{CaHPO}_4 | \text{H}^+) = 6,31 + 0 - 0,468 + 0,043 = 5,885.$$

На кроці 2 залишається 2 реакції між класами,



$$= \lg K_s'(\text{Ca}^{2+}, \text{HPO}_4^- | \text{H}^+) + \lg K(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-} | \text{H}^+) = -3,80.$$

За схемою Комаря для першої реакції маємо



$$\begin{array}{c|ccc} c & - & 0 & 0 \\ [] & - & x & x \end{array}$$

$x = 10^{-5,94/2} = 1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для другої реакції –



$$\begin{array}{c|ccc} c & - & 0 & 0 \\ [] & - & & x \end{array}$$

$x = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

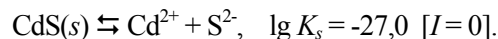
Розчинність визначається внесками обох реакцій (без кроку 3)

$$S = x_1 + x_2 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

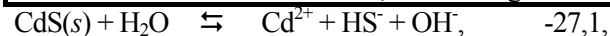
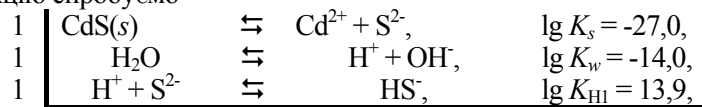
Рівновага з мікрокомпонентами. Можна ввести умовні константи, взявши оцінки рівноважних концентрацій макрокомпонентів за відомі $[B_0]$.

Приклад 7.8. Розчинність $\text{CdS}(s)$ у воді.

Розв'язок. Реакція між речовиною у твердій фазі та іонами у розчині,



Аніон S^{2-} легко приєднує протони, $\lg K_{H1} = 13,9$, $\lg K_{H2} = 7,02$, $I=0$. Він переважав би лише у дуже лужному середовищі. Якщо переважають HS^- та Cd^{2+} , із малостійкими гідросокомплексами, $\lg \beta_1 = 3,92$, $\lg \beta_2 = 7,64$, $\lg \beta_3 = 8,69$, $\lg \beta_4 = 8,64$ $[I=0]$, то як першу реакцію спробуємо



$$\begin{array}{c|ccccc} c & - & - & 0 & 0 & 0 \\ [] & - & - & x & x & x^3 = 10^{-27,9}, \end{array}$$

$$S \approx x = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{HS}^-] = [\text{OH}^-] = (10^{-27,3})^{1/3} = 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Ця оцінка непридатна, бо $[\text{OH}^-]$ навіть у чистій воді, без доданка реагентів, є на кілька порядків більшою.

Перегляньмо план розв'язку. Першим врахуємо автопротоліз, із якого $[\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-] \approx 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Розчинність мала, й реакції іонів S^{2-} практично не змінять $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$, і H^+ – макрокомпонент. Користуючись умовним добутком розчинності, не оцінюємо окремо близькі $[\text{H}_2\text{S}]$ та $[\text{HS}^-]$. При

$$\text{pH} = 7,0, \quad h = [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$r(\text{S}^{2-} | \text{H}^+) = 1 / (1 + K_{H1} h + K_{H1} K_{H2} h^2) = 6,1 \cdot 10^{-8}, \quad r(\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+) \approx 1,00,$$

$$r(\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+) \approx 1,00, \quad \lg r(\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+) = 0,00, \quad \lg r(\text{S}^{2-} | \text{H}^+) = -7,21,$$

$$\lg K_s'(|\text{H}^+) = \lg K_s - \lg r(\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+) - \lg r(\text{S}^{2-} | \text{H}^+) = -27,0 + 7,2 = -19,8.$$

Оцінімо розчинність за реакцією



$$\begin{array}{c|ccc} c & - & 0 & 0 \\ [] & - & x & x \end{array} \quad x^2 = 10^{-19,8},$$

$$S \approx x = [\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+] = [\text{S}^{2-} | \text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Залишаємо читачеві крок 3 – розрахунок концентрацій, що складають $[\text{Cd}^{2+} | \text{H}^+]$ та $[\text{S}^{2-} | \text{H}^+]$. При настільки малих $[\text{Cd}^{2+}]$ та $[\text{S}^{2-}]$ внесок у розчинність багатоядерних гідросокомплексів Cd^{2+} ($\beta_{12} = 4,61$, $\beta_{44} = 23,13$) або комплексів Cd^{2+} із HS^- ($\beta_1 = 7,6$, $\beta_2 = 14,6$, $\beta_3 = 16,5$, $\beta_4 = 18,9$ при $I=1$) є неістотним. Іонна сила є малою, і коефіцієнти активності не уточнюємо.

Приклад 7.9. Розчинність $\text{CdS}(s)$ при $c(\text{HCl}) = c = 0,20$ моль/л.

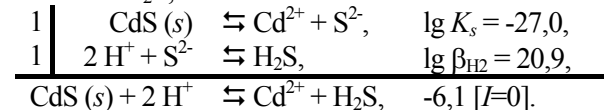
Розв'язок. Якщо розчинність є малою порівняно із початковими концентраціями, то $[\text{H}^+]$ та $[\text{Cl}^-]$ – для іонів реагенту – близькі до початкових. Із Cl^- як макрокомпонентом хлорокомплекси враховуємо через умовну константу. Для вихідного розчину оцінімо $I \approx 0,2$, $\lg \gamma \approx -0,124$, тоді

$$\lg \beta_1^c = \lg \beta_1 + 4 \lg \gamma = 1,484, \quad \lg \beta_2^c = \lg \beta_2 + 6 \lg \gamma = 1,856,$$

$$\lg \beta_3^c = \lg \beta_3 + 6 \lg \gamma = 1,656, \quad \lg \beta_4^c = \lg \beta_4 + 4 \lg \gamma = 1,204.$$

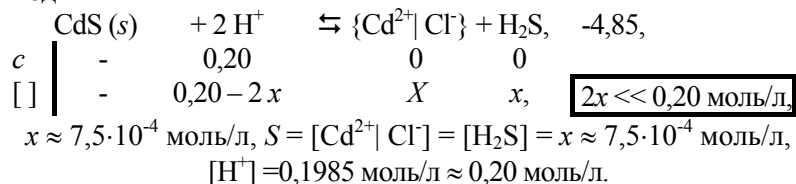
Для цих значень та $\text{pCl} = -\lg 0,20 = 0,699$, при константах для комплексів Cd^{2+} та Cl^- : $\lg \beta_1 = 1,98$, $\lg \beta_2 = 2,6$, $\lg \beta_3 = 2,4$, $\lg \beta_4 = 1,7$ $[I=0]$, $\lg r(\text{Cd}^{2+} | \text{Cl}^-) = -\lg(1 + \beta_1 10^{\text{pCl}} + \beta_2 10^{2\text{pCl}} + \beta_3 10^{3\text{pCl}} + \beta_4 10^{4\text{pCl}}) = -1,015$.

В умовній константі можна врахувати не тільки відомий pCl , а й pH . Не будемо цього робити: у настільки кислому середовищі з класу $\{\text{S}^{2-} | \text{H}^+\}$ переважає H_2S , й простіше скористатися реакцією із переважаючим H_2S ,



В умовній концентраційній константі вводимо $\lg \gamma$, переходячи від активності H^+ та Cd^{2+} до концентрацій, $\lg K^c (|Cl) = -6,21 - (-1,015) - 2 \lg \gamma \approx -4,85$.

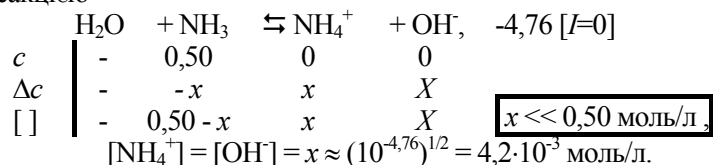
Тоді



Крок 3 непотрібний. Витрати Cl^- на комплекси Cd^{2+} , концентраціями яких нехтуємо, сумірні з витратою H^+ . Інакше ми були б змушені уточнювати послідовними наближеннями $[Cl^-]$ умовні константи та розчинність.

Приклад 7.10. Розчин $MgNH_4PO_4(s)$ при $c(NH_3) = 0,50$ моль/л (відокремлюючи $Mg(II)$, амоніаком промивають тверду фазу).

Розв'язок. Роль NH_3 подвійна: створити лужне середовище і, як продукт реакції розчинення твердої фази (дивись приклад 5.18), знизити її розчинність. Макрокомпонент NH_3 визначає рН за реакцією



Оцінімо іонну силу, коефіцієнти активності та концентраційну константу розглянутої реакції:

$$I \approx \{[NH_4^+] + [OH^-]\} / 2 = 4,2 \cdot 10^{-3}, \quad \lg \gamma = -0,030,$$

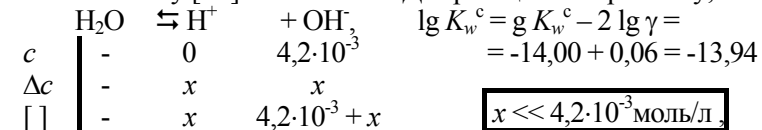
$$\lg K^c = \lg K - 2 \lg \gamma = -4,76 + 0,06 = -4,70.$$

Перерахунок із цією величиною дає концентрації

$$[NH_4^+] = [OH^-] = x \approx (10^{-4,70})^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

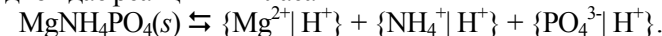
що неістотно змінює іонну силу та коефіцієнт активності.

Величину $[H^+]$ визначмо із ЗДМ реакції автопротолізу,



$$[H^+] = x \approx 10^{-13,94} / 4,5 \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л, рН} = 11,59.$$

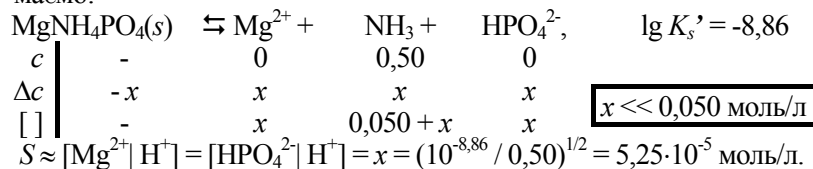
Рівноважні концентрації, крім $[NH_3]$ та $[NH_4^+]$ від макрокомпонента, порівняно малі й мало впливають на рН. Отже, як у прикладі 7.9, доцільно вживати умовний добуток розчинності, що відповідає реакції між класами



Реакції цих представників класів із H^+ , як і підхід до оцінки умовного добутку розчинності, ми вже розглядали у прикладі 7.5. Перерахунок із концентраційними константами (зокрема, із $\lg K^c = -9,30$ для перетворення $MgNH_4PO_4(s)$ у зазначених вище представників класів) та із рН = 11,59 дає

$$\lg K_s' (Mg^{2+}, NH_3, HPO_4^{2-}|H^+) = -8,86.$$

Застосовуючи цю константу в розрахунок за схемою Комаря, маємо:



У воді (приклад 5.18) розчинність більша у $(7,3 \cdot 10^{-4} / 5,25 \cdot 10^{-5}) = 13,9$ разів. Отже, промиваючи розчином NH_3 , істотно зменшуємо втрати осаду.

7.4. Графіки залежностей часток та їх логарифмів

Графіки часток. У середині області переважання частинки ML_i маємо $[ML_i] \approx [ML_i] L$, $r(ML_i L) \approx 1$, й графік $r(ML_i L)$ є близьким до горизонтальної асимптоти. Зовні області $[ML_i] \ll [ML_i] L$, $r(ML_i L) \approx 0$. В околі границі області переважання помітна різниця $r(ML_i L)$ від 1 та 0.

Якщо вихід тільки двох сортів частинок є істотним, то графіки є однотипними, їх можна будувати за шаблоном, не повторюючи розрахунків, і графіки є симетричними відносно точки $r(ML_i L) = 0,5$.

Приклад 7.11. Залежність часток $r(As^-|H^+)$ та $r(HAs|H^+)$ від рН.

Розв'язок. Позначмо $h = [H^+]$, $K = K_H^c$. Тоді

$$r(As^-|H^+) = 1 / (1 + Kh) = 1 / \{1 + 10^{(\lg K - \text{pH})}\},$$

$$r(HAs|H^+) = Kh / (1 + Kh) = 10^{(\lg K - \text{pH})} / \{1 + 10^{(\lg K - \text{pH})}\}.$$

Асимптоти графіків, $r(H_iAs|H^+) \approx 1$ (для переважаної частинки) й $r(H_iAs|H^+) \approx 0$ (для непереважаної). Графіки будуюмо за

обчисленими значеннями функцій в околі їх точки перетину, $pH = \lg K_H$ (рис. 7.1).

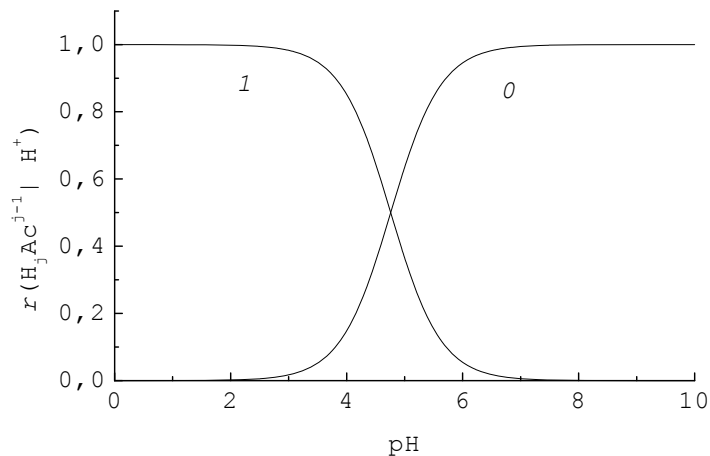


Рис. 7.1. Залежність часток $r(H_jAc^{j-1} | H^+)$ у класі $\{Ac | H^+\}$ від pH. Індекси біля кривих відповідають j .

Приклад 7.12. Залежність часток у класі $\{C_2O_4^{2-} | H^+\}$ від pH. Розв'язок. Функції (із $\lg \beta_{H1} = 4,27$ та $\lg \beta_{H2} = 5,52$),

$$r(C_2O_4^{2-} | H^+) = 1 / (1 + \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2), r(HC_2O_4^- | H^+) = \beta_{H1} h / (1 + \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2), r(H_2C_2O_4 | H^+) = \beta_{H2} h^2 / (1 + \beta_{H1} h + \beta_{H2} h^2).$$

Їх графіки нагадують рис. 7.1 зі зміною положення кривих відносно шкали абсцис. На рис. 7.2b подано графіки сум часток,

$$\sum_{k=0}^i r(ML_k | L) = \sum_{k=0}^i \beta_k [L]^k / \sum_{k=0}^i \beta_k [L]^k,$$

де часткам $r(ML_k | L)$ відповідають відрізки, на які лінії графіка поділяють вертикальну пряму. При $pH = \beta_{H2} / 2 = 2,76$ обчислюємо:

$$r(C_2O_4^{2-} | H^+) = r(H_2C_2O_4 | H^+) = 0,029, r(HC_2O_4^- | H^+) = 0,972.$$

Враховуючи у знаменниках лише найбільші доданки, ми б одержали 0,030 та 0,970, що у масштабі графіків не відрізняються від точних значень, і можна перенести криві з рис. 7.1 на 7.2a, змінивши абсциси. На рис. 7.2b наведено графіки сум часток.

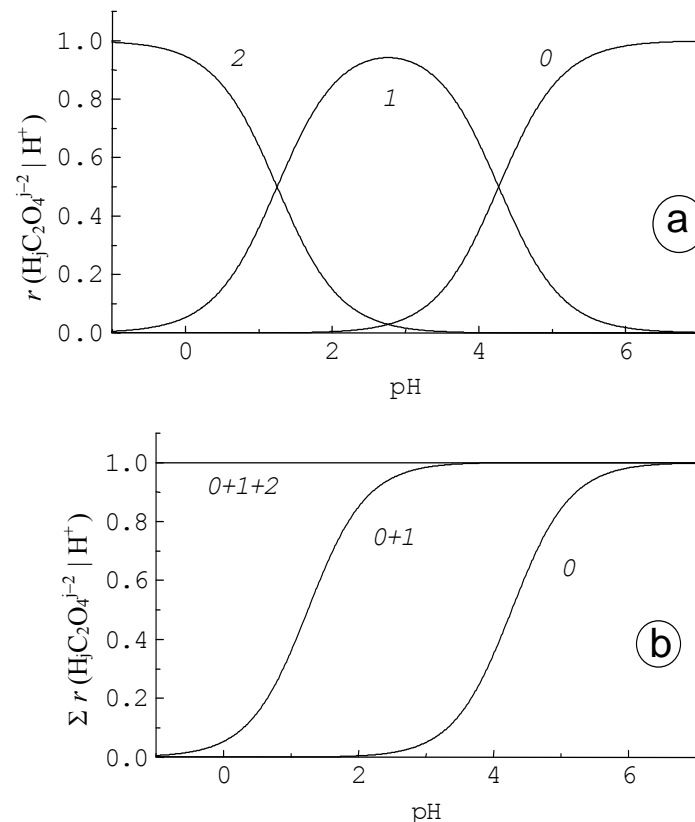


Рис. 7.2. Залежність від pH у класі $\{C_2O_4^{2-} | H^+\}$: (a) часток $r(H_jC_2O_4^{j-2} | H^+)$, індекси j біля кривих, (b) сум часток $\Sigma r(H_jC_2O_4^{j-2} | H^+)$; індекси, біля кривих, сполучені знаком +, відповідають тим j , що увійшли в суми.

Таблиця 7.2

Залежність часток $r_n = r(Ag(NH_3)_n^+)$, $n = 0, 1, 2$, від pNH_3 . $l = [NH_3], \lg K_1 = 3,31, \lg K_2 = 3,91, (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$

pNH_3	$\beta_1 l$	$\beta_2 l^2$	$1 + \beta_1 l + \beta_2 l^2$	r_0	r_1	r_2
2,5	6,46	166	173	0,006	0,037	0,957
3,0	2,04	16,6	19,6	0,051	0,104	0,845
3,31	1,00	3,98	5,98	0,167	0,167	0,67
3,61	0,50	1,00	2,50	0,40	0,20	0,40
3,91	0,25	0,25	1,50	0,67	0,167	0,167
4,5	0,065	0,017	1,08	0,925	0,060	0,015

Приклад 7.13. Залежність часток представників класу $\{Ag^+ NH_3\}$ від pNH_3 .

Розв'язок. Біля границі областей переважання Ag^+ та $Ag(NH_3)_2^+$ вихід усіх форм є сумірним. Розрахунок часток у околі ТС (при $\lg \beta_1 = 3,31$, $\lg \beta_2 = 7,22$) подано у табл. 7.2.

За його результатами побудовано рис. 7.3.

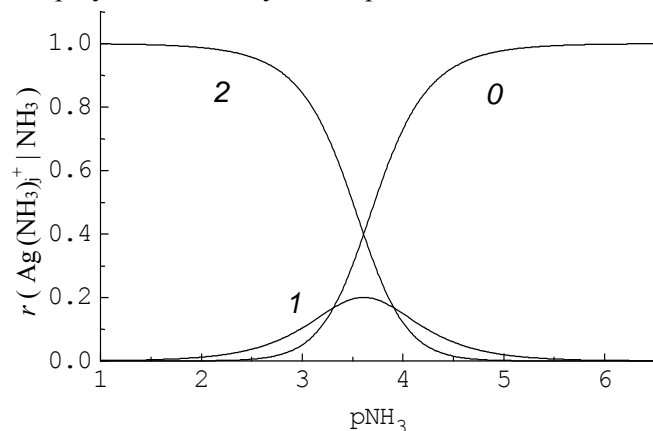


Рис.7.3. Залежність від pNH_3 часток $r(Ag(NH_3)_j^+ | NH_3)$ представників класу $\{Ag^+ NH_3\}$. Індокси біля кривих відповідають j .

Графіки логарифмів часток. На графіках $r(ML_i | L)$ не видно відносних змін часток в областях, де ці частки є близькими до 0. Цього недоліку позбавлені графіки логарифмів часток, $\lg r(ML_i | L) = \lg [ML_i] - \lg [M] L$, що відрізняються від графіків КЛД зміщенням за віссю ординат на $-\lg [M] L$, ТС тут лягають на вісь абсцис (рис. 7.4 та 7.5).

Алгоритм побудови графіків логарифмів часток відрізняється від алгоритму для КЛД ординатами ТС:

1. Обчислити значення головної змінної, pL , на границях областей переважання комплексів.

2. Почати наблизений графік $\lg r(ML_k | L)$ із горизонтального відрізка на осі абсцис (pL), кінці якого на границях області переважання ML_i . Якщо ML_i ніде не переважає, то графік почати із точки на границі областей переважання комплексів, найближчих за складом до ML_k .

3. Продовжити графік неперервною ламаною у область переважання інших комплексів, ML_i . Тангенс кута нахилу відрізка ламаної дорівнює $(i - k)$, різниці індексів при L для частинки ML_i ,

що переважає у відповідній області, та ML_k . Кінець відрізка – на границях областей переважання.

4. Якщо потрібно уточнити графіки, то замінити злами плавними спряженнями, що відхиляються від злomu за ординатою на $\Delta = -\lg j$, де j – число сортів частинок, концентрації яких майже однакові у відповідній ТС.

Приклад 7.14. Залежність логарифма частки іона етилендіамінтетраацетату, Y^{4-} , від pH .

Розв'язок. Для кислотно-основних перетворень іона Y^{4-} : $\lg K_{H1} = 10,17$, $\lg K_{H2} = 6,11$, $\lg K_{H3} = 2,68$, $\lg K_{H4} = 2,0$, $\lg K_{H5} = 1,5$.

Як і КЛД, наблизений графік $\lg r(Y^{4-} | H^+)$ є ламаною (рис. 7.5). Його починаємо з правої гілки (максимуму), що збігається із віссю абсцис. Лівіше за ТС, при $pH < \lg K_{H1}$, переходимо в похилу із тангенсом кута нахилу 1, тут переважає HY^{3-} . Лівіше за наступну ТС, при $pH < \lg K_{H2}$, тангенс дорівнює 2, і т. д. Точки злomu (табл. 7.3, останній стовпчик – ординати кінця інтервалів) з'єднуємо відрізками прямих.

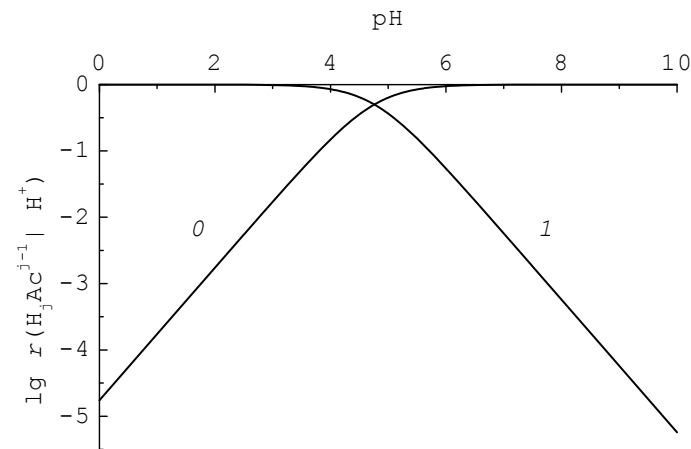


Рис. 7.4. Залежність логарифмів часток $\lg r(Ac^- | H^+)$ та $\lg r(H_j Ac^{j-1} | H^+)$ у класі $\{Ac^- | H^+\}$ від pH . Цифри біля кривих – індекси j у формулі $H_j Ac^{j-1}$.

7.5. Графіки логарифмів умовних констант

Вплив частки одного реагенту. Якщо лише частка $r(A_j | L)$ одного з учасників реакції, A_j , відрізняється від 1, то графік логарифма умовної константи зміщено на $\lg K$ за ординатою на

$|\alpha_j| \lg r(A_j) L$, де α_j – відповідний стехіометричний коефіцієнт при продукті розчинення, A_j . Почнімо з прикладів «показників» добутку розчинності, $pK_s = -\lg K_s$.

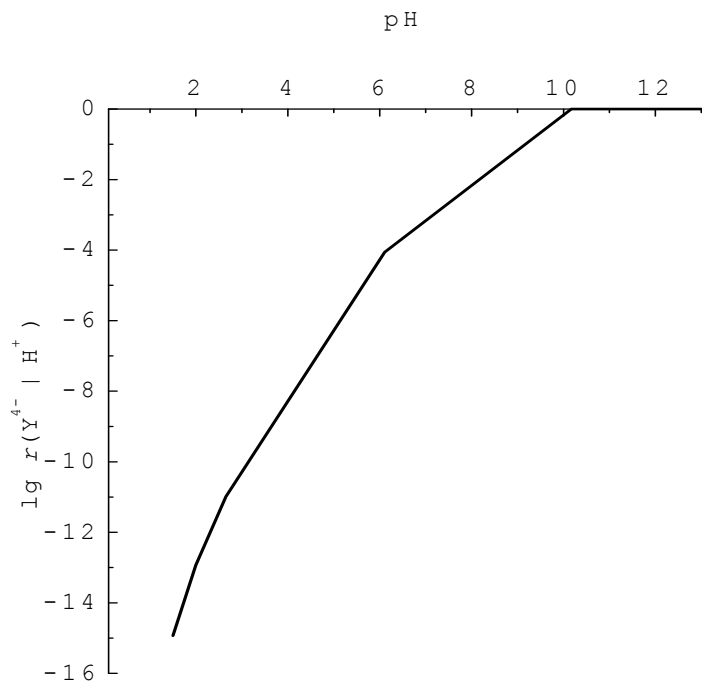


Рис. 7.5. Залежність від рН частки іона етилендіамінтетраацетату, Y^{4-} . Спряження не проведені.

Таблиця 7.3

Параметри графіка залежності $\lg r(Y^{4-})$ від рН (приклад 7.14)

рН		Тангенс кута нахилу	Ордината кінця інтервалу
від	до		
...	1,5	5	-14,93
1,5	2,0	4	-12,93
2,0	2,65	3	-10,99
2,65	6,11	2	-4,06
6,11	10,17	1	0
10,17	...	0	0

Приклад 7.15. Залежності показників умовних добутків розчинності $AgCl(s)$ та $Ag_2CrO_4(s)$ від pNH_3 .

Розв'язок. У реакціях $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, $\lg K_s = -9,74$, $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$, $\lg K_s = -11,56$, лише один продукт – іон Ag^+ – реагує з NH_3 , отже

$$pK_s'(Ag^+, Cl^- | NH_3) = pK_s(Ag^+, Cl^-) + \lg r(Ag^+ | NH_3),$$

$$pK_s'(2 Ag^+, CrO_4^{2-} | NH_3) = pK_s(2 Ag^+, CrO_4^{2-}) + 2 \lg r(Ag^+ | NH_3).$$

Залежність $r(Ag^+ | NH_3)$ від pNH_3 розглянуто у прикладі 7.10. Графік $pK_s(Ag^+, Cl^-)$, рис. 7.6, починаємо з горизонтальної асимптоти, де $r(Ag^+ | NH_3) \approx 1$, а ордината дорівнює $pK_s(Ag^+, Cl^-)$. Лівіше за ТС, при $pNH_3 < (\lg \beta_2) / 2 = 3,61$, як і на КЛД, наближений графік переходить у промінь із тангенсом кута нахилу (-2). Гілки графіка з'єднуємо спряженням, на $\lg 3 \approx 0,5$ нижчим за точку перетину лінійних відрізків прямих, бо у ТС є близькими рівноважні концентрації трьох представників класу $\{Ag^+ | NH_3\}$.

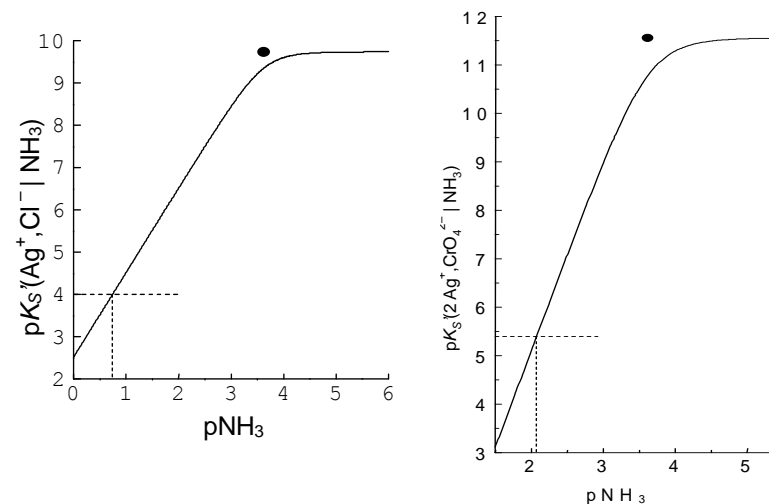


Рис. 7.6. Залежність показників умовних добутків розчинності $AgCl(s)$ – графік ліворуч, та $Ag_2CrO_4(s)$ – графік праворуч – від pNH_3 . Жирні точки – перетин асимптот графіка (приклад 7.15). Пунктири – графічний розв'язок прикладу 9.13 (глава 9).

Коефіцієнт при Ag^+ у реакції, що відповідає графіковій $\text{p}K_s'(2 \text{Ag}^+, \text{CrO}_4^{2-})$, дорівнює 2, і лівіше за ТС наближений графік переходить у промінь із подвоєним тангенсом кута нахилу, (-4). Спряження гілок відхиляється від точки перетину промінів на величину $2 \lg 3 \approx 1,0$.

Приклад 7.16. Залежність показника умовного добутку розчинності $\text{KН}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(s)$ від рН.

Розв'язок. У реакції

$\text{KН}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(s) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{H}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^-$, $\lg K_s = -2,9$,
тільки іон $\text{H}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^-$, або HL^- – реагує з H^+ (для L^{2-} : маємо $\lg K_{\text{H1}} = 4,4$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,0$), отже
 $\text{p}K_s'(\text{K}^+, \text{HL}^- | \text{H}^+) = \text{p}K_s(\text{K}^+, \text{HL}^-) + \lg r(\text{HL}^- | \text{H}^+)$.

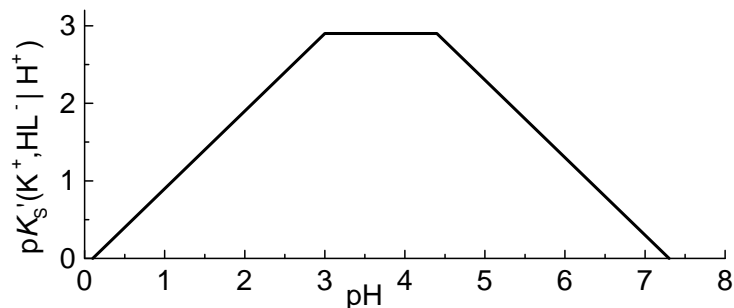
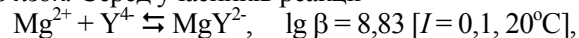


Рис. 7.7. Залежність показника умовного добутку розчинності гідротартрату калію, $\text{KHL}(s)$, від рН.

Графік $\text{p}K_s'(\text{K}^+, \text{HL}^- | \text{H}^+)$, рис. 7.7, починаємо із горизонтальної ділянки з ординатою $\text{p}K_s(\text{K}^+, \text{HL}^-)$, де переважає HL^- , при $3,0 < \text{pH} < 4,8$. По обидва боки від неї склад частинки, що переважає, змінюється на 1 координований іон H^+ , й горизонтальна ділянка при $\text{pH} = 3,0$ та при $\text{pH} = 4,4$ переходить у похилі із тангенсами ± 1 . Спряження (на рис. 7.7 не проведені) – нижче за точки перетину лінійних гілок графіка на $\lg 2 \approx 0,3$.

Приклад 7.17. Залежність логарифма умовної константи стійкості комплексу Mg^{2+} із аніоном етилендіамінтетраоцтової кислоти, Y^{4-} , від рН.

Розв'язок. Серед учасників реакції

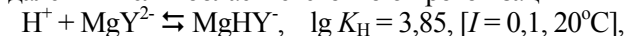


лише Y^{4-} в середній області рН помітно піддається кислотно-основним перетворенням, де наближено

$$\lg \beta'(| \text{H}^+) = \lg \beta + \lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+).$$

Графік рис. 7.8 відрізняється від наведеного на рис. 7.5 графіка $\lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+)$ зміщенням за ординатою на $\lg \beta$.

У далекій кислій області є істотною протонізація



а у далекій лужній – утворення гідроксокомплексів Mg^{2+} ($\lg K = 2,55$) $[I = 0]$. Там графік $\lg \beta'(| \text{H}^+)$ потребує уточнення. На рис. 7.8 ці уточнення й спряження не враховано.

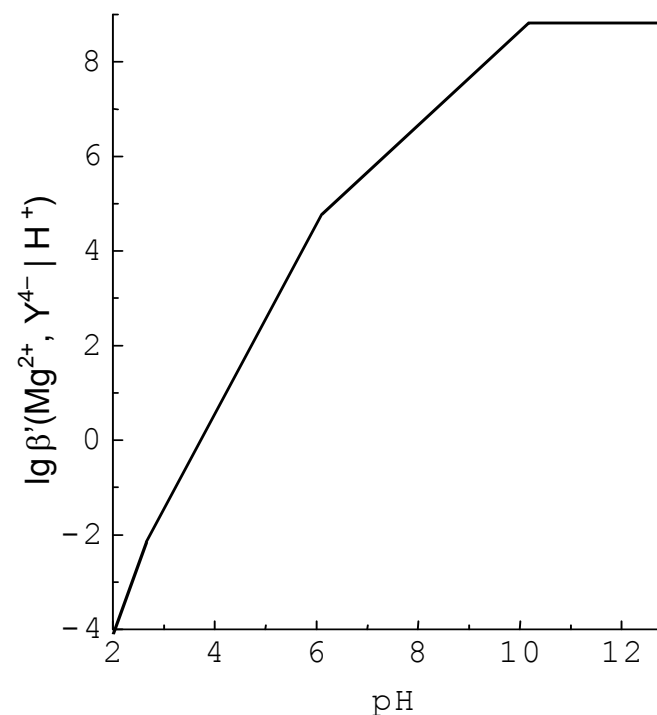


Рис. 7.8. Залежність логарифма умовної константи стійкості комплексу $\text{Mg}(\text{II})$ з EDTA від рН.

Загальний випадок. Для реакції (2.1) залежність логарифма умовної константи, $\lg K'(| \text{L})$, від рL визначають залежності логарифмів часток й внесок (α_L рL):

$$\text{p}K_s'(| \text{L}) = \text{p}K_s + \sum \alpha_j \lg r(\text{A}_j | \text{L}) - \alpha_L \text{pL}.$$

Вплив різних доданків на тангенси кутів нахилу сумуємо. Це врахуємо в алгоритмі побудови графіка залежності:

1. Обчислити значення головної змінної на границях областей переважання в класах для учасників реакції.

2. Знайти $\text{tg } \psi_j = \text{tg } \psi(A_j)$ – тангенси кутів нахилу наближених графіків $\lg r(A_j | L)$, що дорівнюють різницям стехіометричних індексів при L для частинки, що переважає у відповідній області, та A_j . Для $A_j = L$ тангенс прийняти рівним (-1).

3. Для відрізків осі pL між сусідніми границями областей переважання (з кроку 1) обчислити тангенс кута нахилу наближеного графіка

$$\text{tg } \psi = - \sum \alpha_j \text{tg } \psi_j.$$

4. Вибрати значення абсциси pL й обчислити відповідне значення наближеної ординати $\lg K'$. Відкласти цю точку на наближеному графіку. Щоб зручніше оцінювати координати цієї точки, доцільно:

(а) Якщо є стаціонарна область у наближених значеннях $\lg K'$, із $\text{tg } \psi = 0$, то вибрати pL у цій області. Інакше вибрати pL у межах будь-якої спільної області переважання реагентів.

(б) Щоб спростити розрахунок ординати $\lg K'$, використати реакцію між переважаючими учасниками, обчислити її $\lg K$, склавши лінійну комбінацію реакцій, і оцінити $\lg K'$ за цією $\lg K$, вважаючи, що для переважаючих реагентів $\lg r(A_j | L) = 0$. Нагадуємо, що, як показано у розділі 7.2, $\lg K'$ не залежить від вибору представників класів.

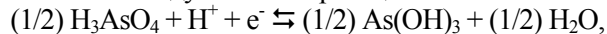
5. Починаючи з відкладеної точки, провести неперервну ламану з тангенсами кутів нахилу, обчислених на кроці 3, та зі зломами на границях областей переважання.

6. Замінити зломи плавними спряженнями, що відхиляються на $(-\alpha_i \Delta)$ від точки злому, де Δ – відхил, визначений у п. 5 алгоритму побудови КЛД (розділ 3.6).

У багатьох застосуваннях графіків уточнювати ламані плавними спряженнями (крок 6) не потрібно.

Приклад 7.18. Залежність реального потенціалу системи As(III) – As(V) від pH.

Розв'язок. Розглядувана напівреакція —



$$\lg K' (|\text{H}^+) = E^{\text{реал}} / \theta =$$

$$= \lg K - (1/2) \lg r(\text{As}(\text{OH})_3 | \text{H}^+) + (1/2) \lg r(\text{H}_3\text{AsO}_4 | \text{H}^+) - \text{pH},$$

де $\lg K = (1/2) \lg K_{53} = 9,45$ (дивись приклад 7.3).

На осі ординат рис. 7.9 – дві шкали, $\lg K'$ та $\phi' = E^{\text{реал}}$. На кроці 1 визначаємо границі областей переважання у класах для учасників напівреакції. Це логарифми ступінчатих констант продуктів AsO_4^{3-} , $\lg K_{\text{H1}} = 11,5$, $\lg K_{\text{H2}} = 6,9$, $\lg K_{\text{H3}} = 2,2$ (приклад 7.4), та $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\lg K_{\text{H}} = 9,2$.

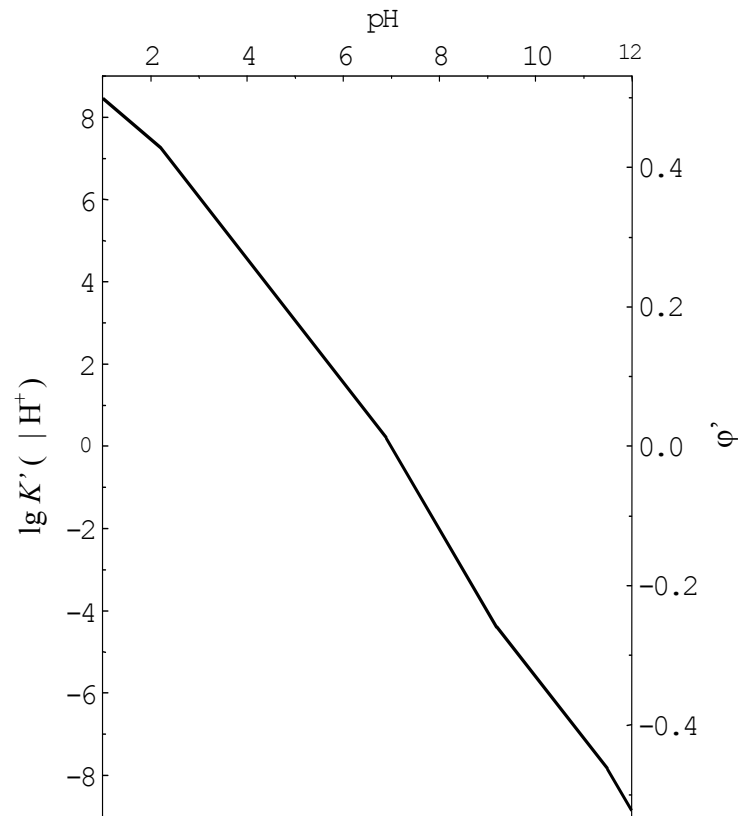


Рис. 7.9. Залежність від pH логарифма умовної константи напівреакції $(1/2) \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons (1/2) \text{As}(\text{OH})_3 + (1/2) \text{H}_2\text{O}$.

Тангенси кутів нахилу наближених графіків (крок 2) дорівнюють різницям стехіометричних індексів при H^+ у хімічних формулах частинок, що переважають у відповідних областях, тобто 0 для H_3AsO_4 , (-1) для H_2AsO_4^- , (-2) для HASO_4^{2-} , (-3) для

AsO_4^{3-} . Тангенс дорівнює 0 для $\text{As}(\text{OH})_3$ та 1 для $\text{As}(\text{OH})_4^-$ – коефіцієнтам при H^+ у реакції $\text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$.

На кроці 3 обчислюємо $\text{tg } \psi$. Кроки 1-3 зведено у табл. 7.4. Координати точки (крок 4) обчислюємо для абсциси $\text{pH} = 0$, де переважають реагенти, що беруть участь у вихідній напівреакції, й $\lg K'$ практично дорівнює логарифмові константи напівреакції, $\lg K \approx 9,45$. На кроці 5 продовжуємо графік (нахили з табл. 7.4). Спряження лінійних гілок (крок 6) не наведено. Враховуючи стехіометричні коефіцієнти, вони мали б відхилитися від зломів на $0,3 / 2 = 0,15$. Для реакції із участю $2e^-$ константа дорівнює $(K')^2$.

Таблиця 7.4

Параметри графіка залежності від pH для $\lg K'(|\text{H}^+|)$ для напівреакції відновлення $\text{As}(\text{V})$ до $\text{As}(\text{III})$

pH		(1/2) tg $\psi(\text{As}(\text{V}))$	(1/2) tg $\psi(\text{As}(\text{III}))$	-tg $\psi(\text{H}^+)$	tg ψ	Ордината кінця інтервалу
Від	До					
...	...	0	0	-1	-1	9,45 (pH = 0)
...	...	0	0	-1	-1	8,45 (pH = 1)
...	2,2	0	0	-1	-1	7,25
2,2	6,9	-0,5	0	-1	-1,5	0,20
6,9	9,2	-1	0	-1	-2	-4,40
9,2	11,5	-1	0,5	-1	-1,5	-7,85
11,5	...	-1,5	0,5	-1	-2	-8,85 (pH=12)

Стаціонарна область на наближеному графіку, де $\text{tg } \psi = 0$ й логарифм умовної константи є логарифмом «звичайної» константи для реакції між переважаючими частинками. На кроці 4 будуюмо не точку, а горизонтальний відрізок.

Якщо знаки $\text{tg } \psi$ праворуч та ліворуч від області є різними, то стаціонарним точкам відповідає екстремум.

Приклад 7.19. Залежність «показника» умовного добутку розчинності $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ від pH .

Розв'язок. У прикладі 7.5 обчислено умовний добуток розчинності при $\text{pH} = 11,6$. Обговорювана реакція –



Крок 1. pH границь областей переважання представників класів наведені у прикладі 7.5.

Крок 2. Тангенси кутів нахилу наближених графіків логарифмів часток – це різниці стехіометричних індексів при H^+ у формулах Mg^{2+} , NH_4^+ та PO_4^{3-} та частинок, що переважають у відповідних областях pH (табл. 7.5).

Крок 3. Тангенси кутів нахилу наближеного графіка дорівнюють

$$\text{tg } \psi = \text{tg } \psi(\text{Mg}^{2+}) + \text{tg } \psi(\text{NH}_4^+) + \text{tg } \psi(\text{PO}_4^{3-}).$$

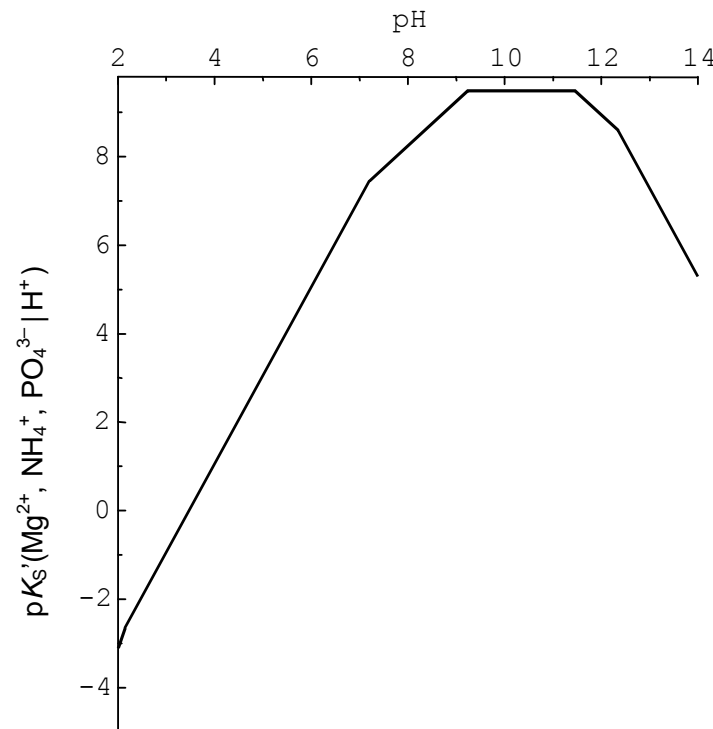
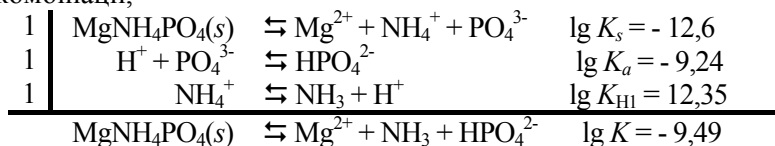


Рис. 7.10. Залежність «показника» умовного добутку розчинності $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ від pH .

Крок 4. Горизонтальний відрізок – стаціонарна область, $9,24 < \text{pH} < 11,45$, ордината – логарифм константи лінійної комбінації,



Крок 5. Будуємо похилі по обидва боки від горизонтального відрізка, точки злому та $\text{tg } \psi$ наведено у табл. 7.5. Спряження (крок 6, на рис. 7.11 не проведені) лежали би нижче за зломи на $\lg 2 \approx 0,3$.

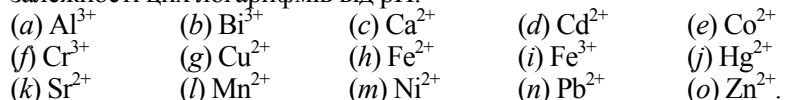
Таблиця 7.5

Параметри графіка залежності
 $\lg K_s'(\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{PO}_4^{3-})$ від pH

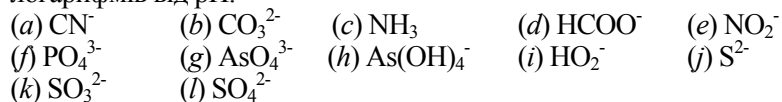
pH		$\text{tg } \psi(\text{Mg}^{2+})$	$\text{tg } \psi(\text{NH}_4^+)$	$\text{tg } \psi(\text{PO}_4^{3-})$	$\text{tg } \psi$	Ордината кінця інтервалу
Від	До					
...	...				3	-3,10 (pH = 2)
...	2,15	0	0	3	3	-2,65
2,15	7,20	0	0	2	2	-7,45
7,20	9,24	0	0	1	1	9,49
9,24	11,45	0	-1	1	0	9,49
11,5	11,35	0	-1	0	-1	8,59
11,35	...	-1	-1	0	-2	5,29 (pH = 14)

7.6. Вправи

Вправа 7.1. Які значення логарифмів часток поданих нижче іонів металів при pH = 5, pH = 7 та pH = 9? Побудуйте графіки залежності цих логарифмів від pH.

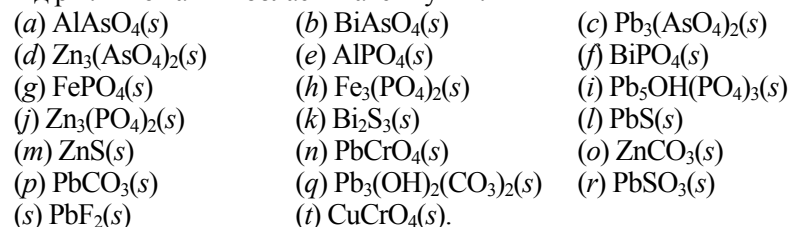


Вправа 7.2. Які значення логарифмів часток основ Бренстеда при pH = 5, pH = 7 та pH = 9? Побудуйте графіки залежності цих логарифмів від pH.

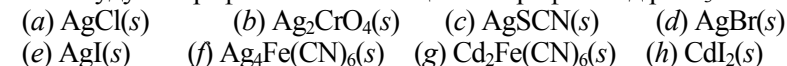


Вправа 7.3. Для комплексів іонів металів із вправи 7.1 та іона етилендіамінтетраацетату обчисліть логарифми умовних констант стійкості при pH = 5, pH = 7 та pH = 9. Побудуйте графіки їх залежності від pH.

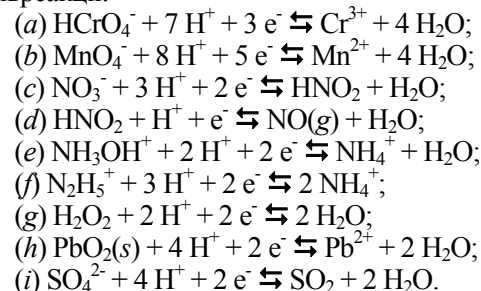
Вправа 7.4. Які значення показників умовних добутків розчинності поданих нижче малорозчинних солей при pH = 5, pH = 7 та pH = 9? Побудуйте графіки залежності цих логарифмів від pH. Чи є на них області максимумів?



Вправа 7.5. Які значення показників умовних добутків розчинності поданих нижче малорозчинних солей при $\text{pNH}_3 = 0; 1; 2$? Побудуйте графіки залежності цих логарифмів від pNH_3 :



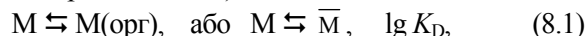
Вправа 7.6. Які значення реальних потенціалів для поданих нижче напівреакцій при pH = 1, pH = 3 та pH = 5? Побудуйте графіки залежності цих величин від pH для $0 < \text{pH} < 6$. Розгляньте напівреакції:



8. ДЕКІЛЬКА ФАЗ ЗМІННОГО СКЛАДУ

8.1. Розподіл речовини між фазами

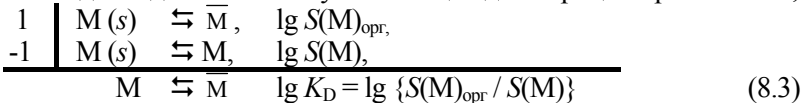
Одна реакція розподілу. На відміну від розглянутих у попередніх главах гетерогенних рівноваг за участю твердої фази, що утворена індивідуальною речовиною, для екстракції та іонного обміну є характерним змінний склад обох фаз. Розглянемо розподіл речовини між двома розчинниками, що не змішуються (водою й органічним розчинником):



де M – частинка у водяному розчині, $M(\text{орг})$ або \bar{M} – вона ж у органічному розчиннику. Не кожний визнає цю реакцію за «справжню» хімічну: у ній не змінюється склад частинки M . У ЗДМ для реакції (8.1) підставмо концентрації у різних фазах, із об'ємами: V у воді, \bar{V} в органічному розчиннику,

$$[\bar{M}] / [M] = K_D. \quad (8.2)$$

Розподіл подамо як лінійну комбінацію двох процесів розчинення,



Отже, K_D дорівнює відношенню розчинності речовини $M(s)$ у органічному розчиннику, $S(M)_{\text{орг}}$, й у воді, $S(M)$. Різноманітність величин розчинності спричиняє різноманітність величин $\lg K_D$. Щоб повніше вилучити реагент M , вибираємо такий розчинник, у якому розчинність $S(M)_{\text{орг}}$ є більшою. Співвідношення (8.3) є приблизним, бо розчинність у чистому розчиннику й у розчиннику, що насичений іншим розчинником, є різними. Так, якщо органічна речовина – CCl_4 , то розчинниками є вода, насичена CCl_4 , та насичений водою, «мокрый» CCl_4 . До того ж у ЗДМ входять не концентрації, а активності.

Віднесімо загальну концентрацію до об'єму у воді. Тоді баланс –

$$t(M) = \{n(\bar{M}) + n(M)\} / V = (\bar{V} / V) [\bar{M}] + [M] = w [\bar{M}] + [M] = [\bar{M}^\#] + [M] = K_D w [M] + [M] \quad (8.4)$$

де при концентраціях у органічному розчиннику є додатковий множник

$$w = (\bar{V} / V), \quad (8.5)$$

$$[\bar{M}^\#] = w [\bar{M}]. \quad (8.6)$$

На основі КЛД із головною змінною $p_w = -\lg w$ й функціями $\lg [M]$ та $\lg \{w [\bar{M}]\} = \lg [\bar{M}^\#]$ обговоримо ступінь відокремлення – частку M від загальної кількості речовини,

$$R = n(\bar{M}) / \{n(\bar{M}) + n(M)\} = w \cdot [\bar{M}] / t(M). \quad (8.7)$$

Приклад 8.1. Вплив відношення об'ємів фаз на повноту відокремлення I_2 із водяного розчину екстракцією у трихлорметан (хлороформ, CHCl_3),



Розв'язок. Ступінь відокремлення дорівнює

$$R = w [\bar{I}_2] / t(I_2) = w [\bar{I}_2] / \{w [\bar{I}_2] + [I_2]\} = w K_D [I_2] / \{w K_D [I_2] + [I_2]\} = w K_D / (w K_D + 1),$$

незалежно від $t(I_2)$. Нехай $t(I_2) = 0,0010$ моль/л (менша, ніж $S(I_2) = 0,0013$ моль/л, розчинність у воді). На рис. 8.1 головна змінна $p_w = -\lg w$.

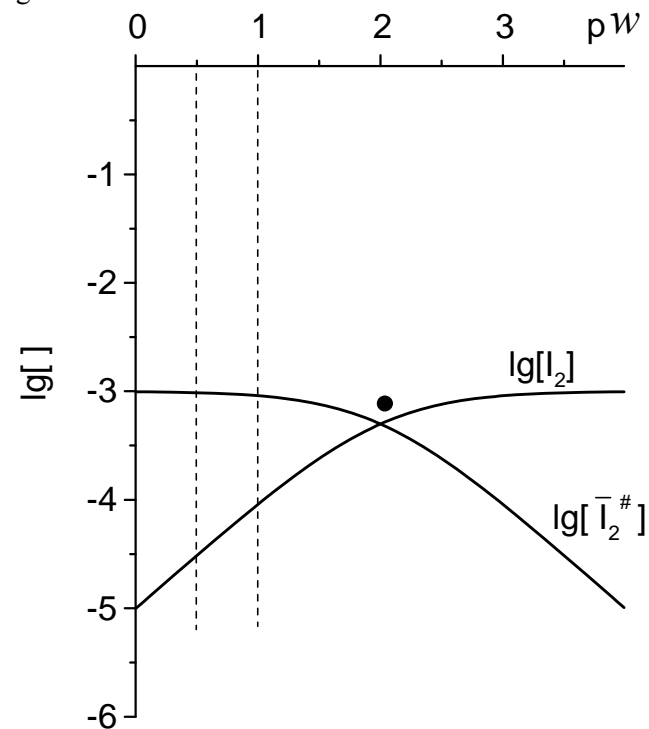


Рис. 8.1. Залежність екстракції I_2 від відношення об'ємів фаз, CHCl_3 та води. Змінна на КЛД $p_w = -\lg (\bar{V} / V)$.

Координати ТС ($\lg K_D = 1,98$; $\lg t(I_2) = -3,0$). Ліворуч - хороша екстракція, де (за кількістю речовини) переважає \bar{I}_2 . Праворуч від ТС узято замало розчинника. Або ми були занадто ощадливі щодо його витрат, або намагались сконцентрувати I_2 у меншій об'єм.

Повторні екстракції повніше звільняють фазу від компонента М. Ліва пунктирна лінія на рис. 8.1 відповідає малій концентрації іоду у воді, 3% від вихідної ($\lg [I_2] = -4,5$, $[I_2] = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Розглянемо 2 варіанти екстракції іоду в прикладі 8.1. Перший при $w = 0,3$, $rw = 0,5$. У другому варіанті поділімо порцію розчинника на 3 рівні частини. Екстрагуємо, щоразу відокремлюємо екстракт. Тоді $w = 0,1$, $rw = 1,0$. Після 1-ї екстракції (права пунктирна лінія на КЛД) $\lg [I_2]_1 = -4,0$, $[I_2]_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (індекс після дужок – номер екстракції), що в 10 разів менше за вихідну концентрацію (лишається 10% іоду). Загальна концентрація для 2-ї екстракції $[I_2]_1 = t(I_2)_2$. Її графік на рис. 8.1 пройшов би нижче на 1, ніж для 1-ї екстракції. Горизонтальна гілка $\lg [I_2]_2 \approx \lg t(I_2)_2$ пройшла б через точку перетину графіка $\lg [I_2]$ із пунктирною ординатою, та $\lg [I_2]_2 = -5,0$, $[I_2]_2 = t(I_2)_3 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Після 3-ї екстракції $\lg [I_2]_3 = -6,0$, $[I_2]_3 = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, тобто лишається у 30 разів менше іоду, ніж у 1-му варіанті. Для n -ї екстракції

$$[M]_{n-1} = t(M)_n = [M]_n (1 + K_D w), \\ [M]_n = [M]_{n-1} / (1 + K_D w) = [M]_0 / (1 + K_D w)^n. \quad (8.8)$$

Повторна обробка розчинником моделює «протитечію». у розглянутому прикладі $K_D w \approx 9,5$, $[I_2]_n = 0,095^n \cdot [I_2]_0$. Це – швидко спадна геометрична прогресія. Якщо б ми були занадто ощадливі в загальному об'ємі розчинника й знаходилися праворуч від ТС, то годі сподіватись на помітний ефект від повторних екстракцій, які би практично не змінювали $t(M)$, як і екстракція однією порцією розчинника! Бо якщо знаменник геометричної прогресії є близьким до 1 (наприклад, 0,99), то члени прогресії занадто повільно зменшуються.

Промивання осадів. Щоб аналіт (компонент, що аналізують – визначають або виявляють) відокремити від сторонніх компонентів, його часто включають у склад осаду. Осад відмивають від “маточного” розчину, із якого його одержали.

Найпростіша модель очищення осаду – це розведення домішки промивною рідиною – чистим розчинником або

допоміжним розчином, вільним від шкідливих домішок. “Маточний” розчин об'ємом V , із концентрацією $c_0(M)$ домішки М, змочує осад. Його розводимо, додаючи об'єм \bar{V} розчину, яким промиваємо, й ретельно перемішуючи. Кількість речовини домішки зберігається, і її концентрація в суміші –

$$c_1(M) = c_0(M) V / (V + \bar{V}) = c_0(M) / (1 + w),$$

де $w = \bar{V} / V$, як за формулою (8.5). Надлишок розчину відокремлюємо, залишаючи об'єм V . Концентрація домішки $c_n(M)$, що утворюється після n -го повторення цих операцій, зменшується в геометричній прогресії,

$$c_n(M) = c_0(M) / (1 + w)^n.$$

Ця формула Бунзена є формулою (8.6), у якій $K_D = 1$, бо тут розчинник, який додають, такий самий, як і в “маточному” розчині!

Висновок: як і для екстракції, краще повторити операцію промивання декілька разів із невеликими об'ємами V , ніж 1 раз об'єднаним об'ємом промивної рідини. Орієнтовно величину w прирівнюємо до відношення висот шарів промивної рідини й мокрого осаду у пробірці (у якісному аналізі) або у склянці (декантація у гравіметрії).

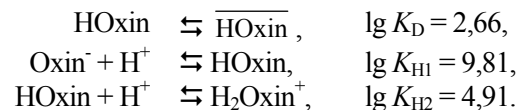
Хімічні процеси у фазах. Тут у рівняння балансу входить відношення, w . Реагент М, що міститься у обох розчинниках, об'єднуємо у клас $\{M, \bar{M}\} = \{M | w\}$, із $w = \text{const}$, а роль реакції (7.1b) відіграє (8.1). Ступінь відокремлення (8.7) є часткою \bar{M} у класі. Ефективність відокремлення у неводяній розчинник описують *коефіцієнтом розподілу*

$$D = c(\bar{M}) / c(M), \quad (8.9)$$

де $c(\bar{M})$ та $c(M)$ – концентрації компонента М у відповідних фазах. Якщо, як у прикладі 8.1, М бере участь лише у розподілі, то $c(\bar{M}) = [\bar{M}]$, $c(M) = [M]$, й справедливим є співвідношення $D = K_D$. На відміну від ступеня відокремлення (8.7), *коефіцієнт розподілу враховує тільки концентрації, а не об'єми фаз.*

Приклад 8.2. КЛД (головна змінна рН) для 8-гідроксисіноліну, $C_9H_6N(OH)$, у двофазній системі вода-хлороформ, початкова концентрація у хлороформі $c(\text{НОхін}) = 1,0$ моль/л, відношення об'ємів фаз $w = 0,10$.

Розв'язок. Основний гетероциклічний нітороген й кислотна група ОН обумовлюють амфотерність 8-оксисіноліну,



Неполярні фрагменти його молекули спричиняють досить велику константу розподілу. Із класом $\{\text{HOxin}, \overline{\text{HOxin}}\} = \{\text{HOxin} | w\}$ пов'яжемо умовні константи. Частка $\overline{\text{HOxin}}$ у водяному розчині –

$$\begin{aligned} r(\text{HOxin} | w) &= [\overline{\text{HOxin}}] / \{[\text{HOxin}] + w [\overline{\text{HOxin}}]\} = 1 / (1 + K_D w) = \\ &= 1 / (1 + 10^{2,66} \cdot 0,10) = 10^{-1,66} = 2,2 \cdot 10^{-2}, \quad \lg r(\text{HOxin} | w) = -1,66, \end{aligned}$$

а логарифми умовних констант стійкості –

$$\begin{aligned} \lg K'_{\text{H1}}(|w) &= \lg K_{\text{H1}} - \lg r(\text{HOxin} | w) = 9,81 + 1,66 = 11,47, \\ \lg K'_{\text{H2}}(|w) &= \lg K_{\text{H2}} + \lg r(\text{HOxin} | w) = 4,91 - 1,66 = 3,25. \end{aligned}$$

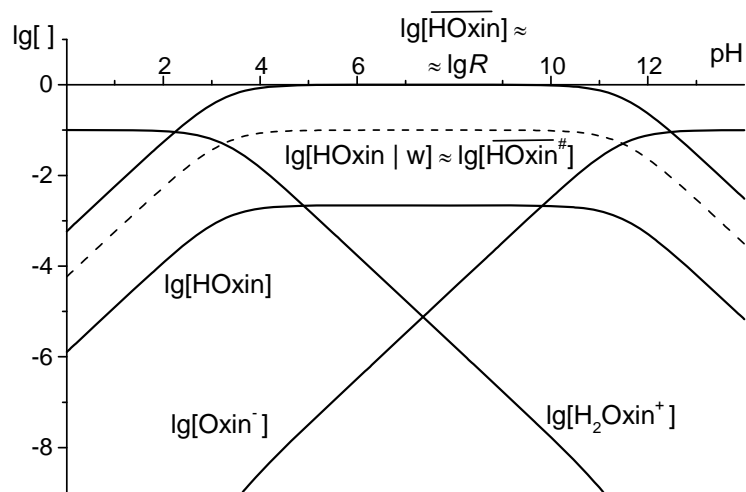


Рис. 8.2. Залежність від рН екстракції HOxin у системі вода-хлороформ, $c(\overline{\text{HOxin}}) = 1,0$ моль/л, відношення об'ємів фаз $w = 0,10$.

Ці величини є абсцисами ТС, із ординатою $\lg t(\text{HOxin}) = \lg \{c(\overline{\text{HOxin}}) \cdot w\} = -1,00$. Між обома ТС – горизонтальний відрізок графіка $\lg [\text{HOxin} | w]$. Ліворуч та праворуч графік продовжуємо променями із тангенсами кутів нахилу ± 1 . Паралельними є графіки $\lg [\text{HOxin} | w]$ та

$$\lg [\overline{\text{HOxin}}] = \lg [\text{HOxin} | w] + \lg r(\text{HOxin} | w) = \lg [\text{HOxin} | w] - 1,66,$$

другий іде нижче на $-1,66$. Графіки $\lg \{w \cdot [\overline{\text{HOxin}}]\}$ та $\lg [\text{HOxin} | w]$ практично збігаються, тобто

$$\begin{aligned} \lg \{w \cdot [\overline{\text{HOxin}}]\} &= \lg [\text{HOxin} | w] + \lg r(\overline{\text{HOxin}} | w) \approx \lg [\text{HOxin} | w], \\ \text{бо } r(\overline{\text{HOxin}} | w) &\approx 1, \quad \lg r(\overline{\text{HOxin}} | w) \approx 0. \text{ Маємо } w = 0,10, \text{ отже,} \\ \lg [\overline{\text{HOxin}}] &= \lg \{w \cdot [\overline{\text{HOxin}}]\}. \end{aligned}$$

Графіки $\lg [\text{H}_2\text{Oxin}^+]$ та $\lg [\text{Oxin}^-]$ проводимо через ТС, як для учасників рівноваги в однофазній системі.

Графік логарифма ступеня відокремлення,

$$\lg R = \lg \{w \cdot [\overline{\text{HOxin}}]\} - \lg t(\text{HOxin}),$$

паралельний графікові $\lg \{w \cdot [\overline{\text{HOxin}}]\}$ й зміщений відносно нього на $-\lg t(\text{HOxin}) = 1$, можна будувати за алгоритмом КЛД, відклавши ТС безпосередньо на осі абсцис (із ординатою, що дорівнює 0). Збігання із графіком для $\lg [\overline{\text{HOxin}}]$ – наслідок того, що $c(\overline{\text{HOxin}}) = 1,0$ моль/л.

Приклад 8.3. Коефіцієнт розподілу 8-гідроксидіноліну між водою й хлороформом: залежність від рН, значення при рН = 5 та екстремальне значення.

Розв'язок. Реакції розглянуто у прикладі 8.2. Уводячи клас $\{\text{HOxin}, \text{H}_2\text{Oxin}^+, \text{Oxin}^-\} = \{\text{HOxin} | \text{H}^+\}$ та умовну константу розподілу, проблему спрощуємо до такої, як у прикладі 8.1. Коефіцієнт розподілу дорівнює

$$\begin{aligned} D &= K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+), \quad \lg D = \lg K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) = \\ &= \lg K_D + \lg r(\text{HOxin} | \text{H}^+), \\ r(\text{HOxin} | \text{H}^+) &= [\overline{\text{HOxin}}] / \{[\text{H}_2\text{Oxin}^+] + [\text{HOxin}] + [\text{Oxin}^-]\} = \\ &= 1 / \{K_{\text{H2}} h + 1 + (K_{\text{H1}})^{-1} h^{-1}\}, \quad h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}. \end{aligned}$$

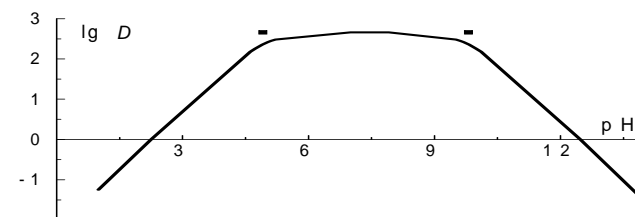


Рис. 8.3. Залежність $\lg D$ для екстракції 8-гідроксидіноліну хлороформом від рН.

Графік залежності логарифма коефіцієнта від рН будемо, як і у розділі 7.5. Ламану (рис. 8.3) починаємо із горизонтального відрізка для $4,91 < \text{pH} < 8,91$, із ординатою $\lg D = \lg K_D = 2,66$. Графік продовжуємо в обидва боки променями із тангенсами кутів нахилу ± 1 . Максимум коефіцієнта розподілу відповідає середині горизонтального відрізка, при

$$\text{pH} = (\lg K_{H1} + \lg K_{H2}) / 2 = 7,36$$

де внесок від доданків $[\text{H}_2\text{Oxin}^+]$ та $[\text{Oxin}^-]$ у знаменник формули (8.9) є найменшим.

Підставляючи значення констант рівноваги та рН, обчислюємо коефіцієнт розподілу при рН = 5,

$$r(\text{HOxin} | \text{H}^+) = 1 / \{10^{(4,91-5,0)} + 1 + 10^{(-9,81+5,0)}\} \approx 0,552,$$

$$\lg r(\text{HOxin} | \text{H}^+) = -0,258,$$

$$\lg D = \lg K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) = 2,66 - 0,26 = 2,40,$$

$$K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) = D \approx 250.$$

Приклад 8.4. Число послідовних екстракцій, що змінює концентрацію 8-гідроксисіноліну у водяній фазі при рН = 5 від $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л до концентрації, меншої за 1,45 мкг/л. Об'єм водяної фази 1 л, а порції органічного розчинника (хлороформ) – 20 мл.

Розв'язок. Почнімо з допоміжних розрахунків. Щоб порівнювати концентрації розчиненої речовини, переведемо залишкову масову концентрацію у молярну,

$$c_{\min} = (1,45 \text{ мкг/л}) \cdot (10^{-6} \text{ г/мкг}) / (145 \text{ г/моль}) = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Відношення об'ємів порцій фаз дорівнює

$$w = 20 \text{ мл} / (1 \text{ л} \cdot 1000 \text{ мл/л}) = 0,020.$$

Використовуємо умовну константу, розраховану для рН = 5 у прикладі 8.3, $K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) = 250$. Згідно (8.8), концентрація після n -ї екстракції дорівнює

$$[\text{HOxin} | \text{H}^+]_n = [\text{HOxin} | \text{H}^+]_0 / (1 + K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) w)^n.$$

За умовою, $[\text{HOxin} | \text{H}^+]_n \leq c_{\min}$. Підставляючи числа, маємо

$$\lg [\text{HOxin} | \text{H}^+]_n = \lg [\text{HOxin} | \text{H}^+]_0 - n \lg (1 + K'_D(\text{HOxin} | \text{H}^+) w) \leq \lg (c_{\min}),$$

$$\lg (1 \cdot 10^{-3}) - n \lg (1 + 250 \cdot 0,020) \leq \lg (1 \cdot 10^{-8}),$$

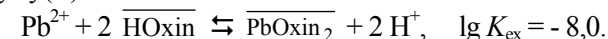
$$n \geq [\lg (1 \cdot 10^{-3}) - \lg (1 \cdot 10^{-8})] / \lg (1 + 250 \cdot 0,020) = [(-3) - (-8)] / \lg (1 + 5) = 5 / 0,778 = 6,4.$$

Оскільки число послідовних екстракцій має бути цілим, воно щонайменше дорівнює $n = 7$.

Приклад 8.5. Залежність логарифма умовної константи екстракції оксисінолілату плюмбуму від рН (розчинник - CHCl_3).

Розв'язок. Іон 8-оксисіноліну утворює комплекси із багатьма іонами металів. Їх використовують для відокремлення відповідних

компонентів або у тверді фази, або в екстракти. Для екстракції плюмбуму(II) маємо



Для залежності логарифма умовної константи,

$$\lg K'_{\text{ex}}(|\text{H}^+) = \lg K_{\text{ex}} + \lg r(\text{Pb}^{2+} | \text{H}^+) + 2 \lg r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+) + 2 \text{pH},$$

графік будемо за алгоритмом із розділу 7.5. Оскільки $\{\overline{\text{PbOxin}_2} | \text{H}^+\} = \{\overline{\text{PbOxin}_2}\}$, член $-\lg r(\overline{\text{PbOxin}_2} | \text{H}^+) = 0$ й тому опущений у формулі.

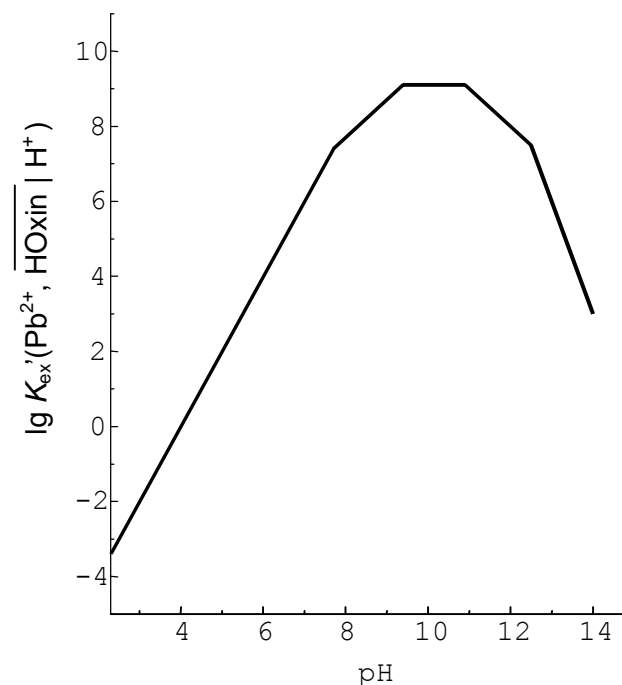


Рис. 8.4. Залежність логарифма умовної константи екстракції оксисінолілату свинцю від рН (двофазна система $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$).

Крок 1 – границі областей переважання представників класів. Логарифми констант ЗДМ для реакцій, що відповідають гідрсокомплексам, дорівнюють: $\lg *K_1 = -7,7$, $\lg *K_2 = -9,4$, $\lg *K_3 = -10,9$. Ці величини із зворотним знаком є рН границь

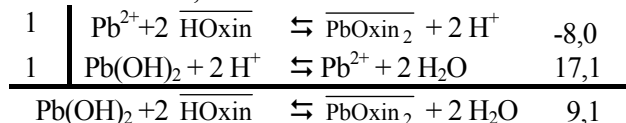
областей переважання. Константи для класу $\{\overline{\text{HOxIn}} \mid \text{H}^+\}$ наведено у прикладі 8.3. Розгляньмо перетворення



При $i = 0$ це розподіл HOxIn , $\lg K_0 = -2,66$. Із лінійних комбінацій обчислюємо $\lg K_{-1} = -12,47$, $\lg K_1 = 2,25$.

Концентрацію класу відносимо до об'єму водяного розчину. Оскільки K_0 є малою, нехтуємо $[\text{HOxIn}]$ у воді порівняно із $[\overline{\text{HOxIn}}]$. На границях областей переважання рН дорівнюють $(-\lg K_{-1})$ та $\lg K_1$.

Кроки 2-4 аналогічні розглянутим у розділі 7.5. Числові дані наведено в табл. 8.1. Ордината горизонтального відрізка дорівнює логарифмові константи реакції між переважаючими представниками класів,



Крок 5. Праворуч та ліворуч від горизонтального відрізка ламаної проведемо відрізки, нахили й границі яких наведені у табл. 8.1. Не проведені на рис. 8.4 спряження (крок 6) лежали б на $\lg 2 \approx 0,3$ нижче за злами наближеного графіка. Спряження при рН = 2,3 та рН = 12,5, відповідні $\lg r(\overline{\text{HOxIn}} \mid \text{H}^+)$, лежать на $2 \lg 2 \approx 0,6$ нижче за точки злomu, бо у реакції при $\overline{\text{HOxIn}}$ коефіцієнт (-2).

Таблиця 8.1

Тангенси кутів нахилу асимптот для логарифма умовної константи екстракції оксинату плумбуму від рН, приклад 8.4

р		$\text{tg}\psi(\text{Pb}^{2+})$	$2 \text{tg}\psi(\overline{\text{HOxIn}})$	$-2 \text{tg}\psi(\text{H}^+)$	$\text{tg}\psi$	Ордината кінця інтервалу
Від	До					
...	2,3	0	2	2	4	-3,4
2,3	7,7	0	0	2	2	7,4
7,7	9,4	-1	0	2	1	9,1
9,4	10,9	-2	0	2	0	9,1
10,9	12,5	-3	0	2	-1	7,5
12,5	...	-3	-2	2	-3	3,0 (рН=14)

Приклад 8.6. Екстракція Br_2 із водяного розчину $c(\text{KBr}) = 0,010$ моль/л у фазу тетрахлориду карбону, CCl_4 , при $t(\text{Br}_2) = 0,10$ моль/л, $V = 1,00$ л, $\bar{V} = 100$ мл.

Розв'язок. Реакції у системі –



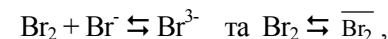
У класі $\{\text{Br}_2 \mid w\}$, при $w = (0,100 \text{ л}) / (1,00 \text{ л}) = 0,10$,

$$r(\text{Br}_2 \mid w) = 1 / (1 + K_D w) = 1 / (1 + 101,25 \cdot 0,10) = 1 / 2,778,$$

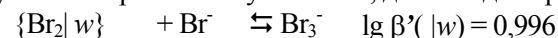
$$\lg r(\text{Br}_2 \mid w) = -0,444,$$

$$\lg \beta'(\mid w) = \lg \beta + \lg r(\text{Br}_2 \mid w) = 1,44 - 0,444 = 0,996.$$

Переважаючий компонент – це $\{\text{Br}_2 \mid w\}$, бо $[\text{Br}_2 \mid w]$ перевищує $[\text{Br}_2]$ чи $[\overline{\text{Br}}_2^{\#}]$. Замість розв'язку для реакцій



що потребував би ітеративного уточнення, досить однієї реакції,



$$c \quad \left| \begin{array}{ccc} 0,10 & 0,010 & 0 \\ 0,10-x & 0,010-x & x \end{array} \right.$$

Із повного квадратного рівняння одержимо:

$$x = [\text{Br}_3^-] = 4,85 \cdot 10^{-3} \approx 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad [\text{Br}^-] \approx 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[\text{Br}_2 \mid w] = 0,09515 \text{ моль/л}, \quad [\text{Br}_2] = [\text{Br}_2 \mid w] r(\text{Br}_2) \approx 0,034 \text{ моль/л},$$

а далі, на кроці 3 алгоритму,

$$[\overline{\text{Br}}_2^{\#}] = [\text{Br}_2 \mid w] r(\overline{\text{Br}}_2^{\#}) = 0,0609 \approx 0,061 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Br}_2] = [\overline{\text{Br}}_2^{\#}] / w \approx 0,61 \text{ моль/л}.$$

8.2. Іонний обмін

Основні поняття. Іоніт – це електроліт із високомолекулярним іоном, неорганічним (у цеолітах) або органічним (у смолах). У катіонообмінних іонітах (катіонітах) високомолекулярний аніон, а у аніонообмінних (аніонітах) – катіон. Замість молярної концентрації $c(\bar{M})$ речовини M у фазі сорбенту вживають молярність $m(\bar{M})$ – відношення кількості речовини $n(\bar{M})$ до маси сорбенту m (надкреслення – для фази сорбенту):

$$m(\bar{M}) = n(\bar{M}) / m. \quad (8.10)$$

Частка M у фазі сорбенту аналогічна величині (8.7),

$$R = n(\bar{M}) / \{n(\bar{M}) + n(M)\} = w m(\bar{M}) / \{w m(\bar{M}) + c(M)\} = c^{\#}(\bar{M}) / \{c^{\#}(\bar{M}) + c(M)\}, \quad (8.11)$$

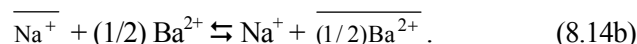
де, аналогічно величині (8.5),

$$w = m / V - \quad (8.12)$$

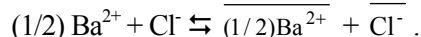
відношення маси сорбенту, m , до об'єму розчину, до якого віднесімо також і концентрацію

$$c^{\#}(\bar{M}) = n(\bar{M}) / V = w m(\bar{M}). \quad (8.13)$$

Електронейтральність фаз. Заряди іонів у макроскопічних зразках практично повністю нейтралізують один одного. Реакції із участю речовин у різних фазах не змінюють електронейтральності фаз. При утворенні твердої фази із незарядженої речовини ця вимога виконувалась автоматично. Неполарні або малополарні розчинники екстрагують незаряджені молекули або іонні пари. Для іонного обміну *збереження заряду фаз у хімічних реакціях* забезпечує обмін еквівалента на еквівалент, наприклад



Тут еквівалент – однозарядна, $1/|z|$ частка іона, де z – заряд іона у атомних одиницях. У реакціях кожна із фаз втрачає еквівалент деякого іона (у лівій частині реакції) та набуває еквівалент іншого іона того ж знака заряду (у правій частині реакції), й загальний заряд фази не змінюється. У реакції (8.14b) бере участь половина двозарядного іона Ba^{2+} . Неприпустимим є перенос окремого іона, такий як $Na^+ \leftrightarrow \bar{Na}^+$. Але можливі Донанівські рівноваги – перенос пари еквівалентів протилежного заряду, наприклад,



Умова збереження заряду фаз у реакціях впливає на рівняння (4.2), виявляючись в умовах повноти та незалежності компонентів.

Для реакцій (8.14) ЗДМ – це

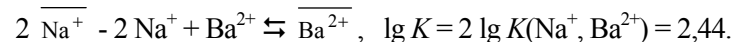
$$\{[H^+] m(\bar{Na}^+)\} / \{m(H^+) [Na^+]\} = K(H^+, Na^+),$$

$$\{[Na^+] m((1/2)\bar{Ba}^{2+ (1/2)})\} / \{m(Na^+) [(1/2) Ba^{2+}]^{1/2}\} = K(Na^+, Ba^{2+}).$$

Приклад 8.7. Обмінна сорбція іона Ba^{2+} на катіоніті КУ-2 у Na^+ -формі, із ємністю $Q = 4,5$ моль/кг, при $c(Ba^{2+}) = 0,010$ моль/л й відношенні маси іоніту до об'єму розчину $w = 0,010$ кг/л (10 г/л).

Розв'язок. Полімер, $(-C(C_6H_4SO_3)H-CH_2)_n$, – це сульфосола, сульфований співполімер $C_6H_4(CH=CH_2)_2$, стиролу, та

$C_6H_4(CH=CH_2)_2$, n -дивінілбензолу (масова частка 8%), що зшиває лінійні ланцюги поперечними зв'язками. Для реакції (8.14b) $\lg K(Na^+, Ba^{2+}) = 1,22$. Виберімо компоненти $\{Na^+, \bar{Na}^+, Ba^{2+}\}$. Реакція у канонічній формі –



У логарифма константи з'явився множник 2, оскільки тут реакція відрізняється від такої еквівалентів подвоєними стехіометричними коефіцієнтами. Можливі й реакції із участю мікрокомпонента H^+ .

Позначмо $p = [Na^+]$, $q = [\bar{Na}^{\#}]$, $r = [Ba^{2+}]$, тоді рівняння балансу

$$t(Na^+) = 0 = [Na^+] - 2 w m(\bar{Ba}^{2+}) = p - 2 w K p^2 q^2 r,$$

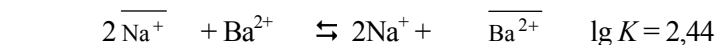
$$t(\bar{Na}^+) = w Q = w m(\bar{Na}^+) + 2 w m(\bar{Ba}^{2+}) = q + 2 K p^2 q^2 r,$$

$$t(Ba^{2+}) = c(BaCl_2) = [Ba^{2+}] + w m(\bar{Ba}^{2+}) = p + K p^2 q^2 r.$$

Для однієї реакції рівноважний склад розраховуємо за її балансом. Вид рівнянь балансу і схема Комаря збережуться, якщо використовувати концентрації $c^{\#}(\bar{M})$ та $[\bar{M}^{\#}]$ й замінити константи на умовні, у які включено w у відповідному степені. Початкова концентрація –

$$c^{\#}(\bar{Na}^+) = Q w = (4,5 \text{ моль/кг}) \cdot (0,010 \text{ кг/л}) = 0,045 \text{ моль/л}.$$

Константа рівноваги обміну є великою, й, мабуть, доцільно перейти до граничного складу,



c	0,045	0,010	0	0
Δc	-0,010	-0,010	2·0,010	0,010
c_{lim}	0,025	0	0,020	0,010

$x_{lim} = \min \{(0,045 / 2), 0,010\} = 0,010 = \text{моль/л}$. Для зворотної реакції є можливим наближений розрахунок:

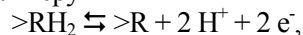
	$2 Na^+ +$	\bar{Ba}^{2+}	\rightleftharpoons	$2 \bar{Na}^+$	$+ Ba^{2+}, -2,44$
c_{lim}	0,020	0,010		0,025	0
Δc	-2x	-x		2x	x
$[]^{\#}$	0,020 - 2x	0,010 - x		0,025 + 2x	x
	0,0154	0,0077		0,0296	0,023

$x \ll 0,010 \text{ моль/л}$
 $x \approx 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

Коефіцієнти активності не берімо до уваги: це не єдина поправка, бо ми не знаємо впливу ступеня заміщення на константу (аналога

коефіцієнта активності адсорбованих іонів). Розраховуючи молярності в смолі, ділимо на w величини $[Ba^{2+}] = 0,010$ моль/л та $[Na^+] = 0,025$ моль/л.

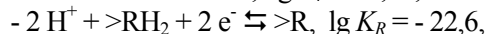
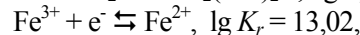
Приклад 8.8. Баланс для розчину $FeCl_3$, HCl та електронообмінної смоли (редокситу) на основі гідроксину, реакція із ланкою полімеру



де $>R$ – це $-CH(C_6H_3(=O)_2)-CH_2-$.

Розв'язок. Спрощуючи позначення, не ставимо рисунок над формулами ланок полімеру, хоч вони й належать до неводної фази. Стежачи за зарядом, віднесімо електрон e^- до водяного розчину. Вільних електронів немає, й переходи e^- взаємно компенсуються.

Для компонентів $\{H^+, Fe^{3+}, Cl^-, >RH_2, e^-\}$ реакції у канонічній формі –



де не наведено комплексів Fe^{2+} , нестійких порівняно із комплексами Fe^{3+} , й константа для ланки смоли прирівняна до константи мономера. Уводячи

$$h = [H^+], m = [Fe^{3+}], a = [Cl^-], r = m(>RH_2), e = a_e,$$

маємо рівняння

$$t(H^+) = c(HCl) = h - K_w h^{-1} - \beta_1 m h^{-1} - 2 \beta_{22} m h^{-2} - 2 K_R h^{-2} e^{-2} r,$$

$$t(Fe^{3+}) = c(FeCl_3) = m + \beta_1 m a + \beta_2 m a^2 + \beta_1 m h^{-1} + 2 \beta_{22} m h^{-2} +$$

$$+ K_r m e, t(Cl^-) = 3 c(FeCl_3) + c(HCl) = a + \beta_1 m a + 2 \beta_2 m a^2,$$

$$t(>RH_2) = w Q / 2 = w r + w K_R h^{-2} e^{-2} r, t(e^-) = 0 = K_r m e - 2 K_R h^{-2} e^{-2} r.$$

8.3. Вправи

Вправа 8.1. Який коефіцієнт розподілу реагенту між водою й органічним розчинником при заданому рН (табл. 8.2, варіант позначено у першому стовпчику)?

Вправа 8.2. Які області рН переважання форм органічного реагенту у двофазних системах із табл. 8.2 (об'єми фаз вважати рівними)?

Таблиця 8.2

	Реагент	Розчинник	pH водної фази	lg K_D	p <i>K_{ai}</i>
a	Ацетилацетон	CHCl ₃	5,0; 8,0; 12,0	0,52	8,96
b	Бензоілфеніл-гідроксиламін	CHCl ₃	7,0; 10,0; 13,0	2,33	8,14
c	8-гідроксхінолін	CCl ₄	1,0; 4,91; 13,72	2,3	9,81; 4,91
d	Диетилдитіокарбаїмова кислота	CCl ₄	2,0; 6,0; 10,0	2,38	3,35
e	- " -	CHCl ₃	2,0; 6,0; 10,0	3,37	3,35
f	Диметилглюксим	Бутанол	5,0; 12,0; 13,0	1,08	11,1
g	Дифенілтіокарбазон	CCl ₄	5,0; 8,0; 11,0	5,9	4,41
h	Купферон	CHCl ₃	1,0; 7,0; 10,0	2,18	4,16
i	1-нітросо-2-нафтол	CCl ₄	5,0; 10,5; 13,0	2,97	7,64
j	1-(2-піридилазо)-2-нафтол	CHCl ₃	2,0; 7,0; 13,0	5,4	3,0; 11,2
k	Резорцин	Бутилацетат	7,0; 11,0; 13,0	0,79	11,06; 9,3
l	Саліцилова кислота	Метилізобутил кетон	1,0; 5,5; 10,0	2,51	2,97; 13,74
m	Фенол	Бутилацетат	7,0; 11,0; 13,0	1,69	10,0

Вправа 8.3. Який ступінь екстракції реагентів, що наведені у табл. 8.2, із 100 мл водної фази у 20 мл органічного розчинника при переважанні у воді нейтральної форми?

Вправа 8.4. Диметилглюксим екстраговано із 200 мл водного розчину, $c(H_2Dm) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН = 5,0, у 25 мл бутанолу-1 (lg $K_D = 1,08$). Якою стала його концентрація?

Вправа 8.5. Після екстракції саліцилової кислоти, H_2Sal , із водного середовища із різним рН у метилізобутилкетон визначили, що її концентрація у воді: $c(H_2Sal) = 3,85 \cdot 10^{-5}$ моль/л (при рН = 1) та $c(H_2Sal) = 6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л (при рН = 5). Початкова концентрація у воді $c(H_2Sal) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Які константи розподілу та іонізації саліцилової кислоти, якщо об'єм органічної фази у 2 рази менший за об'єм водного розчину?

Вправа 8.6. При яких рН коефіцієнт розподілу 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу між водою та хлороформом менший за 1000 (lg $K_D = 5,4$)?

Вправа 8.7. Який рН максимального відокремлення фенолу (C_6H_5OH) та n -нітрофенолу ($n C_6H_4(OH)(NO_2)$) у системі вода-бутилацетат. [$\lg K_D(C_6H_5OH) = 1,69$; $pK_a(C_6H_5OH) = 10,0$, $\lg K_D(n C_6H_4(OH)(NO_2)) = 2,32$; $pK_a(n C_6H_4(OH)(NO_2)) = 7,15$, $w = 10$]?

Вправа 8.8. Який рН максимального відокремлення m -нітрофенолу ($m C_6H_4(OH)(NO_2)$) й α -динітрофенолу ($C_6H_3(OH)(NO_2)_2$, α) у системі вода-бутилацетат ($K_D(C_6H_4(OH)(NO_2), m) = 265$; $pK_a(C_6H_4(OH)(NO_2), m) = 8,35$, $K_D(C_6H_3(OH)(NO_2)_2, \alpha) = 240$; $pK_a(C_6H_3(OH)(NO_2)_2, \alpha) = 4,08$; $w = 25$?

Вправа 8.9. Який рН найбільшого відокремлення динітрофенолів та тринітрофенолу у системі вода-бутилацетат? Якщо співвідношення об'ємів водяної та органічної фаз $w = 10$, то який ступінь екстракції три- та динітрофенолів при цьому рН? Константи розподілу та кислотної іонізації:

Речовина	K_D	pK_a
Тринітрофенол, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	126	0,8
α -динітрофенол, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$	240	4,08
β -динітрофенол, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$	165	4,15
γ -динітрофенол, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$	434	5,15

Вправа 8.10. При яких рН удвофазній системі вода-хлороформ коефіцієнти розподілу перевищують 1, $D > 1$, (а) для купферона та (б) для бензоїлфенілгідроксиламіна? Довідкові дані дивись у таблиці 8.2.

Вправа 8.11. Розчин ди-2-етилгексилфосфатної кислоти (ди-2ЕНPh) в октані, об'ємом 20 мл та з концентрацією $c(\text{ди-2ЕНPh}) = 0,001$ моль/л, привели до рівноваги із 100 мл водяного розчину із рН = 2,0. Яка концентрація ди-2ЕНPh утворилась у воді? ($pK_a = 1,1$, $\lg K_D = 3,42$; в органічній фазі константа димеризації реактиву $K_{dim} = 4,47$).

Вправа 8.12. Побудуйте графік залежності логарифма умовної константи екстракції від рН у двофазній системі $CHCl_3 - H_2O$ оксихінолінатів таких катіонів:
(a) H^+ (b) Al^{3+} (c) Ba^{2+} (d) Bi^{3+} (e) Ca^{2+} (f) Cd^{2+}

(g) Cu^{2+} (h) Fe^{3+} (i) Mg^{2+} (j) Mn^{2+} (k) Ni^{2+} (l) Pb^{2+}
(m) Ag^+ (n) Zn^{2+} , екстракція $Zn(Oxin)_2 \cdot Hoxin$
(o) Zn^{2+} , екстракція $Zn(Oxin)_2 \cdot (HOxin)_2$.

Вправа 8.13. 1 л розчину фенолу, C_6H_5OH , й трьох ізомерних (o -, m - та n) крезолів, $C_6H_4(CH_3)OH$, у воді (при рН = 5,0) із $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л послідовно екстрагували трьома порціями по 20 мл бутилацетату. Яка концентрація та частка від початкової кількості лишилась у воді, якщо $K_D(\text{фенол}) = 48,5$, $pK_a(\text{фенол}) = 10,0$; $K_D(o\text{-крезол}) = 175$, $pK_a(o\text{-крезол}) = 10,2$; $K_D(m\text{-крезол}) = 158$, $pK_a(m\text{-крезол}) = 10,01$; $K_D(n\text{-крезол}) = 206$, $pK_a(n\text{-крезол}) = 10,17$?

Вправа 8.14. Екстракт у тетрахлориді карбону (вуглецю), $\bar{V} = 50$ мл, трьох ізомерних нітрофенолів (речовин із вправи 8.9) промили двома порціями по 25 мл водяного буферного розчину із рН = 3. Яка частина нітрофенолів залишиться в екстракті? $K_D(o\text{-нітрофенол}, CCl_4) = 0,82$, $K_D(m\text{-нітрофенол}, CCl_4) = 0,23$, $K_D(n\text{-нітрофенол}, CCl_4) = 0,12$.

Вправа 8.15. Скільки послідовних екстракцій (у системі вода-бутилацетат) при співвідношенні об'ємів фаз $w = 50$ потрібно, щоб концентрація γ -динітрофенолу у воді зменшилася із $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $c(\gamma\text{-динітрофенол}) < 0,1$ мкг/л? ($K_D = 437$; $pK_a = 5,15$).

Вправа 8.16. 1 л розчину трьох ізомерних нітрофенолів у воді (початкові концентрації кожного однакові, $c_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) екстраговано послідовно порціями по 20 мл CCl_4 й порцією бутилацетату при рН = 4. Які концентрації нітрофенолів у кожному екстракті та у воді після двох екстракцій? Довідкові дані – у вправі 8.15.

Вправа 8.17. Порівняйте концентрації 8-гідроксихіноліну у воді після послідовних екстракцій із водяного розчину у CCl_4 . Розгляньте 4 варіанти. У всіх варіантах загальний об'єм CCl_4 , що збігається з об'ємом водяної фази, поділено на n порцій рівного об'єму ($n = 1; 2; 5; 10$).

Вправа 8.18. Для органічних реагентів, що наведені в табл 8.2, побудуйте КЛД (головна змінна рН, $c(HR) = 0,1$ моль/л, $w = 1$). Нанесіть графік $\lg [HR | H^+]$, для загальної концентрації у водяній

фазі. У якому діапазоні рН коефіцієнт розподілу є максимальним? Яке це значення D ?

Вправа 8.19. Яка повнота вилучення купруму із водяного розчину, $V = 100$ мл, $c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-5}$ моль/л, за методиками (а) та (б)? Чому в екстракційно-фотометричному аналізі використовують варіант (б)?

(а) До водяного розчину додають 10 мл HCl , $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л й 20 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію, $c = 0,002$ моль/л, й екстрагують у 20 мл CCl_4 .

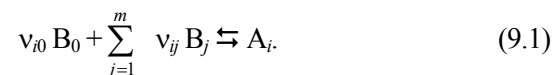
(б) До водяного розчину додають 10 мл HCl , $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л, й екстрагують 20 мл розчину діетилдитіокарбамінату пловбуму у CCl_4 , $c(\overline{\text{PbDdc}}_2) = 0,002$ моль/л. Використати: $\lg K_{\text{H}} = 3,35$, $\lg \beta_2(\text{CuDdc}_2) = 18,4$, $\lg K_{\text{D}}(\text{CuDdc}_2) = 8,34$, $\lg \beta_2(\text{PbDdc}_2) = 14,3$; $\lg K_{\text{D}}(\text{PbDdc}_2) = 6,48$.

9. УТВОРЕННЯ ПЕВНОЇ РІВНОВАЖНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ, РОЗЧИННОСТІ АБО СТУПЕНЯ ЕКСТРАКЦІЇ

Часто задають вимоги до рівноважної концентрації однієї із речовин у розчинах, що застосовуються в аналітичній хімії та технології. Наприклад, додаючи певний реагент, створюють задану рівноважну концентрацію, що контролює індикатор. У простих випадках дослідження умов можливі за графіками на КЛД. Важливою є необхідна точність умов експерименту, пов'язана з поведінкою функції в околі розв'язку. Розв'язуючи складні задачі, доцільно використовувати комп'ютери.

9.1. Метод балансу компонентів

Як компонент B_0 , із номером 0, виберімо речовину із заданою рівноважною концентрацією. У реакціях B_0 вкажемо окремо:



Розв'язавши аналог системи рівнянь (4.4) для $j = 1, 2, \dots, m$, обчислюємо доданок реагенту B_0 із аналога рівняння (4.2) для $k = 0$,

$$\Delta c(B_0) = \sum_{i=1}^s v_{i0} [A_i] - \sum_{i=1}^s v_{i0} c(A_i). \quad (9.2)$$

Алгоритм. Відмінності у формулюванні задачі спричиняють зміни в алгоритмі порівняно із розділом 4.2. Тепер його формулюємо так:

1. Скласти реакції у канонічній формі, включивши реагент B_0 до множини компонентів.
2. Скласти систему рівнянь (4.2) для $j = 1, 2, \dots, m$.
3. Розв'язати ці рівняння відносно $b_j, j = 1, 2, \dots, m$.
4. Обчислити рівноважний склад, підставляючи b_j у ЗДМ реакцій.
5. Обчислити доданок (9.2) до концентрації реагенту.

Розв'язок на кроці 4 полегшений тим, що на 1 зменшилась розмірність задачі — число рівнянь та невідомих. Подібне спрощення розрахунків зустрічалось, коли обчислювали окремо рівноважні концентрації мікро- та макрокомпонентів. Крок 5 – нова, досить проста, допоміжна задача.

Системи із одноядерними продуктами. Для них рівняння рівноважної концентрації основи Бренстеда чи

комплексоутворювача, $b_1 = [B_1]$, є лінійним, якщо відома $b_0 = [B_0]$, концентрація H^+ або ліганда. Величина $[B_1]$ є прямо пропорційною концентрації $t(B_1)$, а коефіцієнт пропорційності — це частка вільного B_1 від його загальної кількості.

Приклад 9.1. Яка молярна концентрація NaOH, що, доданий у розчин оцтової кислоти із $c(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л, дає $\text{pH} = -\lg a_{H^+} = 4,4$?

Розв'язок. Крок 1 розглянуто у прикладі 4.7. Компоненти, $\{H^+, Ac^-\}$, містять $B_0 = H^+$.

На кроці 2 складаємо рівняння балансу – ЗДМ, у які, на відміну від прикладу 4.7 (із розчином HAc), включено й $c(\text{NaOH})$:

$$t(H^+) = c(\text{HAc}) - c(\text{NaOH}) = h - K_w h^{-1} + K_H a h,$$

$$t(Ac^-) = c(\text{HAc}) = a + K_H a h = a(1 + K_H h),$$

де $h = [H^+]$, $a = [Ac^-]$.

На кроці 3, за балансом для Ac^- ,

$$a = t(Ac^-) \{1 / (1 + K_H h)\},$$

де дріб у фігурних дужках — це $r(Ac^-)$. Сюди підставляємо величини

$$h = b_0 = [H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,4} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

і термодинамічну константу в наближенні $\gamma = 1$, $K_H = 10^{4,76}$. Тоді

$$a = [Ac^-] = 0,030 \text{ моль/л.}$$

4-й крок непотрібен, бо в умові прикладу рівноважний склад не згадується. На 5-му кроці, за балансом для H^+ , маємо

$$c(\text{NaOH}) = c(\text{HAc}) - h + K_w h^{-1} - K_{H1} a h \approx 0,030 \text{ моль/л.}$$

Уточнімо іонну силу, коефіцієнти активності, концентрацію $[H^+]$ та концентраційну константу:

$$I \approx ([Na^+] + [Ac^-]) / 2 = 0,030, \quad \lg \gamma = -0,069,$$

$$h = [H^+] = a_H / \gamma = 10^{-4,4} / 0,069 = 10^{-4,331} = 4,66 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\lg K_H^c = \lg K + 2 \lg \gamma = 4,622.$$

Повторний розрахунок за кроками 3-5 дає

$$a = [Ac^-] \approx c(\text{NaOH}) \approx 0,034 \text{ моль/л,} \quad \lg \gamma = -0,073,$$

$$h = [H^+] = 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,} \quad \lg K_H^c = 4,614, \quad \lg K_w^c = -13,854.$$

Відповідь є остаточною, бо $\lg \gamma$ практично не змінився. Якщо додатково до завдання прикладу розрахувати рівноважний склад із концентраційними константами ЗДМ, то

$$[OH^-] = 10^{-13,854} / 4,71 \cdot 10^{-5} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

$$[HAc] = 0,10 - 0,034 = 0,066 \text{ моль/л.}$$

Приклад 9.2. Загальна концентрація NH_3 при $c(\text{Ag}^+) = c = 0,10$ моль/л й $\text{pNH}_3 = 3,61$; рівноважний склад розчину, що відповідає ТС у прикладі 3.9.

Розв'язок. Тут $B_0 = \text{NH}_3$, $b = [\text{NH}_3] = 10^{-3,61}$ моль/л. Вважаючи H^+ за мікрокомпонент (як у прикладі 5.15), маємо наближений баланс для Ag^+ ,

$$t(\text{Ag}^+) = c = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] =$$

$$= m + \beta_1 m b + \beta_2 m b^2 = m(1 + \beta_1 b + \beta_2 b^2),$$

$$m = [\text{Ag}^+] = c \{1 / (1 + \beta_1 b + \beta_2 b^2)\} = c / 2,50 = 0,040 \text{ моль/л.}$$

У фігурних дужках — частка Ag^+ . Рівноважні концентрації -

$$[\text{AgNH}_3^+] = \beta_1 m b = 0,020 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2 m b^2 = 0,040 \text{ моль/л.}$$

Їх логарифми – ординати ТС на КЛД, рис. 5.7. Графіки $\lg [\text{Ag}^+] = \lg [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ перетинаються в максимумі, при $\lg [\text{AgNH}_3^+] = -1,7$. Щоб уточнити КЛД, крок 5 непотрібен. Константи стійкості комплексів із незарядженим лігандом за наближенням (2.10) не залежать від іонної сили.

Системи із багатоядерними продуктами. Їм відповідає рівняння високого степеня за b_1 .

Приклад 9.3. Рівноважні концентрації при $c(F^-) = 0,10$ моль/л на границі областей переважання F^- й HF .

Розв'язок. Тут $B_0 = H^+$, $B_1 = F^-$. Рівняння балансу для F^- ,

$$t(F^-) = c(F^-) = 0,10 = a + \beta_{H1} a h + 2 \beta_{H12} a^2 h =$$

$$= a(1 + \beta_{H1} h) + 2 \beta_{H12} h a^2,$$

де $h = [H^+]$, $a = [F^-]$. При $\text{pH} = \lg \beta_1 = 3,17$ маємо

$$h = [H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,17} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$a = [F^-] = [\text{HF}] = 0,044 \text{ моль/л,} \quad [\text{HF}_2^-] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

На кроці 5 (щоб уточнити КЛД, цей крок непотрібен) маємо

$$t(H^+) = [H^+] - [OH^-] + [\text{HF}] + [\text{HF}_2^-] \approx 7 \cdot 10^{-4} + 0,044 + 6 \cdot 10^{-3} \approx$$

$$\approx 0,051 \text{ моль/л.}$$

Цієї величини досягаємо, наприклад, додаючи NaOH

$$c(\text{NaOH}) = c(\text{HF}) - t(H^+) \approx 0,049 \text{ моль/л,}$$

звідки оцінюємо іонну силу

$$I \approx ([Na^+] + [F^-] + [\text{HF}_2^-]) / 2 \approx [Na^+] = 0,049, \quad \lg \gamma = -0,083.$$

Перехід до концентраційних констант дещо змістить ТС.

Приклад 9.4. Рівноважний склад при $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,10$ моль/л на границях областей переважання й посередині між ними.

Розв'язок. Тут $B_0 = \text{H}^+$, $B_1 = \text{CrO}_4^{2-}$. Маємо
 $t(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = a + K_{\text{H1}} a h + K_{\text{H2}} a h^2 + 2(K_{\text{H1}}^2 K_{\text{dim}}) a^2 + h^2 =$
 $= (1 + K_{\text{H1}} h + K_{\text{H2}} h^2) a + 2(K_{\text{H1}}^2 K_{\text{dim}} h^2) a^2,$
 де $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $a = [\text{CrO}_4^{2-}]$. При заданих рН маємо:

(1) На границі H_2CrO_4 та HCrO_4^- , при рН = - 0,2,

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = [\text{HCrO}_4^-] = 0,0264 \text{ моль/л},$$

$$\lg [\text{H}_2\text{CrO}_4] = \lg [\text{HCrO}_4^-] \approx - 1,6,$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0236 \text{ моль/л}, \lg [(1/2)\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx - 1,3.$$

(2) На границі HCrO_4^- та CrO_4^{2-} , при рН = 6,51,

$$[\text{HCrO}_4^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,0264 \text{ моль/л}, \lg [\text{HCrO}_4^-] = \lg [\text{CrO}_4^{2-}] \approx - 1,6,$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0236 \text{ моль/л}, \lg [(1/2)\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx - 1,3.$$

(3) Між цими границями, при рН = $(-0,2 + 6,51) / 2 = 3,255$,

$$[\text{HCrO}_4^-] = 0,032 \text{ моль/л}, \lg [\text{HCrO}_4^-] \approx - 1,5,$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,034 \text{ моль/л}, \lg [(1/2)\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx - 1,2.$$

Решта концентрацій є малими.

На кроці 5 (непотрібному для уточнення КЛД) використовуємо

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

У правій ТС, де знехтувані малі $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ й $[\text{H}_2\text{CrO}_4]$,

$$t(\text{H}^+) \approx [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,0264 + 2 \cdot 0,0236 \approx 0,074 \text{ моль/л}.$$

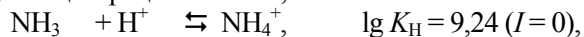
9.2. Метод балансу реакцій

Відома $[B_0]$ не залежить від x , змінної де-Донде, отже, степінь рівнянь ЗДМ знизиться. Решту компонентів вибрати легше: їх число тепер на 1 менше. Розрахувавши рівноважний склад, обчислюємо $c(B_0)$ як суму $[B_0]$ й витрат B_0 у всіх реакціях,

$$c_0 = c(B_0) = [B_0] - \sum_{i=1}^s \alpha_{i0} x_i. \quad (9.3)$$

Приклад 9.5. Концентрація кислоти, що, уведена у розчин із $c(\text{NH}_3) = 0,10$ моль/л, забезпечує рН = 9,0.

Розв'язок. Розгляньмо реакцію із найбільшим внеском в початкову концентрацію кислоти,



$$\begin{array}{l|lll} c & 0,10 & ? & 0 \\ \Delta c & -x & -x & x \\ [] & 0,10 - x & 10^{-9} & x \end{array} \quad \begin{array}{l} x / \{(0,10 - x) \cdot 10^{-9}\} = 10^{9,24}, \\ x = 0,063 \text{ моль/л}, \end{array}$$

де невідому $c(\text{H}^+)$ позначено знаком питання.

$$c(\text{H}^+) = [\text{H}^+] - (-x) = [\text{H}^+] + x \approx x = 0,063 \text{ моль/л}.$$

Оскільки цій величині дорівнює й концентрація аніона доданої кислоти, наприклад, $[\text{Cl}^-]$, то

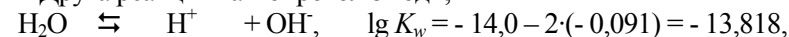
$$I \approx x = 0,063, \lg \gamma = - 0,091.$$

Якщо забезпечуємо не задану $[\text{H}^+]$, а активність, то

$$\text{pH} = - \lg a_{\text{H}} = 9,0, [\text{H}^+] = a_{\text{H}} / \gamma = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

У наближенні (2.10) $\lg K_{\text{H}}$ не залежить від іонної сили. За повторним розрахунком $x = 0,068$ моль/л. Ітерації зійшлися, бо I змінилася мало.

Друга реакція – автопротолиз води,



$$\begin{array}{l|lll} c & - & ? & 0 \\ \Delta c & - & X & x \\ [] & - & 1,23 \cdot 10^{-9} & x \end{array} \quad \begin{array}{l} x \ll c(\text{H}^+), \\ x = [\text{OH}^-] = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}. \end{array}$$

Концентрації переважаючих компонентів практично не змінилися. Якщо ми в цьому наперед впевнені, то другу реакцію можна і не розглядати.

Приклад 9.6. Концентрація сильної кислоти чи основи, що забезпечує рН = $-\lg a(\text{H}^+) = 7,0$ при $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,010$ моль/л.

Розв'язок. Задане рН є близьким до границі областей переважання H_2PO_4^- та HPO_4^{2-} . Перший із цих продуктів одержуємо, переходячи до граничного складу,



$$\begin{array}{l|lll} c & 0,010 & ? & 0 \\ \Delta c & -x & x & x \\ c_{\text{lim}} & 0 & 1,0 \cdot 10^{-7} & 0,010. \end{array} \quad x_{\text{lim}} = 0,010 \text{ моль/л},$$

Другий продукт одержуємо на наступному кроці перетворення,

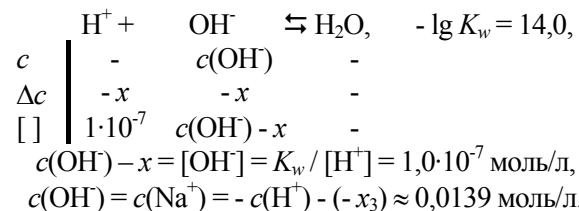


$$\begin{array}{l|lll} c & 0,010 & ? & 0 \\ \Delta c & -x & x & x \\ [] & 0,010 - x & 1,0 \cdot 10^{-7} & x \end{array} \quad \begin{array}{l} x \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} / (0,010 - x) = \\ = K_{a2}, x = 0,0039 \text{ моль/л}. \end{array}$$

Внеском інших реакцій у баланс реагенту нехтуємо. За $x_1 = 0,010$ моль/л та $x_2 = 0,0039$ моль/л обчислімо

$$c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 0,010 - 1 \cdot 0,0039 = - 0,0139 \text{ моль/л}.$$

Якщо $c(\text{H}^+)$ негативна, то реагентом є не кислота (іонів H^+ й так достатньо!), а сильна основа, що зв'язує H^+ у реакції



Згідно з оцінками концентрацій,

$$I \approx \{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 4[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{Na}^+]\} / 2 = 0,0178, \quad \lg \gamma = -0,056,$$

$$\lg K_{a2}^c = -6,975, \quad [\text{H}^+] = 10^{-7} / \gamma = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

і повторний розрахунок дає

$$x_2 = [\text{HPO}_4^{2-}] = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,010 - x_2 = 5,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

решта концентрацій практично не впливає на x . Отже,

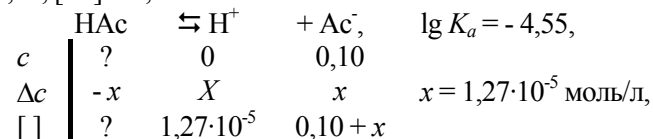
$$c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) \approx 0,0148 \text{ моль/л}, \quad I \approx 0,0196, \quad \lg \gamma = -0,058.$$

9.3. Концентрація реагенту, що забезпечує задані умови для іншої речовини

Можливість неоднозначного розв'язку є ускладненням цього типу задач. Так, однакову розчинність $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ забезпечують різні доданки кислоти чи лугу. Обмежимося простими прикладами.

Приклад 9.7. Концентрація оцтової кислоти, що створюємо у розчині ацетату натрію із $c(\text{NaAc}) = 0,10$ моль/л, щоб здобути $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = 5,0$.

Розв'язок. Тут $I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{Ac}^-]\} / 2 \approx c(\text{NaAc}) = 0,10$, $\lg K_a^c = 4,55$, $[\text{H}^+] = 1,27 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Розгляньмо

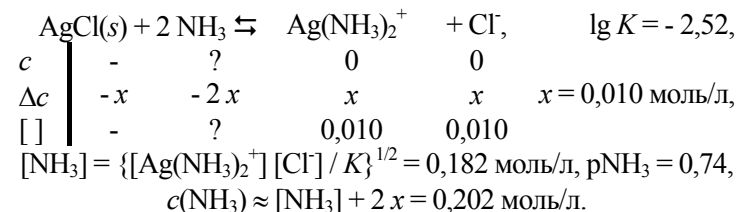


$$[\text{Ac}^-] = 0,10 + x \approx 0,10 \text{ моль/л}, \quad [\text{HAc}] = [\text{H}^+] [\text{Ac}^-] / K_a = 0,045 \text{ моль/л},$$

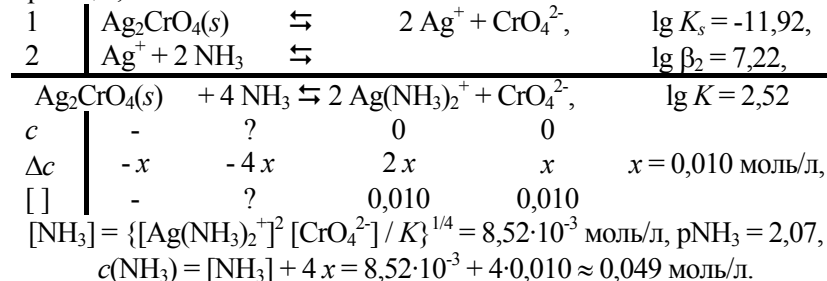
$$c(\text{HAc}) = [\text{HAc}] + x \approx [\text{HAc}] = 0,045 \text{ моль/л}.$$

Приклад 9.8. Величина $[\text{NH}_3]$, що підвищує до 0,010 моль/л розчинність: (а) $\text{AgCl}(\text{s})$, (б) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

Розв'язок. **Випадок (а).** Користуємось схемою для реакції



Випадок (б). Користуємось схемою для лінійної комбінації реакцій,



Доданок розчину. Розгляньмо буфери, виготовлені із суміші розчинів. Зміна рН потребує помітної зміни концентрацій реагентів та коефіцієнтів активності, особливо багатозарядних іонів. Можливі два варіанти визначення рН, «концентраційний», $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, та «активносний», $\text{paH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg \{\gamma [\text{H}^+]\}$.

Приклад 9.9. Маємо розчини із: (1) $c_0(\text{KH}_2\text{PO}_4) = (1/15)$ моль/л, та (2) $c_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (1/15)$ моль/л. Які об'єми цих розчинів дадуть 100 см³ суміші із $\text{pH} = 7,00$?

Розв'язок. Об'єм суміші наближено дорівнює сумі об'ємів розчинів (1) та (2), величин V , та $(100 - V)$, см³. У суміші

$$c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = c_0(\text{KH}_2\text{PO}_4) \cdot (100 - V) / 100 = (100 - V) / 150,$$

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = c_0(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V / 100 = V / 150.$$

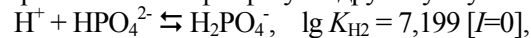
Переважаючі компоненти складають «буферну пару». Їх рівноважні концентрації майже дорівнюють початковим для вихідних солей – сильних електролітів, а заданий рН дуже далекий від границь областей переважання як H_2PO_4^- та H_3PO_4 , так і HPO_4^{2-} та PO_4^{3-} ,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx t(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = V \cdot (1/15) / 100 = V / 1500,$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \approx t(\text{HPO}_4^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = (100 - V) \cdot (1/15) / 100 =$$

$$= (100 - V) / 1500.$$

Тоді об'єми розчинів просто пов'язані з концентраційною константою рівноваги іона фосфату на другому ступені,



$$K_{\text{H}_2}^c \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}] = (100 - V) / V,$$

$$V = 100 / \{1 + K_{\text{H}_2}^c \cdot [\text{H}^+]\}.$$

Із концентрацій вихідних реагентів оцінюємо також іонну силу,

$$I \approx \{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 4 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]\} / 2 \approx$$

$$\approx 3 \cdot c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) + c(\text{KH}_2\text{PO}_4) \approx (100 + 2 \cdot V) / 1500,$$

за формулами (2.8) та (2.9) коефіцієнти активності, а за ними – концентраційні константи ЗДМ. Систему рівнянь із останніх двох виразів розв'язуємо методом ітерацій (послідовних наближень). За наближенням $K_{\text{H}_2}^c$ розраховуємо об'єм V , за ним – I , коефіцієнти активності та уточнену константу $K_{\text{H}_2}^c$, й знову повертаємось до початку розрахунків, аж поки величини V та I на наступних наближеннях не стануть практично незмінними. Щоб слідкувати за збіжністю ітерацій, залишаємо додаткову значущу цифру.

Розгляньмо спочатку варіант, коли заданою величиною є рсН = 7,00, звідки концентрація $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Логарифм концентраційної константи оцінюємо як

$$\lg K_{\text{H}_2}^c = \lg K_{\text{H}_2} + \lg \gamma(\text{H}^+) + \lg \gamma(\text{HPO}_4^{2-}) - \lg \gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,199 + 4 \lg \gamma.$$

Щоб пришвидшити розв'язок, почнімо з наближення, що відповідає $V = 50 \text{ см}^3$ (обидва розчини змішуються у рівних об'ємах). Тоді

$$I \approx (100 + 200) / 1500 \approx 0,133, \quad \lg \gamma = -0,114, \quad \lg K_{\text{H}_2}^c = 6,743.$$

Для цього значення $K_{\text{H}_2}^c$ маємо $V = 64,3 \text{ см}^3$, із цим об'ємом уточнена $I = 0,152$, $\lg \gamma = -0,118$, $\lg K_{\text{H}_2}^c = 6,727$. Наступна ітерація дає $V = 65,1 \text{ см}^3$, $I = 0,154$, $\lg \gamma = -0,118$. Отже, ітерації збіглися, й $V \approx 65 \text{ см}^3$.

У разі, якщо заданою величиною є раН = 7,00, то концентрацією $[\text{H}^+] \approx 10^{-\text{pH}} / \gamma$, й формулу для об'єму розчину (1) можна перетворити у

$$V = 100 / \{1 + K_{\text{H}_2}^c \cdot [\text{H}^+]\} = 100 / \{1 + (K_{\text{H}_2}^c / \gamma) \cdot 10^{-\text{pH}}\}.$$

Починаючи із того ж значення I , що й у варіанті із рсН, приходимо до $V \approx 58 \text{ см}^3$, $I \approx 0,15$, $\lg \gamma = -0,116$. За довідником [4, с. 272] $V = 61,2 \text{ см}^3$.

9.4. Відокремлення компонентів

Графічний розв'язок цієї проблеми показано на прикладі 3.3. Тут розгляньмо типові розрахункові методи.

Приклад 9.10. При якому рН втрати Al^{3+} при відокремленні $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ із розчину є найменшими?

Розв'язок. Реакції й константи наведено у прикладі 3.2. Розчинність $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ залежить від $h = [\text{H}^+]$,

$$\begin{aligned} S(\text{Al}(\text{OH})_3) &= [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + \\ &+ [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2 [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3 [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}] = \\ &= *K_{s0} h^3 + *K_{s1} h^2 + *K_{s2} h + *K_{s3} + *K_{s4} h^{-1} + 2 *K_{s22} h^4 + 3 *K_{s43} h^5, \end{aligned}$$

й не може бути меншою за незалежний від h доданок $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Очікуємо, що розчинність мінімальна в області переважання $\text{Al}(\text{OH})_3$, посередині якої, мабуть, найістотнішим є внесок від $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ та від сусідніх за складом комплексів, $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ та $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, отже,

$$\begin{aligned} S(\text{Al}(\text{OH})_3) &\approx [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \\ &= *K_{s2} h + *K_{s3} + *K_{s4} h^{-1}. \end{aligned}$$

Мінімум знаходимо, прирівнюючи похідну від цього виразу нулеві. Як і у підрозділі 5.5, зручніше диференціювати за змінною $\ln h$. У виразі

$$d S(\text{Al}(\text{OH})_3) / d \ln h = *K_{s2} h - *K_{s4} h^{-1} = 0,$$

доданки пов'язані з рівноважними концентраціями в середині області переважання $\text{Al}(\text{OH})_3$, $[\text{Al}(\text{OH})_2^+] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 0$. Розв'язком є

$$h_{\text{min}} = \sqrt{*K_{s4} / *K_{s2}}, \quad \text{pH}_{\text{min}} = (\lg *K_{s2} - \lg *K_{s4}) / 2 = 6,85,$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 10^{-6,50} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-5,35} = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Послідовність ступінчатих констант стійкості є аномальною (перевірте це!), й сусідом $\text{Al}(\text{OH})_3$ є не $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, а AlOH^{2+} . Тому найбільш підозрілим є знехтування концентрацією

$$[\text{AlOH}^{2+}] = *K_{s1} h^2 = 10^{-9,01} = 9,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Як бачимо, нею дійсно можна знехтувати. Мінімальна розчинність –

$$S(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{min}} \approx 5,10 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Важливою є й поведінка розчинності як функції рН в околі мінімуму. Зручно, якщо мінімум плаский й відхили від pH_{\min} не спричинять істотної зміни розчинності. При $\text{pH} = -\lg *K_3 = \lg *K_w - \lg K_3 = 5,70$ маємо

$$[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = [\text{Al}(\text{OH})_3] = *K_{s2} h = 10^{0,35} \cdot 10^{-5,70} = 10^{-5,35} = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{AlOH}^{2+}] = *K_{s1} h^2 = 10^{4,69} \cdot 10^{2(-5,70)} = 10^{-6,71} = 1,94 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$S(\text{Al}(\text{OH})_3) \approx [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{AlOH}^{2+}] = 9,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

При $\text{pH} = -\lg *K_4 = \lg *K_w - \lg K_4 = 8,00$ маємо

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}(\text{OH})_3] = *K_{s4} h^{-1} = 10^{-13,35} \cdot 10^{8,00} = 10^{-5,35} = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

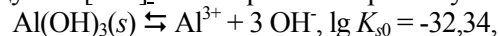
$$S(\text{Al}(\text{OH})_3) \approx [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 8,95 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

що неістотно відхиляється від $S(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\min}$, й можна $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ відокремлювати при $5,70 < \text{pH} < 8,00$ чи й при дещо більшому відхилі від pH_{\min} .

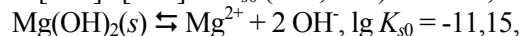
Відокремлюючи Al^{3+} , рН стабілізують аміачно-амонійним буфером за індикаторами – або бромтимоловим синім (при $\text{pH} = 6$ жовтий, при $\text{pH} = 7,6$ синій), або феноловим червоним (при $\text{pH} = 6,4$ жовтий, при $\text{pH} = 8,0$ червоний) [7, с. 558].

Приклад 9.11. Маємо розчин із $c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,010$ моль/л. При якому рН доцільно відокремлювати гідроксида Al^{3+} та Mg^{2+} ?

Розв'язок. Попередні дослідження. Осад, що випадає першим, якщо підвищувати $[\text{OH}^-]$. Умови рівноваги розчину із осадами,



$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = K_{s0} (\text{Al}^{3+}, \text{OH}^-) = 10^{-32,34},$$

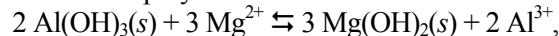


$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K_{s0} (\text{Mg}^{2+}, \text{OH}^-) = 10^{-11,15}.$$

За традицією російських підручників, вилучають $[\text{OH}^-]$, підносячи ці вирази відповідно у квадрат та у куб й ділячи одне на одне,

$$[\text{Al}^{3+}]^2 / [\text{Mg}^{2+}]^3 = \{K_{s0} (\text{Al}^{3+}, \text{OH}^-)\}^2 / \{K_{s0} (\text{Mg}^{2+}, \text{OH}^-)\}^3 = 10^{-31,23}.$$

Той самий результат маємо за лінійною комбінацією реакцій,



$$2 \lg K_{s0} (\text{Al}^{3+}, \text{OH}^-) - 2 \lg K_{s0} (\text{Mg}^{2+}, \text{OH}^-) = -31,23,$$

із вилученим OH^- . Її ЗДМ збігається із наведеним вище виразом.

Розглянемо, який осад утворюється першим. Відношення початкових концентрацій, $c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л, у відповідних степенях,

$$\{c(\text{Al}^{3+})\}^2 / \{c(\text{Mg}^{2+})\}^3 = 10^2,$$

більше, ніж $10^{-31,23}$, оцінений вище вираз із концентраціями $[\text{Al}^{3+}]$ та $[\text{Mg}^{2+}]$ у рівновазі з обома осадами. Осаджування лише знижує концентрації Al^{3+} та Mg^{2+} . Щоб дріб дорівнював $10^{-31,23}$, має знизитися чисельник, $\{c(\text{Al}^{3+})\}^2$, через осаджування $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$.

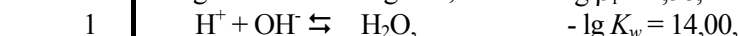
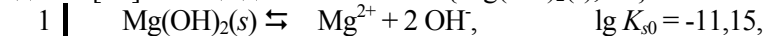
Тут не враховано конкуруючих реакцій. Вони важливі: можна шукати, як знизити $[\text{Al}^{3+}]$ маскуванням, щоб $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ осаджувався першим!

Початок осадження другого із осадів, $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$. Розглянемо розчинність $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ на початку вилучення $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$, коли

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = c(\text{Mg}^{2+}) =$$

$$= 10^{-2} \text{ моль/л} = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] = *K_{s0} h^2 + *K_{s1} h,$$

де $h = [\text{H}^+]$. Реакції для компонентів $\{\text{Mg}(\text{OH})_2(s), \text{H}^+\}$ –



Нехтуючи концентрацією комплексу, $[\text{MgOH}^+] \ll [\text{Mg}^{2+}]$, маємо неповне квадратне рівняння із позитивним коренем

$$h = \sqrt{c(\text{Mg}^{2+}) / *K_{s0}} = 3,76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л, } \text{pH} = 9,43,$$

$[\text{Mg}^{2+}] \approx 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{MgOH}^+] = *K_{s1} h = 1,06 \cdot 10^{-4}$ моль/л, й умови нехтування є справедливими. Для оптимального відокремлення $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ рН занадто низький, щоб утворювався $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$.

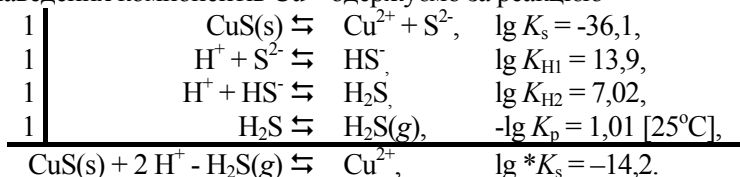
Альтернативний розв'язок. Знайдемо умови рівноваги розчину із кожним осадам окремо. Порівнюючи ці умови, дізнаємось, який осад випаде першим. Підхід логічний і тоді, коли число можливих осадів більше, ніж 2.

Приклад 9.12. При якому рН доцільно відокремлювати компоненти Cu^{2+} та Mn^{2+} дією сірководню при $p(\text{H}_2\text{S}) = 0,1013$ МПа (1 атм), $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Mn}^{2+}) = 0,010$ моль/л?

Розв'язок. Варіанти підходу. Як в попередньому прикладі, можна вивчити вплив спільного іона обох твердих фаз, тут – аніона $[\text{S}^{2-}]$. Потім знайти рН, що забезпечують відповідні $[\text{S}^{2-}]$. Такий підхід зручний у наближенні, коли нехтуємо виходом гідроксокомплексів Cu^{2+} та Mn^{2+} .

Інший підхід – вибирати рН за реакціями із компонентами $\{\text{CuS}(s), \text{MnS}(s), \text{H}_2\text{S}(g), \text{H}^+\}$. Оскільки $K_s(\text{Cu}^{2+}, \text{S}^{2-}) = 10^{-36,1} < K_s(\text{Mn}^{2+}, \text{S}^{2-}) = 10^{-10,5}$, то Cu^{2+} переходить у тверду фазу при менших $[\text{S}^{2-}]$ й рН, ніж Mn^{2+} .

Умова майже повного відокремлення Cu^{2+} із розчину. Із наведених компонентів Cu^{2+} одержуємо за реакцією



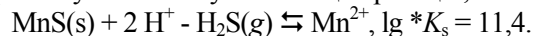
Відокремлення вважатимемо повним, якщо у розчині залишиться не більше, ніж 0,1% від попередньої $[\text{Cu}^{2+}]$. Для $[\text{Cu}^{2+}] < 10^{-5}$ моль/л, за ЗДМ

$$\{[\text{Cu}^{2+}] \cdot p(\text{H}_2\text{S})\} / [\text{H}^+]^2 = *K_s, \{10^{-5} \cdot 1\} / [\text{H}^+]^2 > *K_s,$$

$$[\text{H}^+] < \{10^{-5} / K_s\}^{1/2} = 10^{4,7}, \text{pH} > -4,7,$$

тобто $\text{CuS}(s)$ повністю випадає й у найкисліших розчинах.

Умови, за якими весь Mn^{2+} залишається у розчині. Як і для Cu^{2+} , використовуємо лінійну комбінацію реакцій,



Для $[\text{Mn}^{2+}] > c(\text{Mn}^{2+}) = 0,010$ моль/л маємо

$$[\text{H}^+] > \{10^{-2} / K_s\}^{1/2} = 10^{-6,7}, \text{pH} < 6,7,$$

сумісне із умовою відокремлення $\text{CuS}(s)$. Так обґрунтовують методи відокремлення груп іонів у різних схемах якісного аналізу.

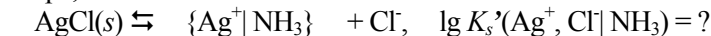
9.5. Вибір величини умовної константи

Альтернативним методом розв'язку є вибір величини умовної константи, а із неї, за графіком чи розрахунком, знаходимо $[\text{B}_0]$.

Приклад 9.13. Яка величина $[\text{NH}_3]$ підвищить до 0,010 моль/л розчинність:

(a) $\text{AgCl}(s)$, (b) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$?

Розв'язок. Цю проблему у прикладі 9.8 розв'язано без апарата умовних констант. Порівняймо підходи. У варіанті (a) за схемою Комаря,



$$\begin{array}{l|l} c & - & 0 & 0 \\ \Delta c & -S & S & S \\ [] & - & S & S \end{array} \quad S = 0,010 \text{ моль/л},$$

$$\lg K_s'(\text{Ag}^+, \text{Cl}^+ | \text{NH}_3) = S^2 = 1 \cdot 10^{-4}, \quad \text{p}K_s'(\text{Ag}^+, \text{Cl}^+ | \text{NH}_3) = 4,0.$$

Цій умові, згідно рис. 7.6, відповідає $\text{pNH}_3 = 0,7$.

Аналогічно, у варіанті (b)



$$\begin{array}{l|l} c & - & 0 & 0 \\ \Delta c & -S & 2S & S \\ [] & - & 2S & S \end{array} \quad S = 0,010 \text{ моль/л},$$

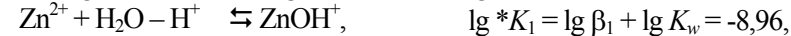
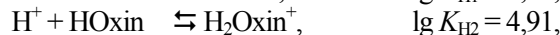
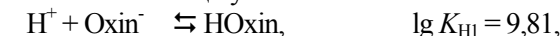
$$K_s'(2 \text{Ag}^+, \text{CrO}_4^{2-} | \text{NH}_3) = 4 S^3 = 4 \cdot 10^{-6}, \quad \text{p}K_s'(2 \text{Ag}^+, \text{CrO}_4^{2-} | \text{NH}_3) = 5,40.$$

Цій умові, згідно рис. 7.6, відповідає $\text{pNH}_3 = 2,1$.

Зауважмо, що знайдені $\text{p}K_s'$ в обох варіантах розташовані вже на горизонтальних ділянках графіків, рис. 7.6. Тому в прикладі 9.8 використання реакцій із переважаючими компонентами були дуже ефективними.

Приклад 9.14. При якому рН компоненти Zn^{2+} та Mg^{2+} , із $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,010$ моль/л відокремлюються дією оксихіноліну при $c(\text{HOxin}) = 0,050$ моль/л?

Розв'язок. Реакції у системі –



та утворення вищих гідроксокомплексів (сподіваємось, що їх виходом можна знехтувати, бо рН виявиться малим).

Оскільки $\lg K_s(\text{Zn}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-) < \lg K_s(\text{Mg}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-)$, а стехіометричний склад осадів є однотипним, то при $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{Mg}^{2+})$ першим випадає $\text{ZnOxin}_2(s)$. За умовними добутками розчинності враховуємо внески HOxin , H_2Oxin^+ та гідроксокомплексів. Прийоми розв'язку – як у прикладі 9.11. Для рівноваги M^{2+} із $\text{MOxin}_2(s)$ -

$$[\text{M}^{2+} | \text{H}^+] \cdot [\text{Oxin}^- | \text{H}^+]^2 = K_s' = K_s / \{r(\text{M}^{2+} | \text{H}^+) \cdot r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+)^2\}.$$

Вважатимемо, що Zn^{2+} відокремлений, якщо в розчині залишилося $< 0,1\%$ його кількості, тобто $[\text{Zn}^{2+} | \text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Якщо Oxin^- витрачається переважно на утворення $\text{ZnOxin}_2(s)$, то, за балансом,

$$[\text{Oxin}^- | \text{H}^+] \approx c(\text{HOxin}) - 2 \cdot c(\text{Zn}^{2+}) = 0,030 \text{ моль/л}.$$

Із цими концентраціями маємо умови відокремлення,

$$(1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}) \cdot (0,030 \text{ моль/л})^2 = 9 \cdot 10^{-9} > K_s'(\text{Zn}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-) = K_s / \{r(\text{Zn}^{2+} | \text{H}^+) \cdot r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+)^2\},$$

$$1 / \{r(\text{Zn}^{2+} | \text{H}^+) \cdot [r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+)]^2\} < 9 \cdot 10^9 / K_s(\text{Zn}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-).$$

При $h = [\text{H}^+]$ та $r(\text{M}^{2+} | \text{H}^+) \approx 1$ (перевага Zn^{2+}) остання умова – це $1 / r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+) = 1 + K_{\text{H1}} h + (K_{\text{H1}} K_{\text{H2}}) h^2 = 1 + 10^{9,81} h + 10^{14,72} h^2 \leq \{9 \cdot 10^9 / K_s'(\text{Zn}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-)\}^{1/2}$.

Уведемо наближення $1 + 10^{9,81} h \ll 10^{14,72} h^2$, тоді

$$10^{14,72} h^2 < \{9 \cdot 10^9 / 10^{-23,7}\}^{1/2}, h < \{10^{7,83} \cdot 10^{-14,72}\}^{1/2} = 10^{-3,45},$$

$$\text{pH} > 3,45.$$

У ЗДМ підставмо $[\text{Oxin}^- | \text{H}^+] = 0,030$ моль/л та $[\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+] = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,010$ моль/л, що відповідають осадженню $\text{ZnOxin}_2(s)$, якщо $\text{Mg}(\text{II})$ ще в розчині,

$$(0,010 \text{ моль/л}) \cdot (0,030 \text{ моль/л})^2 = 9 \cdot 10^{-6} = K_s'(\text{Mg}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-) = K_s / \{r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) \cdot r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+)^2\},$$

$$1 / \{r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) \cdot [r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+)]^2\} = 9 \cdot 10^6 / K_s(\text{Mg}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-).$$

При $K_s(\text{Mg}^{2+}, 2 \text{Oxin}^-) = 10^{-14,8}$, у наближенні $r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) \approx 1$,

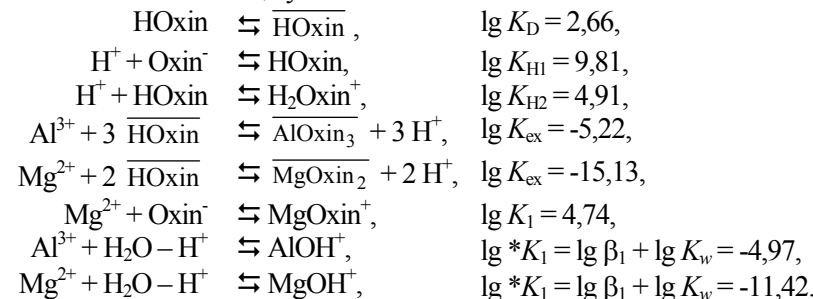
$$1 / r(\text{Oxin}^- | \text{H}^+) = 1 + 10^{9,81} h + 10^{14,72} h^2 = \{9 \cdot 10^6 / 10^{-14,8}\}^{0,5} = 7,54 \cdot 10^4.$$

Позитивний корінь $h = 7,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\text{pH} = 5,14$. При більших h (менших pH) цей вираз ще збільшиться. Отже, умовою, щоб увесь Mg^{2+} залишався у розчині, є $\text{pH} < 5,14$.

Об'єднуючи умови, маємо для практично повного відокремлення компонентів $3,45 < \text{pH} < 5,14$.

Приклад 9.15. При якому pH відокремлюємо Al^{3+} від Mg^{2+} , із $c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,010$ моль/л, екстракцією рівним об'ємом розчину оксидноліну в хлороформі, $c(\overline{\text{HOxin}}) = 0,10$ моль/л?

Розв'язок. Реакції у системі –

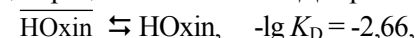


Виходом вищих гідроксокомплексів (тут не наведених) можна знехтувати, якщо pH виявиться малим.

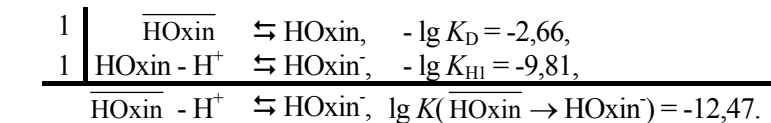
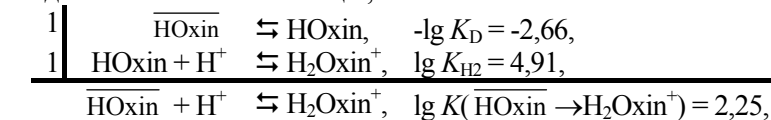
Константа екстракції комплексу Al^{3+} із Oxin^- значно більша, ніж у Mg^{2+} із Oxin^- . Хоч стехіометричний склад сполук різний, сподіваємось, що, збільшуючи pH , першим вилучимо саме Al^{3+} . У рівнянні матеріального балансу знехтуємо витратами HOxin на комплекси Mg^{2+} у воді,

$$r(\overline{\text{HOxin}}) = w c(\overline{\text{HOxin}}) \approx w \{3 [\overline{\text{AlOxin}_3}] + w [\overline{\text{HOxin}}] + [\text{HOxin}] + [\text{H}_2\text{Oxin}^+] + [\text{Oxin}^-],$$

де $w = \overline{V} / V = 1$ – відношення об'ємів фаз (неводної та водної). Рівноважні концентрації визначаємо за ЗДМ реакції



та двох її лінійних комбінацій,



Знайдемо умови вилучення Al^{3+} на 99,9%. У кислому середовищі

$$r(\text{Al}^{3+} | \text{H}^+) \approx 1,$$

$$r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w) = 1 / \{1 + K_D^{-1} + K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{H}_2\text{Oxin}^+) h +$$

$$+ K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{HOxin}^-) h^{-1},$$

де $h = [\text{H}^+]$. Величина $(1 + K_D^{-1}) \approx 1$, а останній доданок, мабуть, малий у кислому середовищі. Отже,

$$r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w) \approx 1 / \{1 + K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{H}_2\text{Oxin}^+) h\}.$$

За нерівністю $[\overline{\text{AlOxin}_3}] / [\text{Al}^{3+}] \geq 10^3$ та ЗДМ екстракції,

$$\{10^3\} h^3 / \{[\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w] \cdot r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w)\}^3 \leq K_{\text{ex}}.$$

Тут $[\overline{\text{AlOxin}_3}] \approx c(\text{Al}^{3+}) = 0,010$ моль/л, і тоді

$$[\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w] \approx w c(\overline{\text{HOxin}}) - w \cdot 3 \cdot [\overline{\text{AlOxin}_3}] = 0,10 - 3 \cdot 0,010 = 0,07 \text{ моль/л},$$

$$h / r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w) \approx h \cdot \{1 + K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{H}_2\text{Oxin}^+) h\} \leq (0,07) (0,1) K_{\text{ex}}^{1/3} = (7 \cdot 10^{-3}) \cdot (10^{-5,22/3}) = 1,27 \cdot 10^{-4}, h \leq 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \text{pH} \geq 3,90.$$

Для таких рН доданок $\{K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{H}_2\text{Oxin}^+) h\}$ відносно малий. Границі областей переважання AlOH^+ та Al^{3+} відповідає рН = $*K_1 = -4,97$, і в околі нижньої межі нерівності нехтуємо $[\text{AlOH}^+]$. Збільшуючи рН, зменшуємо концентрацію продукту реакції екстракції, $[\text{H}^+]$, й полегшуємо екстракцію.

Дослідіть самостійно, чи завадять екстракції гідроксокомплекси у сильно лужному середовищі.

Якщо $[\overline{\text{MgOxin}_2}] / [\text{Mg}^{2+}] < 10^{-3}$, тобто ступінь відокремлення Mg^{2+} не перевищує 0,1%, то вважаємо, що Mg^{2+} майже не вилучається. За ЗДМ,

$$\{10^{-3}\} h^2 / \{[\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w] \cdot r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w)\}^2 < K_{\text{ex}},$$

$$h / r(\overline{\text{HOxin}} | \text{H}^+, w) \approx h \cdot \{1 + K(\overline{\text{HOxin}} \rightarrow \text{H}_2\text{Oxin}^+) h\} > (0,07) \cdot (10)$$

$$K_{\text{ex}}^{1/2} = (0,7) \cdot (10^{-15,13/2}) = 1,27 \cdot 10^{-4}, h > 6,03 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}, \text{pH} < 7,22.$$

Об'єднуючи віднайдені умови, маємо відповідь прикладу, $3,90 < \text{pH} < 7,22$.

9.6. Вправи

Вправа 9.1. Маємо 2 розчини (дивись табл. 9.1). Який об'єм V розчину 1 слід узяти, щоб, додавши до нього розчин 2 до загального об'єму суміші 100 см³, одержати задане раН = $p a(\text{H}^+)$? Порівняйте результат із рекомендаціями довідника [4, с. 267-272], що наведені у останньому стовпчику табл. 9.1.

Вправа 9.2 – склад буферного розчину. Маємо розчин із $c(\text{NaOH}) = 0,50$ моль/л й розчини кислот із концентраціями $c = 0,10$ моль/л: фосфатної ($\lg K_{\text{H1}} = 12,35$, $\lg K_{\text{H2}} = 7,20$,

$\lg K_{\text{H3}} = 2,15$), шавлевої ($\lg K_{\text{H1}} = 4,26$, $\lg K_{\text{H2}} = 1,25$), цитринової ($\lg K_{\text{H1}} = 6,40$, $\lg K_{\text{H2}} = 4,76$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,13$), винної кислоти ($\lg K_{\text{H1}} = 4,36$, $\lg K_{\text{H2}} = 3,036$), амінооцтової кислоти (амфоліту, $\lg K_{\text{H1}} = 9,78$, $\lg K_{\text{H2}} = 2,35$). Які об'єми вказаних розчинів слід змішати, щоб здобути 1 л буферного розчину з рН, що дорівнюють: (a) 3,0; (b) 4,0; (c) 5,0; (d) 6,0; (e) 7,0; (f) 9,0; (g) 10,0?

Шукайте найпростіші суміші, враховуючи взаємне розведення розчинів. Наближений розв'язок уточніть, оцінивши I , $\lg \gamma$ та $\lg K^c$.

Таблиця 9.1

Варіанти завдання для вправи 9.1

(тут Cit^{3-} — аніон цитрату)

Варіант	Розчин 1, моль/л	Розчин 2, моль/л	раН	V, мл
a	$c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,1$	$c(\text{HCl}) = 0,1$	2,0	51,90
b	$c(\text{NaH}_2\text{Cit}) = 0,1$	$c(\text{HCl}) = 0,1$	3,0	40,30
c	$c(\text{NaOH}) = 0,1$	$c(\text{NaH}_2\text{Cit}) = 0,1$	6,0	40,40
d	$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,05$	$c(\text{HCl}) = 0,1$	8,0	55,85
e	$c(\text{NaOH}) = 0,1$	$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,05$	10,0	41,00

Вправа 9.3. Який рН половинної екстракції для 8-гідроксидінолілатів іонів: (a) алюмінію, (b) галію, (c) індію? Концентрація 8-гідроксидіноліну в хлороформі 0,01 моль/л. $\lg K_{\text{ex}}(\text{AlOx}_3) = -5,22$; $\lg K_{\text{ex}}(\text{GaOx}_3) = 3,72$; $\lg K_{\text{ex}}(\text{InOx}_3) = 1,35$. При якому рН алюміній та галій максимально розділяються між фазами?

Вправа 9.4. При якому рН у стехіометричній точці іодометричного титрування As(III) перетвориться у As(V) не менш ніж на 99,9%? Прийняти, що $c(\text{As(III)}) = c(\text{I}_3^-) = 0,025$ моль/л у стехіометричній точці, а стійкість I_3^- забезпечує $c(\text{I}^-) = 0,10$ моль/л.

Вправа 9.5. При якому рН у стехіометричній точці комплексометричного титрування зв'яжеться у комплекс із Y^{4-} не менше ніж 99,9% Mg^{2+} при $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Y}^{4-}) = 0,0050$ моль/л? Якщо титрують інший іон металу, як залежить величина рН від $\lg \beta$ його комплексу, якщо конкурують лише реакції Y^{4-} із H^+ ?

Вправа 9.6. Аналізуючи Mg, осад $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(s)$ промили 0,1 л розчину $c(\text{NH}_3) = 0,75$ моль/л. При якому рН внесок у похибку гравіметричного аналізу (втрата маси гравіметричної форми $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) не більше за $\Delta m = 2 \cdot 10^{-4}$ г?

Вправа 9.7. Задано суміші катіонів,

- (a) Zn^{2+} та Mg^{2+} (b) Ni^{2+} та Zn^{2+} (c) Ni^{2+} та Al^{3+} (d) Cd^{2+} та Al^{3+}
 (e) Fe^{3+} та Al^{3+} (f) Cu^{2+} та Al^{3+} (g) Cd^{2+} та Zn^{2+} (h) Fe^{3+} та Zn^{2+}
 (i) Cu^{2+} та Zn^{2+} (j) Cd^{2+} та Fe^{2+} (k) Cd^{2+} та In^{3+} (l) Fe^{2+} та In^{3+} .

Початкові концентрації кожного із них $c = 0,01$ моль/л. Розгляньте інтервали значень рН, при яких ці компоненти відокремлюються осадженням їх гідроксидів (варіанти a – i) або сульфідів при $p(\text{H}_2\text{S}) = 0,1013$ МПа = 1 атм = const (варіанти j – l, $\lg K_s(\text{Cd}^{2+}, \text{S}^{2-}) = -27,0$, $\lg K_s(\text{Fe}^{2+}, \text{S}^{2-}) = -18,1$, $\lg K_s(2 \text{In}^{3+}, 3 \text{S}^{2-}) = -73,2$, $\lg K(2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(g)) = 21,9$). Відокремлення іона М вважати за успішне, якщо $S(\text{M}(\text{OH})_x(s)) < 10^{-5}$ моль/л або $S(\text{M}_x\text{S}_y(s)) < 10^{-5}$ моль/л.

Вправа 9.8. Розрахуйте окисний потенціал, E , що забезпечує поділ суміші катіонів Ag^+ та Cu^{2+} (із початковими концентраціями кожного із них $c = 10^{-3}$ моль/л, у середовищі з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л) відновленням до елементного стану. Відокремлення іона М у тверду фазу вважати за успішне, якщо $[M] < 10^{-6}$ моль/л. Відповідь порівняти із графіками у праві 3.5.

Вправа 9.9. Який рН половинної екстракції для 8-гідроксихінолінатних комплексів іонів: (a) плюмбуму, (b) бісмуту? Концентрація 8-гідроксихіноліну в хлороформі 0,1 моль/л. При яких значеннях рН концентрація комплексу бісмуту в екстракті перевищує концентрацію плюмбуму більше ніж у 100 разів, якщо їх концентрації у водяній фазі однакові, $\lg K_{\text{ex}}(\text{BiOx}_3) = -1,2$; $\lg K_{\text{ex}}(\text{PbOx}_2) = -8,04$ та відношення об'ємів фаз $w = 5$?

Вправа 9.10. Маємо малу концентрацію Pb(II) у водяному розчині й розчин оксихіноліну в хлороформі, $c(\overline{\text{HOxIn}}) = 0,1$ моль/л. При яких рН екстрагуємо у хлороформ: (a) половину вихідної кількості Pb(II) при рівних об'ємах розчинів; (б)

99% вихідної кількості Pb(II) в умовах концентрування, якщо об'єм екстракту в 10 разів менший за об'єм водяної фази?

Вправа 9.11. При яких рН концентрація реагенту в органічному розчиннику, що наведені в табл. 8.2, у 10 разів перевищує загальну концентрацію реагенту в водяній фазі?

Вправа 9.12. Яким має бути рН водяного розчину, щоб одноразовою екстракцією із 500 мл водяної фази можна було вилучити 99% іонів бісмуту в 20 мл розчину 8-гідроксихіноліну в хлороформі, $c(\overline{\text{HOxIn}}) = 0,1$ моль/л? $\lg K_{\text{ex}}(\text{BiOx}_3) = -1,2$, дані для реагенту див. у табл. 8.2.

10. ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТІВ. ГРАВИМЕТРІЯ

10.1. Стехіометричні співвідношення у гравиметрії

Наважки. Масу порції речовини, взятої для аналізу (наважку), або її об'єм (якщо речовина – рідина чи розчин), узгоджують з її приблизним хімічним складом. Маса чи об'єми оцінюємо *дуже приблизно*, оскільки точний склад невідомий (інакше для чого потрібен хімічний аналіз!), лише щоб потрапити в інтервал, де методика аналізу забезпечує достатньо високу точність та зручність операцій. Звичайно найбільша з порцій, яку доцільно аналізувати методикою, перевищує найменшу приблизно у 20 разів. Типові методики з осаджуванням катіонів металів (як об'єктів аналізу) із аніонами органічних реагентів, наведено в літературі [8] з вказівкою верхньої й нижньої межі для кожної методики.

Прагнучи зважити наважку з малою відносною похибкою, наблизитимемось до верхньої межі, m_2 (наважки). Перевищувати її не варто. Колись, вибираючи методику для практикуму, ми випробували осадження дибромоксихіноліном феруму III (заліза III) у його солі – реактиві. Осад $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_3$ досить об'ємний, гідрофобний, й за стехіометрією його маса значно перевищує масу наважки. Щоб, аналізуючи сіль феруму, не брати занадто малих наважок й не вживати аліквоти (дивись нижче), ми перевищили межу, відповідну рекомендаціям [8, с. 174], й змушені були занадто довго промивати осад від іонів Cl^- .

Приклад 10.1. У доломіті з масовою часткою MgO близько 20% вміст Mg визначають за гравиметричною методикою. За нею осаджують, відокремлюють, сушать та зважують оксихінолят магнію, $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, малорозчинний продукт взаємодії Mg^{2+} із аніоном оксихіноліну, $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}^-$. За методикою [8, с. 179-180] у наважці має бути 5-30 мг магнію. Яка наважка доломіту для одного визначення?

Розв'язок. Зрозуміємо розрахунки, застосовуючи визначення величин та розв'язок “дія за дією”. Тим самим уникаємо вжитку готових розрахункових формул з підручників або довідників, що у деяких початківців замінюють свідоме сприйняття навіть найпростіших співвідношень.

Дія 1. У методиці вказано межі маси Mg у наважці, а відомості про склад об'єкта виражено у масовій частці оксиду, MgO . Перерахуємо маси Mg у маси MgO за стехіометричним

співвідношенням

$$n(\text{MgO}) = n(\text{Mg}),$$

бо за стехіометричним індексом MgO містить 1 Mg . Оцінімо кількість речовини Mg у наважках. Масам $m_1(\text{Mg}) = 5 \text{ мг} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ та $m_2(\text{Mg}) = 30 \text{ мг} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ відповідають

$$n_1(\text{Mg}) = m_1(\text{Mg}) / M(\text{Mg}) = (5 \cdot 10^{-3} \text{ г}) / (24 \text{ г / моль}) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n_2(\text{Mg}) = m_2(\text{Mg}) / M(\text{Mg}) = (3 \cdot 10^{-2} \text{ г}) / (24 \text{ г / моль}) \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Дія 2. Знайденим $n(\text{MgO}) = n(\text{Mg})$ відповідають

$$m_1(\text{MgO}) = m_1(\text{Mg}) \cdot M(\text{MgO}) \approx (2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}) \cdot (40 \text{ г / моль}) \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

$$m_2(\text{MgO}) = m_2(\text{Mg}) \cdot M(\text{MgO}) = (1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (40 \text{ г / моль}) \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ г}.$$

Дія 3. Використаємо приблизний склад об'єкта (отже, й наважок), $w(\text{MgO}) = m(\text{MgO}) / m(\text{наважки}) \approx 0,2$. Оцінкам $m(\text{MgO})$ відповідають

$$m_1(\text{наважки}) = m_1(\text{MgO}) / w(\text{MgO}) \approx (8 \cdot 10^{-3} \text{ г}) / 0,2 \approx 0,04 \text{ г},$$

$$m_2(\text{наважки}) = m_2(\text{MgO}) / w(\text{MgO}) \approx (4 \cdot 10^{-2} \text{ г}) / 0,2 \approx 0,2 \text{ г}.$$

Алгебраїчні формули виведемо із співвідношень

$$n(\text{MgO}) = n(\text{Mg}), \quad n(\text{MgO}) = m(\text{MgO}) / M(\text{MgO}),$$

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

$$m(\text{MgO}) / M(\text{MgO}) = m(\text{Mg}) / M(\text{Mg}),$$

$$m(\text{MgO}) = m(\text{Mg}) \{M(\text{MgO}) / M(\text{Mg})\},$$

$$w(\text{MgO}) = m(\text{MgO}) / m(\text{наважки}),$$

$$m(\text{наважки}) = m(\text{MgO}) / w(\text{MgO}) = \\ = m(\text{Mg}) \{M(\text{MgO}) / M(\text{Mg})\} / w(\text{MgO}).$$

Підстановку чисел та розрахунки здійснить самостійно.

Вибір наважок. Якщо у тексті методики відсутня вказівка, користуємося рекомендаціями із підручника [9]: якщо зважують осад, стехіометрично пов'язаний із аналітом (компонентом, що визначають), то маса осаду залежить від його природи за схемою:

Таблиця 10.1

Залежність між властивостями осаду й наважкою у гравиметрії

Характер осаду	Маса осаду, г
Аморфний, легкий (гідроксиди)	0,07 – 0,1
Кристалічний, легкий (більшість солей)	0,1 – 0,15
Кристалічний, важкий (BaSO_4 та ін.)	0,2 – 0,4
Кристалічний, дуже важкий (PbSO_4 та ін.)	до 0,5

Якщо ж аналіт вилучають з об'єкта, визначаючи його масу за різницею у масі наважки та залишку після вилучення (наприклад, летючої речовини H_2O чи SiF_4), то втрата маси має бути 0,01-0,1 г.

Аліквоти. Порцію розчину можна відважити у спеціальному посуді, або (спосіб менш точний, але й менш трудомісткий) відміряти піпеткою – відібрати аліквоту.

Відбираючи аліквоту, вхідну порцію речовини переводять у мірну колбу певного об'єму, розчиняють, та порцію розчину відмірюють піпеткою. Наприклад, якщо місткості колби та піпетки дорівнюють відповідно 200,00 мл та 20,00 мл, то у аліквоту попадає $(20,00 \text{ мл} / 200,00 \text{ мл}) = 0,100$ частина від вихідної порції.

Використовуючи аліквоти, часто узгоджують сигнали – вихідний для попереднього кроку алгоритму аналізу й вхідний для наступного. Проміжним сигналом є кількість певної речовини, відповідна вмістові аналіту. Ситуація, коли сигнал доводиться послаблювати, є типовою у метрології. Так, в електричних вимірюваннях напругу послаблюють «дільником», точними резисторами, з'єднаними послідовно. На послідовність резисторів подають вхідний сигнал, а з кінців одного з них знімають вихідний.

Приклад 10.2. У методиці гравіметричного визначення сульфатної кислоти з концентрацією $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$ моль/л рекомендовано, щоб у порції розчину, з якої осаджують $\text{BaSO}_4(\text{s})$, було близько 0,1 г сульфура (сірки) у вигляді SO_4^{2-} . Якою піпеткою відміряємо порцію об'єкта?

Розв'язок. Дія 1. За стехіометрією,

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{S}),$$

бо (за стехіометричним індексом у формулі) H_2SO_4 містить 1 S. Із заданої маси приблизно обчислюємо

$$n(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) \approx (0,1 \text{ г}) / (32 \text{ г/моль}) \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Дія 2. Використовуючи оцінку концентрації розчину, обчислюємо, що ця кількість речовини міститься у

$$V = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx (3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) / (2 \text{ моль/л}) \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 1,5 \text{ мл.}$$

Серед поширених піпеток вибираємо місткість $V = 1$ мл, що близька до розрахованої оцінки (і не перевищує її).

Розчинник та осаджувач. у методиці використовують реагенти: «розчинник», щоб розчинити об'єкт; «осаджувач», щоб перевести аналіт в осад (форму осадження). Використовують надлишки реагентів. Занадто великі надлишки шкодять, забруднюючи гравіметричну форму осаду (ту, що ми зважуємо). Леткі при нагріванні реагенти можна брати у подвійній чи навіть

у потрійній кількості, нелеткі – у полуторній кількості.

Приклад 10.3. Об'єми розчинів хлороводневої кислоти, $c(\text{HCl}) = 1,5$ моль/л, як розчинника для ≈ 1 г крейди, та оксалату амонію, $c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2$ моль/л, як осаджувача для $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$.

Розв'язок. Дія 1. Крейду розчиняємо за реакцією

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O},$$
 отже,

$$\Delta n(\text{CaCO}_3(\text{s})) / (-1) = \Delta n(\text{H}^+) / (-2), \Delta n(\text{H}^+) = 2 \cdot \Delta n(\text{CaCO}_3(\text{s})).$$

Щоб не слідкувати за знаками, зручно використовувати абсолютні величини стехіометричних коефіцієнтів. Наважка містить

$$n(\text{CaCO}_3(\text{s})) = m(\text{CaCO}_3(\text{s})) / M(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 1 \text{ г} / (100,09 \text{ г/моль}) \approx 0,01 \text{ моль.}$$

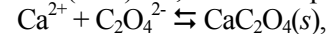
Дія 2. За реакцією розчинення потрібно вдвічі більшу кількість речовини H^+ , ніж взято $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $|\Delta n(\text{H}^+)| = 2 \cdot n(\text{CaCO}_3(\text{s}))$. Беручи надлишок – подвійну кількість розчинника, маємо

$$n(\text{HCl}) \approx 2 |\Delta n(\text{H}^+)| \approx 2 (2 n(\text{CaCO}_3(\text{s}))) \approx 0,04 \text{ моль.}$$

Дія 3. Якщо густина розчину ≈ 1 г/см³, то його об'єм дорівнює

$$V(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / c(\text{HCl}) = 0,04 \text{ моль} / 1,5 \text{ моль/л} \approx 0,027 \text{ л} \approx 30 \text{ мл.}$$

Дія 4. Осаджуючи $n(\text{Ca}^{2+}) \approx 0,01$ моль за реакцією



витрачаємо осаджувач $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ у кількості

$$|\Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})| / 1 = n(\text{Ca}^{2+}) \approx 0,01 \text{ моль.}$$

Подвійна кількість речовини осаджувача $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – це

$$n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = |\Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})| = 2n(\text{Ca}^{2+}) \approx 0,02 \text{ моль.}$$

Дія 5. Осаджувач міститься у

$$V((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = n((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) / c((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,02 \text{ моль} / (2 \text{ моль/л}) \approx 0,01 \text{ л} \approx 10 \text{ мл.}$$

10.2. Розрахунок результату аналізу

Розрахунок ґрунтується на стехіометричних співвідношеннях між кількістю аналіту в наважці (чи аліквоті) та масою гравіметричної форми, здобутої із наважки хімічними перетвореннями.

Приклад 10.4. У методиці, що використана у прикладі 10.1, із наважки доломіту масою $m(\text{наважки}) = 0,1412$ г здобуто оксихінолят магнію, $m(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2) = 0,2162$ г. Обчислити масову частку Mg у доломіті.

Розв'язок. Дія 1. Визначеній масі $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ відповідає:

$$n(\text{Mg}) = n(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2) = m(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2) / M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2) = \\ = (0,2162 \text{ г}) / (312,61 \text{ г/моль}) = 6,916 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Дія 2. Цій кількості речовини відповідає:

$$m(\text{Mg}) = n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}) = (6,916 \cdot 10^{-4} \text{ моль}) \cdot (24,3050 \text{ г/моль}) = \\ = 0,01681 \text{ г.}$$

Дія 3. Визначаючи частку цієї маси від загальної маси наважки, знаходимо масову частку магнію у доломіті:

$$w(\text{Mg}) = m(\text{Mg}) / m(\text{наважки}) = (0,01681 \text{ г}) / (0,1412 \text{ г}) = \\ = 0,1190 = 11,90 \text{ \%}.$$

Алгебраїчні формули. Послідовно підставляючи наведені вище вирази, здобуємо формулу

$$w(\text{Mg}) = F \{m(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2) / m(\text{наважки})\},$$

де «фактор перерахунку» (величина безрозмірна)

$$F = \{M(\text{Mg}) / M(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2)\} = 0,07775.$$

Стехіометричні множники (фактори). У методиках аналізу звичайно наводять готові розрахункові формули, у які навіть підставляють відомі величини – молярні маси, точні наважки й об'єми. Залишається підставити величину виміряного сигналу. Навчаючись, користуємось або «арифметичним» підходом, як у попередніх прикладах, або алгебраїчними перетвореннями у «загальному вигляді» – важливо зрозуміти розв'язок.

Розгляньмо часто використовуваний фрагмент розрахунків. Кількості речовини реагентів, пов'язані хімічними перетвореннями, перераховуємо за стехіометричними коефіцієнтами, часто невеликими цілими числами. У свою чергу, молярна маса пов'язує кількість речовини з масою (як у підрозділі 1.1). Перераховуючи маси, вживаємо так звані *стехіометричні* (або *гравіметричні*, типові у гравіметричних методиках) *множники (фактори)*. Їх утворюємо з молярних мас та стехіометричних коефіцієнтів (подібно тому, як у прикладі 10.4 утворено $F = 0,07775$).

У довідниках наводять як молярні маси, так і стехіометричні множники. Варто засвоїти сенс таких множників, вміти їх обчислювати та знаходити готові значення у довідниках [4].

Приклад 10.5. Стехіометричний множник, що пов'язує маси MgO та Mg у прикладі 10.1.

Розв'язок. У масах $m(\text{MgO})$ та $m(\text{Mg})$ однакові кількості речовини, $n(\text{MgO}) = n(\text{Mg})$. Маємо

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

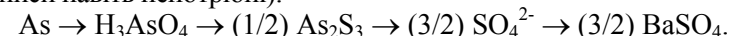
$$m(\text{MgO}) = \{M(\text{MgO}) / M(\text{Mg})\} \cdot m(\text{Mg}),$$

множник при $m(\text{Mg})$ є стехіометричним фактором,

$$F = M(\text{MgO}) / M(\text{Mg}) = \{40,304 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}\} / \{24,3050 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}\} = \\ = 1,6583.$$

Приклад 10.6. У розчині фосфатної та арсенатної кислоти останню відновлюють до арсену(III) й дією сірководню відокремлюють $\text{As}_2\text{S}_3(s)$. Осад розчиняють в азотній кислоті, переводячи сульфур у сульфатну кислоту. Останню визначають гравіметрично, вимірюючи масу осажденного $\text{BaSO}_4(s)$. Який стехіометричний множник пов'язує маси BaSO_4 та As?

Розв'язок. Методика багатоступенева та трудомістка, й приклад є дещо парадоксальним: елемент, що визначають, тут не входить у склад гравіметричної форми. Низці хімічних перетворень відповідає схема з частин хімічних реакцій (повні записи навіть непотрібні):



Згідно із цією схемою

$$n(\text{As}) = (2/3) n(\text{BaSO}_4), m(\text{As}) / M(\text{As}) = (2/3) m(\text{BaSO}_4) / M(\text{BaSO}_4), \\ m(\text{As}) = \{(2/3) M(\text{As}) / M(\text{BaSO}_4)\} \cdot m(\text{BaSO}_4),$$

і стехіометричний множник дорівнює

$$F = (2/3) \cdot M(\text{As}) / M(\text{BaSO}_4) = \\ = \{(2/3) \cdot 74,9216 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}\} / \{233,39 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}\} = 0,2140.$$

10.3. Похибки у гравіметрії

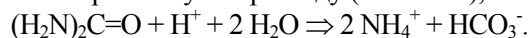
Втрати аналіту через розчинність супроводжують відокремлення й промивання осаджувальної форми, що стехіометрично пов'язана з аналітом. Звичайно уводимо помірний надлишок відповідного реагенту. Великий надлишок може як підвищити розчинність (запобігаючи цьому, $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ осаджують дією не луку, а у буферному середовищі), так і збільшити забруднення осаду (добре мати легкий реагент, такий як NH_3 , надлишок якого відокремлюється термічною обробкою!). Оцінити втрати осаджувальної форми можна методами, розглянутими у прикладах 3.2, 5.13 – 5.19, 7.5, 7.10.

Забруднення осаду. Осаджуючи компонент, що аналізують, прагнуть того, щоб інші компоненти не осаджувались. Умови відокремлення розглянуто у прикладах 3.3, 9.11, 9.12, 9.14, дещо ідеалізованих, бо забруднення може спричинитись й адсорбцією домішок на осадах (особливо колоїдних, із великою поверхнею). Такі забруднення кількісно

оцінюють за моделлю осадів як іонообмінних речовин, що адсорбують іони різних домішок (підрозділ 8.2, «Іонний обмін»). Бажано нелеткі домішки замінити на утворені такими речовинами, що термічно розкладаються, як, наприклад, типові солі амонію. Тому, осаджуючи та промиваючи осади, слабко лужне середовище часто створюють амоніаком або амонійними буферами. Теоретичному розрахунку забруднення заважає брак відповідних довідкових даних.

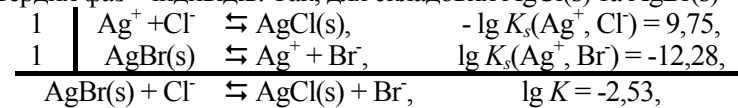
Щоб збільшити розміри частинок осаду, полегшити роботу із осадом та зменшити забруднення, у деяких методиках реагенти осаджувачі генерують за повільною реакцією безпосередньо у реакційній суміші, «осадженням із гомогенних розчинів». Тоді уповільнюється процес утворення центрів кристалізації, отже, утворюється менше число кристалів, які виростають більшими (порівняно з колоїдними частинками у деяких «звичайних» методиках), чистішими й зручніше відокремлюються від розчину. Тут ми не розглядаємо теоретичного обґрунтування таких методик, що потребує рівнянь кінетики гомогенних та гетерогенних процесів із відповідними (здебільшого невідомими) параметрами.

Прикладами осадження із гомогенних розчинів є утворення іона SO_4^{2-} внаслідок гідролізу складного ефіру сульфатної кислоти, такого як $\text{O}_2\text{S}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$, або органічний синтез диметилгліоксиму (диацетилдиоксиму), $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{N}-\text{OH})-(\text{CH}=\text{N}-\text{OH})-\text{CH}_3$, у розведених водяних розчинах за реакцією бутандикетону, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{O})-(\text{CH}=\text{O})-\text{CH}_3$, із гідроксиламіном, $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$. Найпростіший та найуживаніший прийом – повільно змінювати умовний добуток розчинності солей із аніонами – слабкими основами Бренстеда, підвищуючи рН за реакцію гідролізу розповсюдженого реактиву – карбаміду (сечовини),



Інший вид забруднень – утворення твердих розчинів між хімічною формою, що осаджується, та забруднювачем. Для таких розчинів ЗДМ у формі добутку розчинності вже не дійсний, бо тут активність речовини у твердій фазі відрізняється від такої для фази, сформованої хімічним індивідом (нагадаємо, що її в стандартному стані вибирають рівною 1). У речовин, близьких за властивостями та формою кристалів, використовують модель ідеальних розчинів, де активність речовини у твердій фазі змішаного складу відповідає молярній частці цієї речовини в фазі. Якщо хімічні формули речовин, що складають тверду фазу,

подібні за стехіометрією, то константа реакції обміну однієї із речовин із твердої фази на іншу (складові якої – іони в розчині) приблизно дорівнює відношенню добутків розчинності для твердих фаз – індивідів. Так, для складових $\text{AgCl}(\text{s})$ та $\text{AgBr}(\text{s})$



де $r(\text{AgCl})$ та $r(\text{AgBr})$ – масові частки у твердій фазі,

$$r(\text{AgCl}) = n(\text{AgCl}(\text{s})) / \{n(\text{AgCl}(\text{s})) + n(\text{AgBr}(\text{s}))\},$$

$$r(\text{AgBr}) = n(\text{AgBr}(\text{s})) / \{n(\text{AgCl}(\text{s})) + n(\text{AgBr}(\text{s}))\}.$$

Розрахунок сумісного осадження подібний до розрахунків фазової рівноваги для екстракції та іонного обміну (глава 8). У випадку утворення твердих розчинів використовують два різновиди моделі: (1) тверда фаза однорідна й за складом відповідає умові рівноваги із розчином; (2) тверда фаза змінюється за складом відповідно до умов рівноваги з розчином для зовнішнього шару осаду.

Ще один вид забруднення – оклюзія, компактне включення частинок однієї макроскопічної фази у частинки іншої, наприклад, крапельок розчину в кристали.

Одним із методів боротьби із забрудненнями є повторне осадження. Тверду фазу відокремлюють, розчиняють та знову осаджують. У проміжному розчині концентрація домішок менша, ніж у вихідному, отже, у повторно осаджену речовину попадає менше домішок.

Ми тут не подаємо розрахунків забруднення осадів. Студентів, що хочуть розібратися у цій проблемі, одсилаємо до тексту та вправ у підручнику підвищеного типу [1, гл. 8, 9].

10.4. Вправи

Вправа 10.1. Із речовини А масою m здобуто речовину В:

Яке відношення кількостей речовини вихідного реагенту А й продукту В та маса продукту В?

Вправа 10.2. Прожаривши наважку 1,6340 г торфу «до постійної маси», одержали 0,4102 г залишку. Яка масова частка попелу у торфі?

Таблиця 10.2

Варіант	Речовина А	$m(A)$, г	Речовина В
<i>a</i>	Fe ₃ O ₄	464,0	Fe
<i>b</i>	Ag ₂ S	6,200	Ag
<i>c</i>	CaHPO ₄	620,0	P
<i>d</i>	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	31,0	CaO
<i>e</i>	Na ₂ B ₄ O ₇	10,10	HBO ₂
<i>f</i>	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	600,0	Al
<i>g</i>	Cu ₂ O	28,80	Cu
<i>h</i>	Cu ₅ FeS ₄	5,040	CuO
<i>i</i>	KClO ₃	24,50	O ₂
<i>j</i>	FeS ₂	12,00	Fe ₂ O ₃
<i>k</i>	AgNO ₃	34,00	Ag ₂ O
<i>l</i>	Na ₂ CO ₃	21,20	NaCl
<i>m</i>	CaCl ₂	22,20	Ca ₃ (PO ₄) ₂
<i>n</i>	NaOH	8,000	Na ₃ PO ₄
<i>o</i>	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	62,00	NH ₄ MgPO ₄

Вправа 10.3. Визначаючи вміст купруму в стопі, із розчину його наважки, 0,2152 г, здобуто електролізом 0,0898 г міді. Яка масова частка купруму в стопі?

Вправа 10.4. Наважку 0,1000 г стопу оброблено азотною кислотою. Залишок ауруму, що не розчинився, відокремлено від розчину, промито й прожарено. Його маса 0,0724 г. Яка масова частка ауруму в стопі?

Вправа 10.5. Обчисліть кількість речовини, що міститься в аліквотах, об'єм яких 20,00 мл:

- (*a*) розчину наважки 0,4903 г K₂Cr₂O₇, що розведений до 200,0 мл;
 (*b*) розчину наважки 0,3160 г KMnO₄, що розведений до 200,0 мл;
 (*c*) розчину наважки 0,6303 г H₂C₂O₄·2 H₂O, що розведений до 200,0 мл.

Вправа 10.6. Обчисліть масу наважки поданих нижче речовин, якщо аліквота об'ємом 20,00 мл, що відібрана від наважки, розчиненої у 200,0 мл, містить $1,000 \cdot 10^{-3}$ моль таких речовин: (*a*) K₂Cr₂O₇; (*b*) KMnO₄; (*c*) H₂C₂O₄·2 H₂O.

Вправа 10.7. Яку масу речовини містить аліквота, об'єм якої 20,00 мл, якщо концентрація розчину дорівнює:

$$(a) c(K_2Cr_2O_7) = 0,01000 \text{ моль/л;}$$

$$(b) c(KMnO_4) = 0,01000 \text{ моль/л;}$$

$$(c) c(H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O) = 0,01000 \text{ моль/л.}$$

Вправа 10.8. Вибрати місткість піпетки, щоб аліквота містила близько заданої маси речовини. Розглянути такі концентрації розчинів й маси речовини у аліквоті:

$$(a) c(K_2Cr_2O_7) = 0,01000 \text{ моль/л, } m(K_2Cr_2O_7) = 0,5 \text{ г;}$$

$$(b) c(KMnO_4) = 0,01000 \text{ моль/л, } m(KMnO_4) = 0,3 \text{ г;}$$

$$(c) c(H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O) = 0,01000 \text{ моль/л, } m(H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O) = 0,1 \text{ г.}$$

Вправа 10.9. Яку місткість мірної колби слід вибрати, щоб, розчинивши в ній наважку масою 1,0000 г, відібрати аліквоту об'ємом 20,00 мл, що містить близько заданої кількості речовини? Розглянути величини:

$$(a) n(K_2Cr_2O_7) = 0,0002 \text{ моль; } (b) n(KMnO_4) = 0,0002 \text{ моль;}$$

$$(c) n(H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O) = 0,0005 \text{ моль;}$$

$$(d) n(Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O) = 0,0005 \text{ моль.}$$

Вправа 10.10. Нижче наведено методики, часто із подробицями, виправданими на етапі навчання. Дайте відповідь:

1. Укажіть форми – осадження та гравіметричну.
2. Напишіть рівняння реакцій.
3. Дайте рекомендацію межі мас гравіметричних форм.
4. Яке співвідношення концентрацій осаджувача та аналіта відповідає методиці?
5. Розрахуйте значення гравіметричного фактора.
6. Виведіть рівняння для розрахунків кінцевого результату аналізу.
7. Поясніть роль кожного із використаних хімічних реактивів та потрібний діапазон їх концентрацій.
8. Оцініть рН та йонну силу розчину, із якого осаджують.
9. Які довідкові дані необхідні, щоб оцінити методичну складову похибки визначення компонента?
10. Оцініть похибку, зумовлену розчинністю осаду при осадженні та при промиванні.
11. Запропонуйте процедури, що:
 - забезпечують утворення осаду із більшими за розміром кристалами,
 - зменшують розчинність форми осадження,
 - збільшують чистоту осаду.

Методика № 1. Аналізуючи жаростійкі бронзи, силіцій (із масовою часткою від 0,2 до 8%) визначають гравіметричним

методом. На аналітичних терезах беруть точну наважку бронзи масою $m \approx 2$ г, вміщують у склянку місткістю 300 мл, доливають 30 мл суміші кислот ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 2$), накривають годинниковим склом й розчиняють при нагріванні. Споліскують скло й стінки склянки водою, додають 20 мл сульфатної кислоти (1:1) й випаровують (тут і далі розчини із сульфатною чи хлороводною кислотою нагріваємо, поки не з'явиться біла пара). Охолодивши, споліскують стінки склянки водою й знову випаровують. Охолоджують, додають розчин із $c(\text{HCl}) = 3 - 5$ моль/л й 150–200 мл води, нагрівають до повного розчинення солей. Осад, що не розчинився, фільтрують через фільтр середньої щільності й промивають гарячою HCl (1:100) до негативної реакції промивних вод на купрум (із розчином гексаціаноферату(II) калію), потім 3–4 рази гарячою водою. Фільтрат випаровують. Охолодивши, стінки склянки споліскують й знову випаровують. Охолодивши, додають 150–200 мл води й нагрівають до повного розчинення солей, а осад, що не розчинився, відфільтровують й промивають гарячою HCl (1:100). Обидва осади разом із фільтром вміщують у попередньо зважений платиновий тигель, висушують, поступово спопеляють, уникаючи утворення карбиду силіцію, та прожарюють при 1000–1100 °С до постійної маси. Тигель із осадом зважують (m_1). До осаду додають 1-2 краплі води, 1 мл HF , 2-3 краплі концентрованої H_2SO_4 , обережно випаровують й сухий залишок прожарюють при 1000–1100 °С протягом 15–25 хв. Охолодивши в ексікаторі, тигель знову зважують (m_2).

Методика № 2. Аналізуючи алюмінієві стопи, силіцій (із масовою часткою від 0,1 до 3 %) визначають гравіметричним методом. На аналітичних терезах беруть точну наважку $m \approx 1$ г стопу, вміщують у порцелянову чашку й розчиняють у 100 мл суміші кислот (200 мл HNO_3 + 100 мл HCl + 600 мл H_2SO_4 (1:1)). Розчин випарюють до початку виділення білої пари й ще протягом 5 хв. Частково охолодивши, солі у чашці розчиняють у 10 мл HCl (1:1) й 150 мл води, нагріваючи. Осад, що не розчинився, відразу фільтрують через фільтр “біла стрічка”, 10 разів промивають гарячим розчином HCl (масова частка 2%) й тричі гарячою водою. Фільтрат і промивні води знову випаровують до появи білої пари. Солі, що випали, розчиняють у 150 мл гарячої води й додатково відфільтровують силіцієву кислоту (H_2SiO_3), що залишилася у розчині після першого випаровування. Промиті об'єднані осади із фільтром вміщують у платиновий тигель, підсушують та обережно спопеляють, не даючи паперу загорітися, й прожарюють

у муфельній печі при температурі 900–1000 °С до постійної маси. Тигель зважують (m_1). У тигель із прожареним осадом, забрудненим домішками, доливають 3–4 краплі концентрованої H_2SO_4 , (1:1) й 5 мл HF , обережно випаровують до повного видалення білої пари й прожарюють при 900–1000 °С до постійної маси. Тигель із осадом зважують (m_2).

Методика № 3. Аналізуючи алюмінієві стопи, нікол (із масовою часткою від 0,5 до 8 %) визначають гравіметричним методом. На аналітичних терезах беруть точну наважку стопу масою $m \approx 1$ г, вміщують у склянку місткістю 400 мл й розчиняють при нагріванні у суміші 30 мл HCl (1:1) й 5 мл HNO_3 . Кип'ятять (видаляючи оксиди азоту), додають 150 мл води, 40 мл розчину винної чи лимонної кислоти ($w = 25\%$) й розчин амоніаку до появи запаху або синього забарвлення розчину (від комплексних сполук купруму та ніколу із амоніаком). Додають по краплях розчин HCl (1:1) до знебарвлення й нагрівають до 70 °С. При постійному перемішуванні додають 20 мл водяного розчину диметилглюксиму ($w = 0,5\%$), 2–3 краплі метилового червоного, розчин амоніаку до лужної реакції й надлишок його у 8–10 крапель. Розчин із осадом диметилглюксимате ніколу, що випав, нагрівають при 70 °С протягом 30 хв. Перевіряють повноту осадження. Осад відфільтровують, промивають 4–5 разів гарячою водою, розчиняють у 30 мл гарячої HCl (1:1), знову осаджують та фільтрують, промивають й злегка підсушують на фільтрі. Осад із фільтром знімають з лійки, загортають у чистий безпопеловий фільтр, вміщують у чистий, прожарений й доведений до постійної маси (m_0) порцеляновий тигель. Обережно спопеляють, не даючи загорітися паперові фільтра, й 1 год прожарюють при 600–650 °С, охолоджують у ексікаторі й зважують (m_1).

Методика № 4. Аналізуючи безолов'яні бронзи, алюміній (із масовою часткою від 3 до 13 %) визначають гравіметрично. На аналітичних терезах беруть наважку стопу у $m \approx 1$ г, вміщують у склянку місткістю 250 мл, накривають годинниковим склом й розчиняють при нагріванні у 15 мл HNO_3 (1:1). Розчинивши пробу, споліскують стінки склянки невеликою кількістю води, кип'ятять (видаляючи оксиди азоту), розводять до загального об'єму 100–150 мл, додають 7 мл H_2SO_4 (1:4) й виділяють мідь електролізом. У електроліт додають 3 мл розчину хлориду амонію ($\rho = 20$ г/л), 3–5 крапель метилового червоного, нагрівають до кипіння й обережно (по краплях) додають амоніак до жовтого забарвлення розчину над осадом. Додають ще 10 крапель амоніаку

й кип'ятять протягом 1-2 хв. Осад відфільтровують, промивають на фільтрі гарячим розчином хлориду амонію й розчиняють на фільтрі у 20 мл гарячої H_2SO_4 (1:4), що доливають частинами. Розчин збирають у склянку, нейтралізують розчином амоніаку за метиловим червоним й додають 1 мл конц. H_2SO_4 . Із розчину, об'єм якого не має перевищувати 50 мл, електролізом видаляють ферум й відокремлюють діоксид мангану (утворюється окисненням на аноді). До розчину (із об'ємом 100 – 120 мл) додають 5 – 10 г ацетату натрію або амонію й осаджують алюміній розчином оксихіноліну ($\rho = 30$ г/л), додаючи останній у кількості 0,5 - 0,7 мл / (мг Al). Розчин нагрівають до 60 - 70 °С й відстоюють при цій температурі протягом 3 – 4 год. Осад фільтрують через зважений (m_1) фільтруючий тигель при відсмоктуванні, промивають гарячою водою до повного знебарвлення промивних вод. Тигель із осадом висушують у сушильній шафі при 130 – 140 °С до постійної маси й зважують (m_2).

Методика № 5. Аналізуючи титано-магнієві руди, діоксид силіцію (w від 1 до 40 %) визначають гравіметрично. На аналітичних терезах беруть наважку $m \approx 0,5$ г, вміщують у платиновий тигель, додають 0,7 г карбонату натрію, ретельно перемішують й стоплюють суміш при 950 – 1000 °С протягом 20 – 40 хв. Тигель з продуктом охолоджують, вміщують у склянку місткістю 300 мл, додають 30 мл HCl (1:1), накривають годинниковим склом й нагрівають до повного розчинення. Тигель виймають зі склянки й обмивають малою кількістю води. До розчину додають 1 мл пероксиду водню, випаровують до відсутності шару рідини, додають 5 -10 мл HCl , кілька крапель H_2O_2 , нагрівають до 50 – 60 °С, додають 10 мл розчину желатини, перемішують протягом 2 – 3 хв й залишають на 10 -15 хв для повної коагуляції осаду (силікатної кислоти). Додають 40 -50 мл теплої води, 5 мл HCl (1:1), перемішують, відстоюють протягом 2-3 хв. Розчин фільтрують через фільтр середньої щільності, додавши на фільтр невелику кількість маси фільтрувального паперу. Осад силіцієвої кислоти кількісно переносять на фільтр й промивають 6 - 7 разів теплою HCl (1:50), потім 5 - 6 разів теплою водою. Фільтр із осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, спопеляють й прожарюють при 1000 - 1100 °С протягом 1-1,5 год. Тигель із осадом охолоджують у ексікаторі й зважують (m_1). Осад у тиглі обережно змочують водою, додають 3 - 4 краплі H_2SO_4 (1:1), 5 – 6 мл HF й випаровують до виділення пари сульфатного ангідриду. Прожарюють тигель із залишком при

1000 – 1100 °С протягом 10 – 20 хв, охолоджують у ексікаторі й зважують (m_2).

Методика № 6. Аналізуючи сталі (із w (купруму) $\leq 0,5\%$, що не містить кобальту й вольфраму), нікол (із масовою часткою від 1 до 30 %) визначають гравіметрично. Наважку сталі (m), що містить 15 - 30 мг ніколу, вміщують у склянку місткістю 400 мл, розчиняють при нагріванні у 25 - 30 cm^3 HCl (1:1), окиснюють 5 – 7 cm^3 конц. HNO_3 , додаючи її по краплях, та випаровують розчин. До сухого залишку доливають 10 cm^3 HCl (1:1), випаровують до сухого стану й витримують не менше за 1 год при 130 °С. Охолодивши, додають 10 cm^3 HCl (1:1), нагрівають, розчинюючи солі, додають 100-150 cm^3 гарячої води, нагрівають до кипіння й відразу фільтрують через фільтр «біла стрічка». Фільтр із осадом тричі промивають гарячою HCl (1:10), потім гарячою HCl (1:1000) до повного видалення іонів феруму (контроль за реакцією із тіоціанатом амонію), вміщують у платиновий тигель, висушують й спопеляють. До осаду додають 2-5 cm^3 HF й 0,5 cm^3 H_2SO_4 (1:1), випаровують до видалення пари H_2SO_4 , залишок стоплюють із 2 - 3 г піросульфату калію. Стоп вилужують гарячою водою у склянці, додають 5 cm^3 HCl (1:1) й розчин фільтрують через фільтр «біла стрічка». Осад промивають 2 - 3 рази теплою водою. Цей фільтрат об'єднують з попереднім, додають 40 cm^3 розчину винної кислоти, амоніак до рН 8 - 9 (тут і далі рН визначають за універсальним індикатором), воду до об'єму ≈ 400 cm^3 , підкислюють HCl (1:4) до рН 4 - 6, підігрівують до 50 °С, додають 25-30 cm^3 розчину диметилглюксиму (розчин в етанолі, мас. частка 1 %) й амоніаку до рН 8 – 9, постійно перемішуючи. Відстоявши осад, перевіряють повноту осадження, додаючи розчин диметилглюксиму. Залишають не менше ніж на 1 год при 40 – 60 °С. Фільтрують через папір «біла стрічка», осад промивають гарячою водою до видалення іонів феруму й розчиняють на фільтрі у гарячій HCl (1:1), фільтр промивають гарячою водою. Розчин розводять водою до об'єму ≈ 400 cm^3 й знову осаджують нікол, додаючи 5 – 15 cm^3 розчину винної кислоти, 10 – 25 cm^3 розчину диметилглюксим й амоніак до рН 8- 9. Залишають на 1 год при 40-60 °С, фільтрують через скляний фільтруючий тигель №3, висушений при 115 - 125 °С до постійної маси й зважений, промивають теплою водою та 3 - 4 рази етиловим спиртом (1:3). Тигель із осадом висушують у сушильній шафі при температурі 115 - 125 °С до постійної маси, охолоджують в ексікаторі й зважують (m_1).

Методика № 7. Аналізуючи вогнетривкі матеріали, діоксид цирконію визначають гравіметрично. На аналітичних терезах беруть наважку, $m \approx 0,5$ г, й стоплюють у платиновому тиглі з 12 г суміші карбонату з тетраборатом натрію (1:1), нагріваючи газовим пальником. Тигель зі стопом витримують 1 год в електричній печі при 1100 ± 20 °С. Пробу вважають за розкладену, якщо рідкий стоп є прозорим. Тигель охолоджують до ≈ 100 °С, вміщують у склянку місткістю 400 мл, накривають годинниковим склом й обробляють 100 мл НСІ (1:1). Розчинивши стоп, тигель й годинникове скло споліскують над склянкою гарячою водою. До розчину додають 20 мл етилового спирту й випаровують на водяній бані насухо. Залишок змочують НСІ (1:1) й висушують протягом 2 год при 110 - 120 °С. Охолодивши, до залишку додають 20 мл НСІ (1:1) й (через 5–7 хв) 100 мл гарячої води. Підігривають й фільтрують через фільтр «синя стрічка» у мірну колбу місткістю 500 мл. Осад на фільтрі промивають кілька разів гарячим розчином НСІ (1:5). Фільтр із осадом вміщують у платиновий тигель, обережно висушують, спопеляють й прожарюють в електричній муфельній печі протягом 30–40 хв при 1100 ± 20 °С. Охолодивши, попіл змочують декількома краплями води, додають 8 - 10 мл розчину HF ($w = 40\%$) й 5 краплями H_2SO_4 (1:1). Вміст тигля випаровують на закритій електроплитці, не доводячи до кипіння. Залишок у тиглі стоплюють із Na_2CO_3 та $Na_2B_4O_7$ (1 : 1). Стоп розчиняють у 25 мл НСІ (1:1) й приєднують до згаданого вище розчину в мірній колбі місткістю 500 мл, доводять до мітки водою, перемішують. Відмірюють 100 мл отриманого розчину й переносять у склянку місткістю 250 мл, додають розчин амоніаку до легкого скаламутнення, швидко додають 12 мл H_2SO_4 (1:1), потім 5 мл пероксиду водню ($w = 25\%$), 50 мл розчину фосфату амонію ($w = 10\%$) й осаджують фосфат цирконію при слабкому кипінні протягом 25 хв, обережно фільтрують через фільтр «синя стрічка» й збирають осад. Осад на фільтрі промивають 3-4 рази H_2SO_4 ($w = 2\%$) із доданком 1 г фосфату амонію на 1000 мл розчину, змивають розчином H_2SO_4 (мас. частка 2 %) із фільтра у склянку, у якій осаджували фосфат цирконію, й додають 100 мл цієї ж кислоти, кілька крапель розчину пероксиду водню (мас. частка 25 %) й 5 мл розчину фосфату амонію (мас. частка 10 %). Розчин із осадом нагрівають, кип'ятять протягом 3 хв й фільтрують через той же фільтр. Осад на фільтрі промивають розчином NH_4NO_3 ($w = 5\%$) до відсутності сульфатів (за реакцією із розчином $BaCl_2$ із $w = 10\%$). Фільтр

переносять у зважений корундовий тигель, висушують, обережно спопеляють й прожарюють в електричній муфельній печі при 1150 °С до постійної маси у ексикаторі й зважують (m_1).

Відомі: $\lg K_s(ZrO^{2+}, 2 H_2PO_4^-) = -17,64$; для Zr^{4+} та OH^- : $\lg \beta_1 = 13,2$, $\lg \beta_2 = 25,3$, $\lg \beta_3 = 35,1$, $\lg \beta_4 = 44,2$, $\lg \beta_5 = 54,0$.

Методика № 8. Аналізуючи залізо у сталевому дроті гравіметричним методом, у хімічну склянку місткістю 100–150 мл вміщують узятую на аналітичних терезах наважку ($m \approx 0,1$ г). Доливають 10 мл розчину із $c(HCl) = 2$ моль/л, 1 мл концентрованої НСІ та 1 мл концентрованої HNO_3 . Накривають годинниковим склом й нагрівають у витяжній шафі на водяній чи повітряній бані. Розчинення закінчується за 30 хв, годинникове скло обмивають над склянкою, розчин розводять водою до 50–60 мл й фільтрують через фільтр «червона стрічка» діаметром 7 см у склянку місткістю 200–250 мл. Фільтр ретельно відмивають від іонів Fe^{3+} . Промивають водою, поки папір фільтра не стане білим. Перевіряють повноту відмивання краплинною реакцією із тіоціанатом амонію чи гексаціанофератом(II) калію. Фільтрат нагрівають майже до кипіння й додають по краплях розчин амоніаку (1 : 1), постійно перемішуючи скляною паличкою до появи незникаючої каламуті. Осадження вважають закінченим при явному запахові амоніаку, його повноту перевіряють, додаючи краплю амоніаку у відстояний прозорий розчин над осадом. Витримують на киплячій водяній бані протягом 30 хв й фільтрують через фільтр «червона стрічка» діаметром 9 см. Декантують розчин й промивають осад декантацією у склянці розчином NH_4NO_3 із мас. часткою 2%, до якого додано декілька крапель амоніаку. Переводять осад на фільтр й промивають тією ж ромивною рідиною до негативної реакції на Cl^- та 3 - 4 рази гарячою водою. Слід повністю вилучити Cl^- , бо $FeCl_3$ є летким при температурі > 315 °С, що може призвести до втрати заліза.

Промитий осад із фільтром переносять у висушений, прожарений та зважений (m_1) тигель й підсушують невеликим полум'ям пальника. Коли пара припинить виділятися, нагрівання підсилюють. Спопеляють без загоряння фільтра. Якщо фільтр зайнявся, слід відставити пальник. Не можна дмухати на полум'я фільтра. Коли фільтр перестане димитися, полум'я підсилюють – наліт на тиглі повинний цілком вигоріти. Тигель із осадом прожарюють у муфельній печі при температурі 800 – 1000°С протягом 30 - 40 хв, охолоджують в ексикаторі та зважують (m_2).

Методика № 9. Аналізуючи гравіметричним методом сіль магнію на його вміст, на аналітичних терезах беруть наважку, m_0 ,

солі, що містить 20-30 мг магнію. Її розчиняють у 5 мл HCl (1:1) та розводять водою до 100 мл. Додають 2 краплі розчину індикатору метилового червоного й 20 мл розчину ($w = 10\%$) гідрофосфату амонію. Безперервно перемішуючи, додають по краплях концентрований амоніак (до переходу червоного забарвлення у жовте) й надлишок амоніаку. Залишають на 24 год, упевнюються у повноті осадження, фільтрують через фільтр «синя стрічка», промивають осад розчином амоніаку (1:10) до негативної реакції на Cl⁻ (проба із AgNO₃ в присутності HNO₃). Фільтр просушують, виймають з лійки і, повернувши вгору конусом над листом чорного глянцевого паперу, обережно обтискують його пальцями, зсипаючи осад з фільтра на папір. Осад на папері закривають переверненою склянкою чи лійкою. Фільтр із залишком осаду вміщують у прожарений та зважений тигель, змочують (з піпетки) розчином нітрату амонію (мас. частка 30 %), щоб просочити фільтр розчином, але не було рідини на дні тигля. Фільтр повільно висушують у муфельній печі при температурі нижче за 240⁰C, при цьому нітрат амонію окиснює частки вуглецю фільтра й попіл стає зовсім білим. Після згоряння фільтра тигель із попелом прожарюють при 800-1000⁰C. Охолодивши у ексикаторі, тигель ставлять на лист глянцевого паперу й обережно зсипають осад у тигель на визолений фільтр. Залишок, що не струшується з паперу, змітають у тигель м'яким пензликом. Тигель із осадом ставлять у ненагріту муфельну піч й поступово підвищують температуру печі до 1000-1100⁰C. Повторно прожарюючи, доводять тигель до постійної маси Mg₂P₂O₇.

Методика № 10. Аналізуючи флюс для зварювання на вміст оксиду силіцію (масова частка від 10,0 до 50,0 %), на аналітичних терезах точно відважують $m_0 \approx 0,5$ г флюсу, стоплюють при 950–1050⁰C із 6 г суміші 5 масових частин Na₂CO₃ + K₂CO₃ та 1 частини H₃BO₃ протягом 30 хв у платиновому тиглі з кришкою. Стоп виливають на поліровану пластину із нержавіючої сталі. Тигель, кришку й стоп вміщують у порцелянову чашку діаметром 12–13 см, доливають 50 мл HCl (1:1). Запобігаючи розбризкуванню, чашку накривають склом. Розклавши стоп, тигель й кришку витягають та ретельно обмивають водою. Розчин випарюють насухо, до залишку додають 20–25 мл HCl (1:1) та 20–25 мл етилового спирту. Випарювання із HCl та C₂H₅OH повторюють. До сухого залишку доливають 20–25 мл HCl (1:1), нагрівають, доливають 70–80 мл гарячої води та нагрівають до кипіння. Фільтрують через фільтр «біла стрічка», осад промивають 5–6 разів гарячою HCl (1:95) та кілька разів гарячою водою. Із фільтрату знову видаляють залишки H₂SiO₃, як вказано вище, але без обробки спиртом. Осад зберігають. Фільтрат випарюють

насухо. До сухого залишку доливають 30–35 мл HCl (1:1), нагрівають до розчинення солей, доливають 7–10 мл желатини, перемішують, залишають на 10–15 хв, додають 50–60 мл гарячої води, перемішують й фільтрують через фільтр «біла стрічка» із нанесеною масою фільтрувального паперу. Осад H₂SiO₃ промивають 5–6 разів гарячою HCl (5:95) та кілька разів гарячою водою. Осади поєднують, переносять у платиновий тигель, висушують та прожарюють при 950-1050⁰C протягом 30–35 хв, охолоджують в ексикаторі та зважують (m_1). До прожареного осаду доливають 5-10 крапель H₂SO₄ (1:1), 5–8 мл HF й випарюють насухо. Залишок прожарюють при 950-1050⁰C протягом 3-5 хв, охолоджують та зважують (m_2).

Методика № 11. Аналізуючи фосфатний мінерал, на аналітичних терезах точно відважують $m_0 \approx 0,3-0,35$ г зразка, що попередньо подрібнений та висушений при 105⁰C. Наважку вміщують у конічну колбу місткістю 250 мл, додають 10 мл концентрованої HCl та 2 мл концентрованої HNO₃, накривають годинниковим склом й обережно кип'ятять протягом півгодини. Знімають, обмивають (у колбу) годинникове скло, додають 20 г цитрату амонію, 5 мл HCl та 60 мл магнезійної суміші (готують, розчиняючи 400 г MgCl₂·6 H₂O та 300 г NH₄Cl у 1500 мл гарячої води й додаючи NH₃ до лужної реакції), нейтралізують концентрованим NH₃ й додають 2 мл надлишку NH₃. Розводять водою до 150 мл, закривають корком, струшують кілька разів (з інтервалом по півгодини) й залишають на ніч.

Осад відокремлюють на фільтрі з щільного паперу, промивають колбу й осад невеликим об'ємом розведеного (1:20) розчину NH₃. Решту осаду в колбі розчиняють у 40 мл HCl (1:4) й цим розчином обробляють осад на фільтрі. Потім ще промивають колбу та фільтр додатковою порцією кислоти. До суміші утворених розчинів (загального об'єму 75–100 мл) додають 0,3 г цитринової кислоти, 1 мл магнезійної суміші й, перемішуючи, концентрований NH₃ до лужної реакції й надлишок у 5 мл NH₃. Залишають, час від часу перемішуючи, на 4,5 год. Осад переносять на щільний фільтр, промивають розведеним NH₃, переносять у платиновий тигель, спопеляють, прожарюють при 900⁰C до вигорання вуглецю й при 1050-1100⁰C до постійної маси. За масою залишку розраховують результат аналізу.

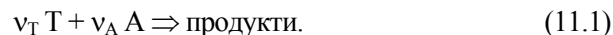
11. ТИТРИМЕТРИЯ: СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ

11.1. Загальні відомості про титриметрію

Титриметрія – компенсаційний метод вимірювання.

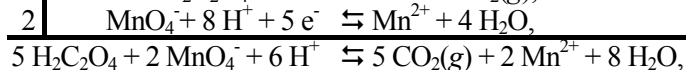
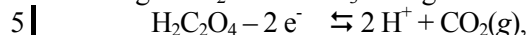
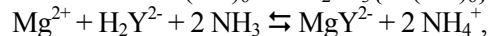
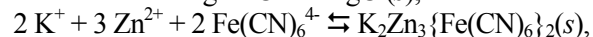
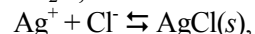
У багатьох методах хімічного аналізу використовують залежність між складом об'єкта та фізичною властивістю (масою або об'ємом виділеної фази; оптичними властивостями – випромінюванням, поглинанням, заломленням або обертанням площини поляризації світла; електричними властивостями – електропровідністю, потенціалу, струму на поляризованому електроді і т. ін.). У термінах метрології – науки про вимірювання – це методи відхилення.

У титриметрії до системи додають змінну міру – кількість речовини реагенту Т (його називаємо титрантом), що вступає у реакцію із аналітом – компонентом А, що його визначають (титрують)



Реакція має бути із достатньо повним перебігом й швидкою (щоб аналіз не забрав забагато часу). Не мають заважати і реакції із іншими компонентами розчину.

Приклади реакцій, вживаних у титриметрії:



де (у послідовності запису реакцій) аналіти – це H^+ (або OH^-), HAc , Cl^- , Zn^{2+} , Mg^{2+} , $H_2C_2O_4$; титранти – це OH^- (або H^+), OH^- , Ag^+ , $Fe(CN)_6^{4-}$, H_2Y^{2-} (Y^{4-} – аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти), MnO_4^- ; допоміжні реагенти (в надлишку, у кількості, що точно не вимірюють) – це K^+ , компоненти рН-буферного середовища NH_3 та NH_4^+ , H^+ (останній приклад).

За метрологією, титриметрія – компенсаційний метод. Кількість аналіту компенсують змінною мірою, доданком титранту. Приклад компенсаційного методу в механічних вимірюваннях – зважування на терезах, де компенсують моменти гравітаційної сили від невідомої маси на одному із плечей важеля та від комплексу гир (міри) на іншому плечі. Повній компенсації

відповідає нульова позначка («нульовий метод»), а мале відхилення відповідає малій поправці, що компенсує різницю мас. В електриці компенсаційними методами є вимірювання із мостами.

Стехіометричні співвідношення. Кількість доданого титранту звичайно вимірюють через об'єм доданого розчину відомої концентрації. Вживають також менш зручні, але точніші методи із вимірюванням маси розчину. Титрант уводять поступово, намагаючись визначити *точку стехіометрії* (її часто називають точкою еквівалентності). у ній титрант додано до аналіту в стехіометричному співвідношенні, для якого змінна де-Донде (1.8) дорівнює

$$\xi = n(A) / v_A = n_{st}(T) / v_T, \quad (11.2)$$

де індекс «st» вказує на стехіометричний доданок титранту. Цього співвідношення достатньо, щоб зрозуміти принципи розрахунків у титриметрії за визначеннями величин, обговореними у главі 1.

Комбінуючи (11.2) із цими визначеннями, ми можемо пов'язувати між собою не кількості величини аналіту й титранту, а інші величини, пов'язані із кількістю речовини, такі як маси реагентів, концентрації та об'єми розчинів тощо. Як і в главі 1, попереджуємо, що досить розуміння сенсу визначень, й Ви зумієте відтворити метод розв'язання та вивести необхідні формули. Не варто запам'ятовувати формули чи користуватись взятими із підручників готовими розробками. у цій главі ми спробуємо показати розв'язок задач у числах, а також виведення формул, для різноманітних ситуацій, що виникають у титруванні. Принагідно обговоримо сенс та роль еквівалентів у обговоренні титрування. Намагатимемось, щоб приклади стосувалися ситуацій, близьких до реальних.

У розділі 11.1 обмежимося співвідношеннями між концентраціями та об'ємами розчинів, що нам знадобляться в наступній главі, де розглядатиметься теорія титрування. Виведені формули не будемо вживати як готові у цій главі, вважаючи за краще вивести їх повторно. Ми навіть не будемо нумерувати формули окремо від прикладів, де вони виведені.

Типова ситуація в титруванні, коли відомі об'єми розчинів – аналіту, V_A , хоч би приблизно, та титранту, V_T , виміряний нами. Оскільки молярна концентрація розчину, за визначенням, це відношення кількості відповідної речовини до об'єму розчину, то у точці стехіометрії маємо

$$n(A) = V_A c(A), \quad n_{st}(T) = V_{T,st} c(T),$$

і, підставляючи ці значення у співвідношення (11.2), оцінюємо об'єм титранту, що відповідає точці стехіометрії,

$$V_{T, st} = \{V_A c(A) / v_A\} / \{c(T) / v_T\}. \quad (11.3)$$

Щоб віднайти точку стехіометрії, найпростішу оцінку дістаємо, використовуючи індикаторні системи. Їх вибір та характеристики докладніше обговоримо у наступній главі.

11.2. Результат кислотно-основного титрування

Згідно з (11.2),

$$n(A) = (v_T/v_A) n_{st}(T) = (v_T/v_A) c_0(T) V_{T, st},$$

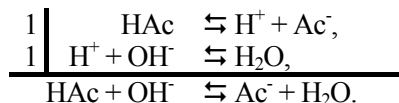
де індекс 0 – для розчину перед змішуванням при титруванні.

Не використовуйте готових формул, а виводьте їх за визначеннями величин, такими як: «Масова концентрація дорівнює відношенню маси речовини до об'єму розчину». Основа формул – співвідношення між складом та сигналом (витратою титранту). Стежте за співвідношеннями *із кінця до початку методики*. Порівнюйте не маси, а кількості речовини – маси, поділені на молярні маси, або добутки молярних концентрацій розчину на його об'єм. Якщо титрують аліквоту, то вихідну кількість множимо на аліквотне відношення, (V_{Π} / V_{κ}) , де V_{Π} – об'єм піпетки, а V_{κ} – колби.

Приклад 11.1. *Визначення масової частки оцтової кислоти у льодяній оцтовій кислоті.* У колбочку із притертою пробкою відважили 2,1891 г об'єкта, додали ≈ 25 мл води, кількісно перенесли у мірну колбу та розвели дистильованою водою до загального об'єму 500,1 мл (місткості колби). Аліквоту 25,03 мл титровано (індикатор – фенолфталеїн) 18,1 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0983$ моль/л.

Розв'язок. Розгляньмо розрахунок «за діями». Паралельно виведімо рівняння, яке звичайно наводять у тексті методики аналізу.

Дія 1. Титрант – це NaOH (іон OH⁻), аналіт – це HAc. Реакція (11.1) -



На 1 частинку HAc витрачається 1 частинка OH⁻ (1 формульна одиниця NaOH), й у точці стехіометрії

$$\xi = n(\text{HAc}) / v_{\text{HAc}} = n_{st}(\text{OH}^-) / v_{\text{OH}} = n(\text{HAc}) = n_{st}(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) V_{st} = (0,0983 \text{ моль/л}) (18,1 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 1,779 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

де взято до уваги, що 1мл = 10⁻³ л. У точці стехіометрії збігаються $n(\text{HAc})$ у аліквоті та $n_{st}(\text{OH}^-) = n_{st}(\text{NaOH})$, й фрагмент формули -

$$n(\text{HAc}) = n_{st}(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) V_{st},$$

де V_{st} - у літрах. Позначаючи малою літерою v об'єм у мілілітрах (саме у цих одиницях ми його зчитуємо з бюретки!), матимемо

$$V_{st} = 10^{-3} v_{st}, n(\text{HAc}) = n_{st}(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) 10^{-3} v_{st}.$$

Дія 2. Кількість речовини, розчиненій у мірній колбі (індекс κ), це $n_{\kappa}(\text{HAc}) = n(\text{HAc}) \{V_{\kappa}/V_{\Pi}\} = (1,779 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \{(500,1 \text{ мл}) / (25,03 \text{ мл})\} = 0,03554 \text{ моль}$.

Виводячи формулу, підставмо вираз $n(\text{HAc})$ із дії 1,

$$n_{\kappa}(\text{HAc}) = n(\text{HAc}) \{V_{\kappa}/V_{\Pi}\} = c(\text{NaOH}) V_{st} \{V_{\kappa}/V_{\Pi}\}.$$

Аліквотне відношення, $\{V_{\kappa}/V_{\Pi}\}$, безрозмірне, бо величини V_{κ} та V_{Π} виражено у однакових одиницях.

Дія 3. Масу оцтової кислоти у наважці розрахуємо, множачи кількість речовини $n_{\kappa}(\text{HAc})$ на молярну масу:

$$m(\text{HAc}) = n_{\kappa}(\text{HAc}) M(\text{HAc}) = (0,03554 \text{ моль}) (60,05 \text{ г/моль}) = 2,134 \text{ г}$$

Виводячи формулу, маємо

$$m(\text{HAc}) = n_{\kappa}(\text{HAc}) M(\text{HAc}) = c(\text{NaOH}) V_{st} \{V_{\kappa}/V_{\Pi}\} M(\text{HAc}) = 60,05 c(\text{NaOH}) V_{st} \{V_{\kappa}/V_{\Pi}\}.$$

Дія 4. Ділячи цю масу на масу наважки, маємо масову частку HAc,

$$w(\text{HAc}) = m(\text{HAc}) / m(\text{наважки}) = (2,134 \text{ г}) / (2,1891 \text{ г}) = 0,9749, \text{ або } 97,5\%.$$

Виводячи формулу, маємо (у процентах)

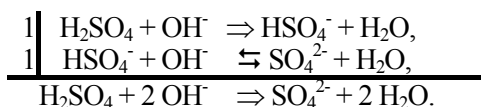
$$\begin{aligned} w(\text{HAc})\% &= \frac{m(\text{HAc})}{m(\text{наважки})} \cdot 100\% = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_{st} \cdot V_{\kappa}}{m(\text{наважки}) \cdot V_{\Pi}} M(\text{HAc}) = \\ &= \frac{60,05 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V_{st}}{m(\text{наважки})} \frac{V_{\kappa}}{V_{\Pi}} \cdot 100\% = \frac{6,005 \cdot v_{st}}{m(\text{наважки})} \frac{V_{\kappa}}{V_{\Pi}} \end{aligned}$$

Приклад 11.2. *Визначення масової частки сульфатної кислоти у реактиві.* У колбу із притертою пробкою відважили 2,1098 г сульфатної кислоти й дослідили за методикою, аналогічною наведеній у прикладі 11.1. Аліквоту титровано 21,50 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0983$ моль/л (індикатор – фенолфталеїн). Яка масова частка кислоти у реактиві?

Розв'язок. Аналіт, сильна на першому ступені кислота H_2SO_4 ,



повністю дисоціює на іони H^+ та HSO_4^- , що ми позначили однобічною стрілкою. Луг NaOH титрує обидва іони H^+ ,



На відміну від прикладу 11.1, $\nu_T = \nu_{\text{OH}} = 2$. У дії 1 – різні коефіцієнти,

$$\xi = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{st}(\text{OH}) / 2,$$

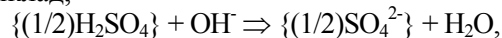
а у діях 3 та 4 – молярна маса $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$ г/моль. Опускаючи подробиці, наведемо результат, $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,9815$ (98,15%), одержаний “дія за дією” або за формулою

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4), \% = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{наважки})} \cdot 100\%$$

$$= \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V_{st}}{2 \cdot m(\text{наважки})} \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot 100\% =$$

$$= 4,904 \cdot \{V_k/V_n\} \cdot c(\text{NaOH}) \nu_{st} / m(\text{наважки}), \%$$

Еквіваленти в кислотно-основному титруванні. Число дій у розв'язку прикладу 11.1 менше, ніж у 11.2, де доводиться ділити на 2. Такі постійні величини в розрахунках об'єднують із іншими (кількістю речовини, молярною масою, концентрацією), уводячи еквіваленти, умовні частинки – частини від “формульної одиниці”. У кислотно-основному титруванні еквівалент приєднує або відщеплює 1 іон H^+ . Реакція (11.1) – обмін іоном H^+ між еквівалентами: на кожний еквівалент аналіту витрачається еквівалент титранту, наприклад,



де учасником реакції – еквівалентом (що виділений фігурними дужками) є $\{(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4\}$. Для цієї реакції, із удвічі меншими коефіцієнтами,

$$\xi = n(\text{H}_2\text{SO}_4 / 2) = n_{st}(\text{OH}).$$

Множник при хімічній формулі, тут (1/2), звать *фактором еквівалентності*. Еквівалент, $\{(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4\}$, реагує з одним OH^- .

Розраховуючи або виводячи формули, можна застосовувати величини для еквівалентів, такі як кількість речовини еквівалента,

$$n((1/2)\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

молярна маса й молярна концентрація еквівалента -

$$M((1/2)\text{H}_2\text{SO}_4) = (1/2) M(\text{H}_2\text{SO}_4), c((1/2)\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 c(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Не варто механічно запам'ятовувати, які величини ділять на фактор еквівалентності, а які множать. Щоб уявити взаємозв'язок між величинами для формульної одиниці, такої як H_2SO_4 , та для еквівалента, $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$, нагадаємо порівняння при обговоренні графіка 3.2 у прикладі 3.2. Тут H_2SO_4 ніби яблуко, а $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$ – його частина. Число «половинок H_2SO_4 » удвічі більша за число «формульних одиниць» H_2SO_4 (як число половинок яблук удвічі більше за число яблук), а маса «половинок H_2SO_4 » удвічі менша за масу «формульних одиниць» H_2SO_4 . Навчіться знаходити в довідниках значення молярних мас еквівалентів!

Для розрахунків та формул досить співвідношень для реакції без еквівалентів. Невдалим є уживаний у підручниках термін «закон еквівалентів». За закон вважають правило: «1 еквівалент реагує із 1 еквівалентом», а це лише наслідок визначення еквівалентів! Можна до еквівалента віднести рядки пісні з репертуару популярної в СССР співачки Едіти П'єхи: «Если я тебя придумала, стань таким, как я хочу!» Замість більш поширеного «точка еквівалентності» віддаємо перевагу термінові «точка стехіометрії», не поєднуючи титриметрію із вживанням еквівалентів.

Увага! У 1980 р. змінено зміст терміна «еквівалент». Раніше це була не умовна частинка, а її кількість речовини. Позитивний наслідок – єдність одиниць виміру кількості речовини. Негативний – плутанина в термінах, вживаних фахівцями старого та нового вишколу. Корисно розуміти зміст як нового, так і старого визначення.

Масова концентрація за аналітом («титр» за речовиною, що визначають). Спрощуючи розрахунки, виділяють множник – масову концентрацію розчину титранту за аналітом (зміст традиційного терміна «титр» було змінено, і ми його тут не вживаємо). Ця величина – відношення маси аналіту до об'єму витраченого розчину титранту, її розмірність збігається із розмірністю масової концентрації. У прикладі 11.1 це добуток

$$\rho(\text{NaOH} | \text{HAc}) = M(\text{HAc}) \cdot c(\text{NaOH}) = 60,05 \cdot c(\text{NaOH}),$$

що, із величиною $c(\text{NaOH})$ у прикладі, дорівнює

$$\rho(\text{NaOH} | \text{HAc}) = (60,05 \text{ г/моль}) \cdot (0,0983 \text{ моль/л}) = 5,90 \text{ г/л}.$$

Відповідно у формулах для прикладу 11.2

$$\rho(\text{NaOH} | \text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) / 2 =$$

$$= M((1/2)\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{NaOH}) = 49,04 \cdot c(\text{NaOH}),$$

що, із величиною $c(\text{NaOH})$, дорівнює

$$\rho(\text{NaOH} | \text{H}_2\text{SO}_4) = (49,04 \text{ г/моль}) \cdot (0,0983 \text{ моль/л}) = 4,82 \text{ г/л}.$$

Звичайно застосовують величини із розмірністю не г/л (або г/дм³), а у 1000 разів більші – із розмірністю г/мл (або г/см³).

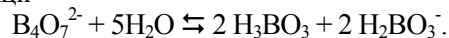
11.3. Визначення концентрації розчину титранту за титруванням зразкової речовини

Часто простіше виготовити розчин титранту приблизної концентрації та уточнити її ретельним титруванням наважки «зразкової» речовини. Робота з аліквотами дає внесок до похибки. Щоб уникнути аліквот, доцільні «зразкові» речовини з відносно великою молярною масою еквівалента.

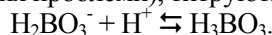
Розрахунок концентрації титранту відрізняється від розрахунку результатів аналізу лише заміною відомих та невідомих величин. Розраховуючи «дія за дією», почнімо із відомої наважки зразкової речовини.

Приклад 11.3. Визначення концентрації титранту за титруванням наважки зразкової речовини. Наважку Na₂B₄O₇·10 H₂O, тетраборату натрію (бури), масою 0,3221 г розчинили у воді. Титруючи, витрачено 16,85 мл розчину титранту – розчину HCl (індикатор – метиловий оранжевий). Яка концентрація титранту?

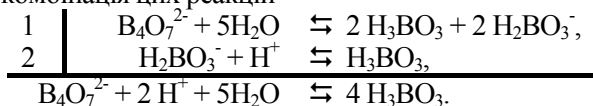
Розв'язок. У розчині переважно одноядерні сполуки бору, продукти реакції



Іон борату, H₂BO₃⁻, або B(OH)₄⁻ (різниця на H₂O у формулі не впливає на обговорення проблеми), титрують,



Лінійна комбінація цих реакцій -



Розгляньмо 2 підходи – або за реакцією, або за еквівалентом, (1/2)B₄O₇²⁻, або (1/2)Na₂B₄O₇·10H₂O, що реагує з 1 H⁺.

Дія 1. За наважкою, кількість речовини -
 $n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = (0,3221 \text{ г}) / (381,37 \text{ г/моль}) = 8,4459 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$,
 $M((1/2)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = (1/2) M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / 2 =$
 $= 190,68 \text{ г/моль}$,

$n((1/2)\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n((1/2)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$
 $= m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M((1/2)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$
 $= (0,3221 \text{ г}) / (190,68 \text{ г/моль}) = 0,001689 \text{ моль}$.

Дія 2. За реакцією,

$$\xi = n_{st}(\text{H}^+) / 2 = n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}), \quad n_{st}(\text{H}^+) / 2 = n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}),$$

$$n_{st}(\text{H}^+) = 2 n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = 0,001689 \text{ моль}.$$

Для еквівалентів коефіцієнти вживаємо неявно,

$$n_{st}(\text{H}^+) = n((1/2)\text{B}_4\text{O}_7^{2-}).$$

Підставляючи $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ або $M((1/2)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ у формули із дії 1, маємо

$$n_{st}(\text{H}^+) = 0,005244 \cdot m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}).$$

Дія 3. Кількість речовини HCl дорівнює добуткові витраченого об'єму титранту на молярну концентрацію,

$$n_{st}(\text{H}^+) = n_{st}(\text{HCl}) = V_{st} c(\text{HCl}) = 10^{-3} v_{st} c(\text{HCl}),$$

де V – об'єм у літрах, а v – у мілілітрах. Згідно із цим,

$$c(\text{HCl}) = n_{st}(\text{H}^+) / \{10^{-3} v_{st}\} = (0,001689 \text{ моль}) / (0,01685 \text{ л}) =$$

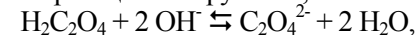
$$= 0,1002 \text{ моль/л}.$$

Виводячи формулу, підставмо вирази для $n_{st}(\text{H}^+)$ з дії 2,

$$c(\text{HCl}) = 5,244 \cdot m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / v_{st}.$$

Приклад 11.4. Визначення концентрації титранту за титруванням аліквоти зразкової речовини. У мірній колбі місткістю 250,0 мл розчинено 1,2922 г кристалогідрату щавлевої кислоти, H₂C₂O₄·2H₂O. Титруючи аліквоту об'ємом 25,0 мл, витрачено 20,50 мл розчину NaOH. Яка концентрація титранту?

Розв'язок. За реакцією титрування,



іони OH⁻ зв'язують 2 іони H⁺ від H₂C₂O₄,

$$\xi = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_{st}(\text{OH}^-) / 2,$$

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

Стехіометричний множник 2 приховуємо, застосовуючи еквівалент, (1/2)H₂C₂O₄, або (1/2)H₂C₂O₄·2H₂O.

На відміну від прикладу 11.3, враховуємо аліквотне відношення (методика із окремими наважками була б вільною від складової похибки, спричиненої відбором аліквоти). Кількість речовини у наважці (дія 1),

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= (1,2922 \text{ г}) / (126,066 \text{ г/моль}) = 0,01025 \text{ моль}.$$

Застосувавши еквіваленти, замість $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ підставили б $M((1/2)\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,033 \text{ г/моль}$, удвічі меншу величину.

Аліквота відрізняється від всієї наважки множником

$$(V_n / V_k) = (25,0 \text{ мл}) / (250,0 \text{ мл}) = 0,100,$$

отже, титруємо $1,025 \cdot 10^{-3} \text{ моль H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Опускаючи подробиці розв'язку, наводимо відповідь, $c(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/л, та формулу $c(\text{NaOH}) = 15,86 (V_{\text{н}}/V_{\text{к}}) m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / v_{\text{ст}}$.

11.4. Оцінка наважок та аліквот

Піклуючись про точність, вибирають такі наважки або аліквоти, щоб використати більшу частину шкали бюретки. Від поділки на шкалі складова абсолютної похибки не залежить, але складова відносною похибки при малій витраті титранту небажано зростає. Завеликих доз уникають, щоб не заповнювати бюретку вдруге, збільшуючи похибку й трудомісткість. Деталі методики узгоджують із інформацією про склад об'єкта (стопу, мінералу, продукту). Величини, що визначають, відомі приблизно, тому наважки та аліквоти розраховуємо теж приблизно. Одну значущу цифру оцінити легко.

Приклад 11.5. Яку наважку зразкової речовини слід взяти, визначаючи концентрацію розчину титранту? Речовиною є $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, кисла сіль орто-фталевої кислоти, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, а концентрація титранту – приблизно $c(\text{NaOH}) \approx 0,1$ моль/л. Місткість бюретки 25 мл, і бажано, щоб витрата титранту була близькою до 20 мл.

Розв'язок. Дія 1. Реакції титрування $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$,
 $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,

відповідає

$$\xi = n(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = n(\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-) = n(\text{OH}^-).$$

Кількість речовини у точці стехіометрії –

$$n_{\text{ст}}(\text{OH}^-) = c(\text{OH}^-) \cdot V_{\text{ст}} = (0,1 \text{ моль/л}) \cdot (0,02 \text{ л}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Дія 2. Їй відповідає маса наважки

$$m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = n(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = (2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (204,22 \text{ г/моль}) \approx 0,4 \text{ г}.$$

Один десятковий знак відповідає точності заданої концентрації. Можна й узагальнити формулу із прикладу 11.3, записавши її для еквівалентів, й сприймати її для об'єктів прикладу 11.5 як рівняння наважки.

Приклад 11.6. Аліквота розчину об'єкта аналізу. Кислотність вина задають через масову концентрацію, г/(100 мл) винної кислоти, $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$. Який об'єм вина із кислотністю близько $(0,12 \text{ г})/(100 \text{ мл}) = 1,2 \text{ г/л}$ слід взяти, щоб

його титрувати розчином із $c(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \approx 0,1$ моль/л бюреткою місткістю 25 мл?

Розв'язок. Аж 2 іони H^+ від $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ зв'язують OH^- ,
 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Можна застосовувати еквівалент $(1/2)\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Дія 1. Реакції відповідає співвідношення

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

Бюретці відповідає оптимальна витрата титранту ≈ 20 мл, отже $n_{\text{ст}}(\text{OH}^-) \approx 2 \cdot 10^{-3}$ моль, $n(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \approx n_{\text{ст}}(\text{OH}^-) / 2 \approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль.

Дія 2. Кількість речовини перерахуємо у масу об'єкта,

$$m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = n(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = (10^{-3} \text{ моль}) \cdot (150,088 \text{ г/моль}) \approx 0,15 \text{ г}.$$

Дія 3. Цій масі відповідає об'єм об'єкта

$$V_x = m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) / w(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = (0,15 \text{ г}) / (1,2 \text{ г/л}) = 0,125 \text{ л},$$

де $w(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ – масова концентрація, г/л. Оцінка є найближчою до стандартної місткості піпетки у 100 мл.

11.5. Окреме визначення декількох аналітів

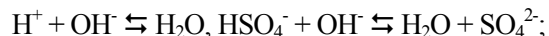
Рівняння, що відповідають різним аналітам, утворюють систему рівнянь. З неї розраховують вміст кожного із аналітів. Еквіваленти для аналітів, яким у різних кінцевих точках відповідають різні реакції, незручні.

Приклад 11.7. Титрування суміші кислот. У мірну колбу внесли 5,00 мл суміші сульфатної, H_2SO_4 , та фосфатної, H_3PO_4 , кислот, кількісно перенесли у мірну колбу та розвели дистильованою водою до загального об'єму – місткості колби, 250 мл. Титруючи окремі аліквоти у 25,00 мл, витрачено: $V_{\text{ст.БКЗ}} = 26,40$ мл (за бромкрезоловим зеленим) та $V_{\text{ст.ФФ}} = 40,00$ мл (за фенолфталеїном) титранту із $c(\text{NaOH}) = 0,0986$ моль/л. Які масові концентрації кислот у суміші?

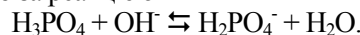
Розв'язок. Двом різним точкам стехіометрії відповідає система двох рівнянь відносно невідомих концентрацій двох аналітів.

Для бромкрезолового зеленого лужна форма синя, кисла жовта (проміжний колір – зелений), на границі їх областей переважання $\text{pH} = \lg K_{\text{H}} = 4,80$. При цьому pH переважають такі продукти:

(1) у H_2SO_4 ($\lg K_{\text{H1}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1,99$) – іон SO_4^{2-} , її титруємо за двома ступенями (для сильної на першому ступені H_2SO_4 подаємо лише H^+),



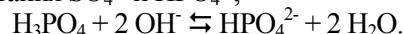
(2) у H_3PO_4 , при $\lg K_{\text{H}_3} = 2,148 < \text{pH} < \lg K_{\text{H}_2} = 7,199$ – іон H_2PO_4^- , її титруємо за реакцією



Для кінцевої точки за бромкрезоловим зеленим маємо

$$n_{\text{st}}(\text{NaOH})_{\text{БКЗ}} = c(\text{NaOH}) V_{\text{стБКЗ}} = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Лужна форма фенолфталеїну пурпурова, кисла безбарвна. На границі їх областей переважання, $\text{pH} = \lg K_{\text{H}} = 9,53$, маємо продукти титрування SO_4^{2-} й HPO_4^{2-} ,



За фенолфталеїном обидві кислоти титруємо за двома ступеннями,

$$n_{\text{st}}(\text{NaOH})_{\text{ФФ}} = c(\text{NaOH}) V_{\text{стФФ}} = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2 n(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

За двома рівняннями,

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{NaOH}) (V_{\text{стФФ}} - V_{\text{стБКЗ}}),$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot (2 V_{\text{стБКЗ}} - V_{\text{стФФ}}) / 2,$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = (V_{\text{к}}/V_{\text{п}}) M(\text{H}_3\text{PO}_4) c(\text{NaOH}) \cdot (V_{\text{стФФ}} - V_{\text{стБКЗ}}) =$$

$$= \frac{250 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} \cdot (97,995 \frac{\text{г}}{\text{моль}}) \cdot (0,0986 \frac{\text{моль}}{\text{л}}) \cdot [(40,00 - 26,40) \cdot 10^{-3} \text{ л}] = 1,3140 \text{ г},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (V_{\text{к}}/V_{\text{п}}) M(\text{H}_2\text{SO}_4) c(\text{NaOH}) (2 V_{\text{стБКЗ}} - V_{\text{стФФ}}) =$$

$$= \frac{250 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} \cdot (98,07 \frac{\text{г}}{\text{моль}}) \cdot (0,0986 \frac{\text{моль}}{\text{л}}) \cdot [(2 \cdot 26,40 - 40,00) \cdot 10^{-3} \text{ л}] = 0,6188 \text{ г},$$

а масові концентрації дорівнюють

$$w(\text{H}_3\text{PO}_4) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / V(\text{H}_3\text{PO}_4) = (1,3140 \text{ г}) / (5,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 262,8 \text{ г/л},$$

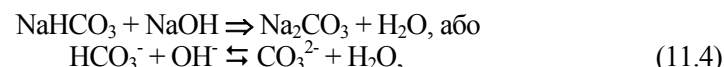
$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,6188 \text{ г}) / (5,00 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 123,8 \text{ г/л}.$$

Приклад 11.8. Визначення компонентів суміші та їх вмісту.

У розчині – одна або декілька із таких речовин: NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 . На аліквоти у 25,00 мл витрачено титранту із $c(\text{HCl}) = 0,1012$ моль/л: за індикатором фенолфталеїном $V_{\text{стФФ}} = 15,67$ мл, за бромкрезоловим зеленим $V_{\text{стБКЗ}} = 42,13$ мл. Які речовини та з якою масою є у розчині?

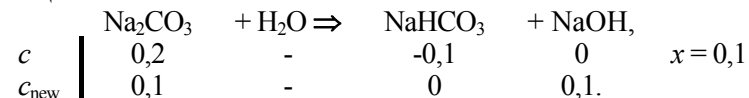
Розв'язок. Що означає: “Які речовини знаходяться в розчині”?

Крім розчинника, H_2O , у системі ще 2 компоненти (найменше число складових, із яких утворюємо систему). Відразу всі з перелічених в умові речовин, NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , не визначають не з технічних причин, а тому, що така задача була б позбавлена сенсу. Дійсно, аби хтось розчинив усі ці складові, то після реакції у розчині,



уже неможливо вирішити за даними будь-якого аналізу, що за речовини було узятно спочатку.

Як компоненти можна було б вибрати NaOH та Na_2CO_3 , або NaOH та NaHCO_3 , або Na_2CO_3 та NaHCO_3 , навіть NaOH та CO_2 (розчин титранту NaOH захищають від CO_2 атмосфери!). Але для деяких систем концентрації компонентів можуть виявитись від'ємними. Декого це може шокувати, і звичайно вибирають компоненти, концентрації яких невід'ємні (додатні чи нульові). Якщо невід'ємність порушено, можна вибрати інші компоненти та перерахувати концентрації. Наприклад, якщо компонентами вибрано $\{\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}\}$, із $c(\text{NaHCO}_3) = -0,1$ моль/л та $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2$ моль/л, то концентрації перераховуємо у позитивні, переводячи негативну в $c(\text{NaHCO}_3) = 0$, за схемою для реакції

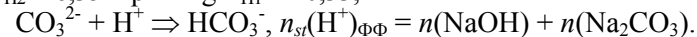


Отже, як компоненти з ненегативними концентраціями тут можна вибрати $\{\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}\}$. Зауважмо, що завжди невід'ємними були б концентрації для пар компонентів NaOH та CO_2 чи NaOH та NaHCO_3 . Але, за традиціями, саме такі пари не вживають. у компоненти вибирають або NaHCO_3 та Na_2CO_3 , або Na_2CO_3 та NaOH – ті речовини, що не виявились у недоліку за реакцією (11.4). Представники перелічених пар речовин можуть мати сумісну область переважання, що узгоджується із нашими уявленнями за відповідною КЛД.

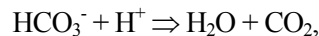
Пов'язуючи 2 різні точки стехіометрії із стехіометричними співвідношеннями, за системою рівнянь знаходимо 2 невідомі концентрації компонентів. За фенолфталеїном титруємо NaOH (аніон OH^-),



та Na_2CO_3 (аніон CO_3^{2-}) до форми HCO_3^- , що переважає при $\lg K_{\text{H}_2} = 6,35 < \text{pH} < \lg K_{\text{H}_1} = 10,33$,



На додаток до реакцій для титрування із фенолфталеїном, за бромкрезоловим зеленим титруємо й HCO_3^- , як утворений у попередній реакції, так і внесений із NaHCO_3 (до CO_2 , що переважає при $\text{pH} < \lg K_{\text{H}_2} = 6,35$),



$$n_{st}(\text{H}^+)_{\text{БКЗ}} = n(\text{NaOH}) + n(\text{NaHCO}_3) + 2n(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

Ці множини переважаючих компонентів містять Na_2CO_3 . Вилучаючи із рівнянь $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, маємо допоміжну величину,

$$\Delta n_{st}(\text{H}^+) = 2n_{st}(\text{H}^+)_{\text{ФФ}} - n_{st}(\text{H}^+)_{\text{БКЗ}} = n(\text{NaOH}) - n(\text{NaHCO}_3).$$

Залежно від знаку $\Delta n(\text{H}^+)$, маємо 3 можливості:

- (1) $\Delta n(\text{H}^+) > 0$, тоді $n(\text{NaHCO}_3) = 0$, $n(\text{NaOH}) = \Delta n(\text{H}^+)$,
 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{st}(\text{H}^+)_{\text{БКЗ}} - n_{st}(\text{H}^+)_{\text{ФФ}}$;
 (2) $\Delta n(\text{H}^+) < 0$, тоді $n(\text{NaOH}) = 0$, $n(\text{NaHCO}_3) = -\Delta n(\text{H}^+)$,
 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{st}(\text{H}^+)_{\text{ФФ}}$;
 (3) $\Delta n(\text{H}^+) = 0$, тоді $n(\text{NaOH}) = n(\text{NaHCO}_3) = 0$,
 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_{st}(\text{H}^+)_{\text{ФФ}} = n_{st}(\text{H}^+)_{\text{БКЗ}} / 2$.

Зручніше досліджувати знак виразу

$$\Delta V_{st}(\text{H}^+) = 2V_{st\text{ФФ}} - V_{st\text{БКЗ}}.$$

У нашому випадку ця величина від'ємна, компоненти NaHCO_3 та Na_2CO_3 ,

$$\Delta V_{st}(\text{H}^+) = 2 \cdot 15,67 - 42,13 = -10,76 \text{ мл},$$

$$\begin{aligned} n(\text{NaHCO}_3) &= -\Delta n_{st}(\text{H}^+) = -c(\text{H}^+) \cdot \Delta V_{st}(\text{H}^+) = \\ &= -(0,1012 \text{ моль/л}) \cdot (-10,76 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 1,089 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \\ m(\text{NaHCO}_3) &= n(\text{NaHCO}_3) \cdot M(\text{NaHCO}_3) = \\ &= (1,089 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (84,007 \text{ г/моль}) = 0,0917 \text{ г}. \end{aligned}$$

За відсутністю NaOH серед компонентів, за фенолфталеїном титруємо Na_2CO_3 до HCO_3^- , витрачаючи 1 H^+ на 1 CO_3^{2-} . Отже,

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= n_{st}(\text{H}^+)_{\text{ФФ}} = c(\text{H}^+) V_{st\text{ФФ}} = 1,586 \cdot 10^{-3} \text{ моль}, \\ m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= (1,586 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (105,989 \text{ г/моль}) = 0,1681 \text{ г}. \end{aligned}$$

11.6. Зворотне титрування

Титруючи, застосовують швидкі реакції. Спостереженню не мають заважати осаді. Якщо ці умови порушено, можна вжити зворотне титрування. Реагент, що був би титрантом (аби не ускладнення), додають у точно відомій кількості – більшій, ніж треба для реакції із аналітом. Створюють умови – достатній час й температуру. Можливо, вилучають продукт, що заважає. Надлишок реагенту титрують відповідним титрантом за зручною реакцією.

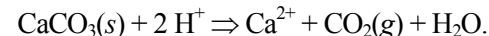
За метрологією, зворотне титрування – метод заміщення. Пригадуєте, як, перевіряючи місткість колби за номіналом у 200 мл, заміщують гирі масою 200 г водою та дрібними гирями? У зворотному титруванні відому дозу реагенту компенсуємо

сумою аналіту та титранту. Розрахунки – за стехіометричними співвідношеннями.

Нас влаштовує мала відносна похибка у визначенні аналіту. Помилкою традиційних підручників є вимога, щоб на титрування надлишку реагенту витрачався об'єм титранту, що охоплює більшу частину шкали бюретки. Так, на відміну від “прямого” титрування, у зворотному, використовуючи бюретку місткістю у 25 мл, не переймаємося, якщо титрування надлишку потребує не близько 20 мл, а, наприклад, 4 мл розчину титранту.

Приклад 11.9. Аналіз осаду зворотним титруванням. Наважку 0,2000 г мінералу, що містить $\text{CaCO}_3(s)$, розчинили у 50,00 мл кислоти, $c(\text{HCl}) = 0,100$ моль/л. Розчин прокип'ятили, щоб вилучити $\text{CO}_2(g)$, та надлишок кислоти титровано 19,50 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,100$ моль/л за індикатором фенолфталеїном. Яка масова частка $\text{CaCO}_3(s)$ у мінералі?

Розв'язок. Реагент HCl (власне, його іони H^+) взаємодіє із аналітом,



Титруванню надлишку реагенту відповідає реакція
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}.$

Дія 1. Допоміжний реагент вступає в реакції: (1) із аналітом, із витратою реагенту $n_1(\text{H}^+)$, та (2) із титрантом, із витратою $n_2(\text{H}^+)$,

$$\xi_1 = n(\text{CaCO}_3(s)) = \{n_1(\text{H}^+)\} / 2; \xi_2 = n_{st}(\text{OH}^-) = n_2(\text{H}^+).$$

Загальна витрата є сумою витрат за обома реакціями,

$$n(\text{H}^+) = n_1(\text{H}^+) + n_2(\text{H}^+).$$

Дія 2. Аналітові відповідає кількість речовини реагенту
 $n_1(\text{H}^+) = n(\text{H}^+) - n_2(\text{H}^+) = 10^{-3} \{v(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+) - v_{st}(\text{OH}^-) \cdot c(\text{OH}^-)\} =$
 $= 10^{-3} \{(50,00 \text{ мл}) \cdot (0,100 \text{ моль/л}) - (19,50 \text{ мл}) \cdot (0,100 \text{ моль/л})\} =$
 $= 3,050 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$
 $\xi_1 = n(\text{CaCO}_3(s)) = \{n_1(\text{H}^+)\} / 2 = \{3,050 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\} / 2 =$
 $= 1,525 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$

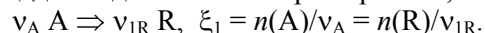
Дія 3. Цій кількості речовини відповідає маса
 $m(\text{CaCO}_3(s)) = n(\text{CaCO}_3(s)) \cdot M(\text{CaCO}_3(s)) =$
 $= (1,525 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (100,09 \text{ г/моль}) = 0,1526 \text{ г}.$

Дія 4. Масова частка $\text{CaCO}_3(s)$ у мінералі дорівнює
 $w(\text{CaCO}_3(s)) = m(\text{CaCO}_3(s)) / m(\text{наважки}) = (0,1526 \text{ г}) / (0,2000 \text{ г}) =$
 $= 0,763,$

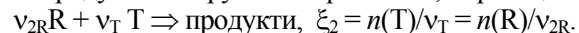
або 76,3%.

11.7. Визначення продукту, в який перетворено аналіт

Аналіт А, безпосередньо непридатний для титриметричного визначення, піддають допоміжним перетворенням,



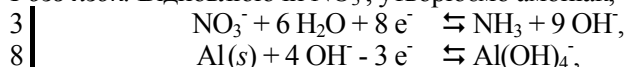
Проміжний продукт R титрують титрантом Т, за реакцією



Кількості речовини аналіту й титранту пов'язуємо, вилучаючи $n(R)$ із наведених співвідношень.

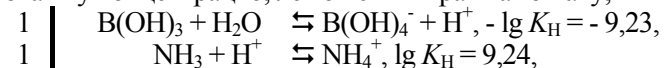
Приклад 11.10. Відокремлення дистиляцією продукту, придатного для титрування. Наважку 0,2260 г технічного KNO_3 вміщено у перегінну колбу, розчинено в ≈ 160 мл води, додано 25 мл розчину із $c(NaOH) \approx 10$ моль/л та $\approx 2,5$ г стопу Деварда (на основі алюмінію), залишено на 1 год на холод, нагріто та близько 3/4 об'єму розчину відігнано у колбу із розчином із масовою часткою $w(B(OH)_3) \approx 4\%$, у який занурено форштос холодильника, й титровано (за метиловим червоним) 19,50 мл розчину із $c(HCl) = 0,1000$ моль/л. Яка масова частка NO_3^- та KNO_3 у продукті?

Розв'язок. Відновлюючи NO_3^- , утворюємо амоніак,



Витрати лугу не пов'язані з розрахунком (їх точно не вимірюють). Треба лише, щоб луг і стоп надавали у надлишку (перевірте розрахунком!). Важливим є співвідношення між (NO_3^-) та (NH_3) : аналіту А = NO_3^- та проміжного продукту NH_3 .

Борна кислота зменшує лужну реакцію дистиляту, а отже, рівноважну концентрацію, летючість і втрати амоніаку,



Константи основ NH_3 та $B(OH)_4^-$ є близькими. Їх суміш титрують сильною кислотою. Співвідношення між $[NH_3]$ та $[B(OH)_4^-]$ для розрахунків неістотне, бо дія титранту повертає $B(OH)_4^-$ до вихідного $B(OH)_3$, й загальна витрата H^+ відповідає стехіометричному зв'язуванню NH_3 . Є й інша методика, менш зручна, де амоніак зв'язують надлишком сильної кислоти (точно виміряною кількістю), а надлишок зворотно титрують лугом.

Дія 1. На 1 іон NO_3^- витрачається 1 іон титранту H^+ . Вживаємо $v_A = v_T = 1$, наче й не було проміжного продукту, і

$$n(NO_3^-) = n_{st}(H^+) = c(H^+) V_{st} = (0,1000 \text{ моль/л}) \cdot (19,50 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 1,950 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Дія 2. Множачи цю величину на відповідні молярні маси, обчислімо маси NO_3^- та KNO_3 у наважці,

$$m(NO_3^-) = n(NO_3^-) M(NO_3^-) = (1,950 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (79,00 \text{ г/моль}) = 0,1540 \text{ г},$$

$$m(KNO_3) = n(KNO_3) M(KNO_3) = (1,950 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (111,11 \text{ г/моль}) = 0,2167 \text{ г}.$$

Дія 3. Ділячи ці маси на масу наважки, обчислюємо масові частки,

$$w(NO_3^-) = m(NO_3^-) / m(\text{наважки}) = (0,1540 \text{ г}) / (0,2260 \text{ г}) = 0,682,$$

або відповідно 68,2% та 95,9%.

Формули виводимо аналогічно розрахункам, підставляючи позначення величин. Маємо:

$$w(NO_3^-) = 0,1 \cdot \{c(H^+) v_{st} M(NO_3^-) / m(\text{наважки})\}, \quad \%,$$

$$w(KNO_3) = 0,1 \cdot \{c(H^+) v_{st} M(KNO_3) / m(\text{наважки})\}, \quad \%.$$

Приклад 11.11. Відокремлення проміжного продукту. До 1,5000 г подрібненого фосфориту додано 20 мл концентрованої HNO_3 . Випаровуючи розчин і, нагріваючи решту на піщаній бані при 115 - 120°C, продукти (включаючи нерозчинну H_2SiO_3) зневоднено. Додано 15 мл концентрованої HNO_3 , 200 мл води, прокип'ячено 2 хв, перенесено у мірну колбу, додано воду до загального об'єму 500,00 мл, профільтровано через сухий фільтр. До аліквоти у 50,00 мл додано 30 мл концентрованої HNO_3 , 20 мл концентрованого розчину NH_3 , нагріто до кипіння, й, перемішуючи, додано по краплях 15 мл розчину із масовою часткою $w((NH_4)_2MoO_4) \approx 15\%$. Залишено на 20 хв, осад відокремлено й 8 разів промито водою на фільтрі. Скляний фільтруючий тигель із осадом вміщено у склянку із 50,00 мл розчину $NaOH$, $c(NaOH) = 0,500$ моль/л, додано 12,5 мл розчину із $w(\text{формальдегіду}) \approx 0,15$ г/л, попередньо нейтралізованого за фенолфталеїном. Надлишок лугу титровано 21,20 мл розчину із $c(HCl) = 0,500$ моль/л до знебарвлення фенолфталеїну. Яка масова частка P_2O_5 у мінералі?

Розв'язок. Як і у прикладі 11.10, для розрахунків неістотні перетворення, що відокремлюють фосфат. Важливо, що

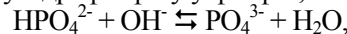
формульна одиниця P_2O_5 відповідає $2 PO_4^{3-}$ та $2 \{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\}$, проміжного продукту. Це очевидно з балансу елемента фосфору.

Реакція із альдегідом –
 $4 \{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\} + 104 OH^- + 18 HCHO \Rightarrow$
 $\Rightarrow 4 HPO_4^{2-} + 48 MoO_4^{2-} + 3 (CH_2)_6N_4 + 74 H_2O.$

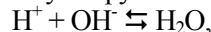
У зворотному титруванні на проміжний продукт витрачаємо $n_1(OH^-)$ допоміжного реагенту, луку, за співвідношенням

$$\xi_1 = n(\{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\}) / 4 = \{n_1(OH^-)\} / 104.$$

У розрахунках не беремо до уваги, що надлишок реагенту OH^- переводить частину гідрофосфату у фосфат,



бо при зворотному титруванні здобутий PO_4^{3-} знову переходить у HPO_4^{2-} . Надлишок реагенту титруємо за реакцією



у якій витрата реагенту, $n_2(OH^-)$, пов'язана із кількістю величини титранту,

$$\xi_2 = n_{sv}(H^+) = n_2(OH^-).$$

Формальдегід переводить NH_3 та NH_4^+ у гексаметилентетрамін, $(CH_2)_6N_4$, відомі ліки – уротропін. Витрати H^+ на NH_3 не беремо до уваги, а витрати H^+ на $(CH_2)_6N_4$ незначні, бо у кінцевій точці за фенолфталеїном практично зміщено ліворуч рівновагу реакції



Дія 1. Реагент OH^- витрачаємо у двох реакціях,

$$n(OH^-) = n_1(OH^-) + n_2(OH^-),$$

отже, на реакцію із проміжним продуктом витрачено

$$\begin{aligned} n_1(OH^-) &= n(OH^-) - n_2(OH^-) = 10^{-3} \{v(OH^-) \cdot c(OH^-) - v_{sv}(H^+) \cdot c(H^+)\} = \\ &= 10^{-3} \{(50,00 \text{ мл}) \cdot (0,500 \text{ моль/л}) - (21,20 \text{ мл}) \cdot (0,500 \text{ моль/л})\} = \\ &= 0,01440 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Дія 2. Знайдемо кількість речовини проміжного продукту,

$$\begin{aligned} \xi_1 &= n(\{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\}) / 4 = \{n_1(OH^-)\} / 104, \\ n(\{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\}) &= n_1(OH^-) \{4 / 104\} = \\ &= 0,01440 \text{ моль} / 26 = 5,538 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Дія 3. Враховуючи, що проміжний продукт утворено із аліквоти, наважки відповідає кількість речовини P_2O_5

$$\begin{aligned} n(P_2O_5) &= \{V_k / V_n\} n(\{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3(s)\}) / 2 = \\ &= \{500,00 \text{ мл} / 50,00 \text{ мл}\} \cdot 5,538 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / 2 = 2,769 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Дія 4. Цій кількості речовини відповідає маса

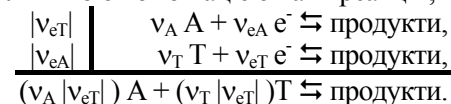
$$\begin{aligned} m(P_2O_5) &= n(P_2O_5) \cdot M(P_2O_5) = \\ &= (2,769 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (141,94 \text{ г/моль}) = 0,3931 \text{ г}. \end{aligned}$$

Дія 5. Масова частка P_2O_5 у мінералі дорівнює

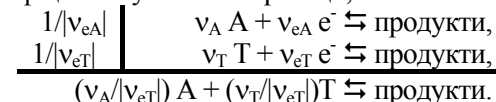
$$\begin{aligned} w(P_2O_5) &= m(P_2O_5) / m(\text{наважки}) = (0,3931 \text{ г}) / (1,5000 \text{ г}) = 0,262, \\ &\text{або } 26,2\%. \end{aligned}$$

11.8. Окисно-відновне титрування

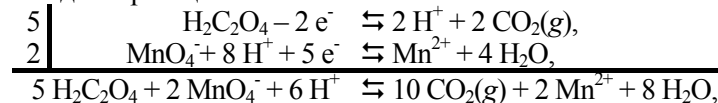
Реакція є лінійною комбінацією напівреакцій,



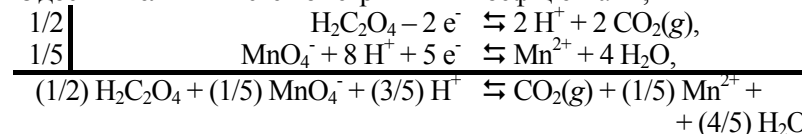
Знаки v_{eA} та v_{eT} протилежні, бо для відновника $v_e > 0$, а для окисника $v_e < 0$. Множниками у лінійній комбінації є коефіцієнти при електроні в іншій реакції. Замість цього можна ділити величини коефіцієнтів у тій самій реакції,



Прикладом є реакція



із досить великими стехіометричними коефіцієнтами, й



Цей підхід зручний для сукупності методик з одним титрантом. Титруючи різні аналіти в кислому середовищі, розглядаємо еквівалент, $\{(1/5)MnO_4^-\}$, що приєднує $1 e^-$,

$$\begin{aligned} n((1/5) MnO_4^-) &= 5 n(MnO_4^-), c((1/5) MnO_4^-) = 5 c(MnO_4^-), \\ M((1/5) MnO_4^-) &= (1/5) M(MnO_4^-). \end{aligned}$$

Для аналіту еквівалент – це $\{1/2 H_2C_2O_4\}$. З ним пов'язані

$$\begin{aligned} n((1/2) H_2C_2O_4) &= 2 n(H_2C_2O_4), c((1/2) H_2C_2O_4) = 2 c(H_2C_2O_4), \\ M((1/2) H_2C_2O_4) &= (1/2) M(H_2C_2O_4). \end{aligned}$$

Еквіваленти $\{(v_T/|v_{eT}|)T\}$ та $\{(v_A/|v_{eA}|)A\}$ приєднують або витрачають $1 e^-$. Із ними пов'язані

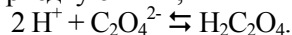
$$\begin{aligned} n((v_T/|v_{eT}|)T) &= (v_T/|v_{eT}|) n(T), c((v_T/|v_{eT}|)T) = (v_T/|v_{eT}|) c(T), \\ M((v_T/|v_{eT}|)T) &= (|v_{eT}|/v_T) M(T), n((v_A/|v_{eA}|)A) = (v_A/|v_{eA}|) n(A), \\ c((v_A/|v_{eA}|)A) &= (v_A/|v_{eA}|) c(A), M((v_A/|v_{eA}|)A) = (|v_{eA}|/v_A) M(A). \end{aligned}$$

Приклад 11.12. Визначення концентрації титранту за зразковою речовиною. Наважку $0,1316 \text{ г}$ оксалату натрію,

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, розчинено у 100 мл розведеної (1 : 19) H_2SO_4 . Титруючи, витрачено 16,85 мл розчину титранту – перманганату калію. Яка роль H_2SO_4 в аналізі? Яка молярна концентрація та молярна концентрація еквівалента розчина KMnO_4 ?

Розв'язок. В обговореній перед цим прикладом лінійній комбінації на 1 е, переданий у реакції, витрачається $(3/5) \text{H}^+$. Без джерела іонів H^+ , реагенту H_2SO_4 , титрант, KMnO_4 , або не реагує з аналітом, або дає у нейтральному чи лужному середовищі як продукт не Mn^{2+} , а $\text{MnO}_2(\text{s})$.

Зразкова речовина – сильний електроліт. Її переважаючу форму здобуваємо, прислужуючи H^+ ,



За обговореними перед цим прикладом реакціями,

$$\xi = n_{st}(\text{MnO}_4^-) / 2 = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5.$$

Застосовуючи реакцію між еквівалентами (їх прихильники кажуть, що “еквівалент реагує із еквівалентом”), ми мали б

$$\xi_1 = n_{st}((1/5)\text{MnO}_4^-) = n((1/2)\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10 \xi.$$

Опускаючи очевидний зв'язок між MnO_4^- та KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, розгляньмо розв'язок за діями.

Дія 1. Величина $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ визначається наважкою, $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (0,1316 \text{ г}) / (134,00 \text{ г/моль}) = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$.

Дія 2. Як зазначено вище,

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

$$n_{st}(\text{KMnO}_4) = n_{st}(\text{MnO}_4^-) = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5 = (1,964 \cdot 10^{-3} / 5) \text{ моль} = 3,928 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Підставляючи в ці співвідношення формули з дії 1, маємо $n_{st}(\text{KMnO}_4) = (2/5) \cdot n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (2/5) \cdot m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$.

Дія 3. Кількість речовини титранту дорівнює добуткові,

$$n_{st}(\text{KMnO}_4) = V_{st} c(\text{KMnO}_4) = 10^{-3} v_{st} c(\text{KMnO}_4),$$

де V – об'єм в літрах, а v_{st} – у мілілітрах. Згідно із цим,

$$c(\text{KMnO}_4) = n_{st}(\text{KMnO}_4) / \{10^{-3} v_{st}\} = (3,928 \cdot 10^{-4} \text{ моль}) / (0,01685 \text{ л}) = 0,02331 \text{ моль/л}.$$

Для молярної концентрації еквівалента

$$c((1/5)\text{KMnO}_4) = 5 c(\text{KMnO}_4) = 5 \cdot 0,02331 \text{ моль/л} = 0,1166 \text{ моль/л}.$$

Виводячи формулу, підставмо вираз для $n_{st}(\text{KMnO}_4)$ із дії 2,

$$c(\text{KMnO}_4) = (2/5) \cdot m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / \{10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) v_{st}\},$$

$$c((1/5)\text{KMnO}_4) = 2 \cdot m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / \{10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) v_{st}\}.$$

Для еквівалентів дія 1 тривіальна, а дії 2 та 3 дають

$$n_{st}((1/5)\text{MnO}_4^-) = n((1/2)\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n((1/2)\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$$

$$= m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / M((1/2)\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (0,1316 \text{ г}) / (67,00 \text{ г/моль}) = 1,964 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

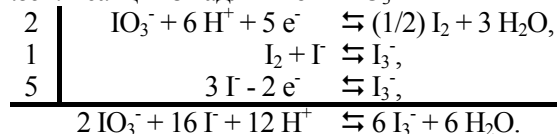
$$c((1/5)\text{KMnO}_4) = n_{st}((1/5)\text{KMnO}_4) / \{10^{-3} v_{st}\} = (1,964 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) / (0,01685 \text{ л}) = 0,1166 \text{ моль/л}.$$

Загальна формула –

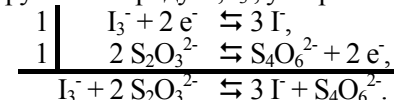
$$c((1/5)\text{KMnO}_4) = m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / \{10^{-3} \cdot M((1/2)\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) v_{st}\}.$$

Приклад 11.13. *Визначення концентрації розчину титруванням замісника.* До 20,00 мл розчину хлороводневої кислоти додано близько 1 г KI , 5 мл розчину із масовою часткою $w(\text{KIO}_3) \approx 3\%$, залишено на 15 хв й титровано 19,32 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,100 \text{ моль/л}$ за індикатором – крохмалем. Яка молярна концентрація розчину HCl ?

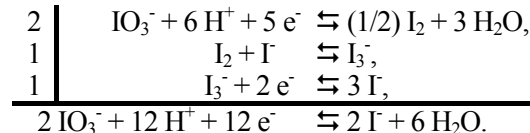
Розв'язок. Реакція із надлишком KIO_3 –



Коефіцієнти можна поділити на 2. Без H^+ надлишок IO_3^- не реагує із $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, що титрує лише продукт, I_3^- , утворений із іонів IO_3^- та I^- ,



Розглядаючи співвідношення між аналітом та титрантом, переходимо до лінійної операції, з якої вилучено проміжний продукт



Титрувати «замісник», I_3^- замість H^+ , простіше, ніж у прикладі 11.9.

Еквівалент IO_3^- у розрахунках непотрібен. Коефіцієнти при H^+ та e^- у реакції однакові. Отже, для аналізу H^+ еквівалент збігається із еквівалентом за e^- . Реакції стехіометрично пов'язують H^+ та e^- , й $n(\text{H}^+) = n_{st}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$. Зауважмо, що окисне число аналізу, +1, не змінюється!

Дії 1 та 2. Кількості речовини кислоти та тіосульфату однакові,

$$n(\text{H}^+) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0,100 \text{ моль/л}) \cdot (19,32 \cdot 10^{-3} \text{ л}) = 1,932 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Перевірмо, що KIO_3 та KI у надлишку. Применшуючи оцінку їх кількості, приймімо, що густина розчину 1 г/см^3 , тоді маса розчину – це $(5 \text{ см}^3) \cdot (1 \text{ г/см}^3) = 5 \text{ г}$. Для KIO_3

$$m(\text{KIO}_3) = m(\text{розчину}) \cdot w(\text{KIO}_3) = (5 \text{ г}) \cdot (0,03) = 0,15 \text{ г},$$

$$n(\text{KIO}_3) = m(\text{KIO}_3) / M(\text{KIO}_3) = (0,15 \text{ г}) / (214,00 \text{ г/моль}) = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

а за наведеною вище реакцією потрібно лише

$$n(\text{KIO}_3) = \nu_{\text{IO}_3} \{n(\text{H}^+) / \nu_{\text{H}}\} = 2 \cdot \{1,932 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 12\} = 3,22 \cdot 10^{-4}.$$

Кількість речовини KI дорівнює

$$n(\text{KI}) = m(\text{KI}) / M(\text{KI}) = (1 \text{ г}) / (166,01 \text{ г/моль}) = 6,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

а за реакцією, де здобуємо I_3^- , потрібно лише

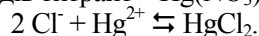
$$n(\text{KI}) = \nu_{\text{I}} \{n(\text{H}^+) / \nu_{\text{H}}\} = 16 \cdot \{1,932 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 12\} \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Для 3. Молярна концентрація розчину HCl дорівнює

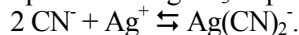
$$c(\text{HCl}) = n(\text{H}^+) / V = (1,932 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) / (0,02000 \text{ л}) = 0,0966 \text{ моль/л}.$$

11.9. Комплексометричне титрування

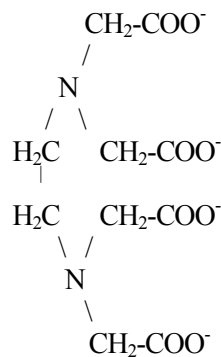
У титриметрії здавна використовують утворення комплексів. Так, для іонів галогенідів титрант – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, наприклад



Іони ціаніду титрують розчином AgNO_3 за реакцією

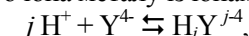


За нею визначають (зворотним титруванням іонами Ag^+) і перехідні метали, іони яких утворюють стійкі комплекси із CN^- . Запровадження полідентатних лігандів – «комплексонів», третинних амінокислот, спричинило розквіт утворення комплексів як основи титрування. Найвідоміший з реагентів – сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відома під комерційними назвами: комплексон III, хелатон 3, версен, секвестрен, нуллапон, титриплекс III, тетралон, трилон Б (російська назва). Шестидентатний ліганд Y^{4-} координує за 2 атомами N та 4 карбоксильними групи, із високою електронною густиною, утворюючи цикли, у які входить метал та бідентатні групи лігандів, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ – або $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (координація або на атомі O , або між двома атомами O). Валентні кути у п'ятиатомному циклі мало



змінюються, він мало напружений й дуже стійкий. Ліганд охоплює іон металу, забезпечуючи вигідну октаедричну координацію. Маємо ще й просту стехіометрію – склад комплексів 1:1.

Хоч комплексонометрія – неселективні реагенти, їх застосовують, визначаючи окремі метали в сумішах. Для цього використовують різницю у стійкості комплексонатів різних іонів металів. Регулюючи pH буферного середовища, створюють умови успішної конкуренції потрібного іона металу із іонами водню у реакціях



а метали – домішки через несприятливу конкуренцію із H^+ практично не утворюють менш стійкі комплекси навіть із надлишком ліганду. Тут титрант замаскований іоном H^+ . Вплив домішок усувають також, маскуючи їх допоміжними реагентами або відокремлюючи.

До зворотного титрування вдаються, визначаючи катіони Al^{3+} та Cr^{3+} , що утворюють інертні комплекси (такі, що реагують дуже повільно). Мала швидкість реакції унеможливує пряме титрування, тому спочатку до розчину аналіту додають відому кількість (у надлишку) розчину комплексону, суміш нагрівають, пришвидшуючи реакцію, поки вона пройде до кінця. Надлишок титрують розчином відомої концентрації іншого іона металу.

Склад комплексів 1:1 спрощує розрахунки. Концепція еквівалентів тут лише заважає. Їх вживали, напевно, через міф про те, що розрахунки у титриметрії підлягають “законові еквівалентів”. Випускаючи відважені дози титрантів, які варто розчинити у 1 л води, щоб мати розчин із заданою молярною концентрацією (так звані “стандарт-титри”, чи фіксанали), за еквівалент вважали $(1/2) \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Які еквіваленти металів – питання відкрите. Міф про “закон еквівалентів” тут лише заплутує розрахунки!

Щоб визначити кінцеву точку, розроблено індикатори, що змінюють забарвлення, взаємодіючи з іонами металів.

Приклад 11.14. Визначення вмісту алюмінію зворотним титруванням. $0,3300 \text{ г}$ технічного галуноу, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, розчинено у $\approx 15 \text{ мл}$ води, додано $25,00 \text{ мл}$ розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0500 \text{ моль/л}$ та $\approx 10 \text{ мл}$ ацетатного буферного розчину. Суміш нагріто, довівши за 3 хв до слабого кипіння, охолоджено, додано приблизно рівний об'єм етанолу (щоб підвищити розчинність індикатору дитизону та його комплексів із Zn^{2+}), 1 мл розчину дитизону в ацетоні ($\approx 0,25 \text{ г/л}$) і титровано

11,50 мл розчину із $c(\text{ZnSO}_4) = 0,0500$ моль/л, коли забарвлення індикатору змінилось. Яка масова частка галуону в технічному продукті?

Розв'язок. Вживаємо ті ж дії, що й у прикладі 11.9. Реагент, Y^4 , дає комплекси складу 1 : 1 як із іоном Al^{3+} із аналіту, так і з титрантом Zn^{2+} .

Дія 1. Y^4 витрачається у реакціях: (1) із аналітом,
 $\xi_1 = n(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = n(\text{Al}^{3+}) = n_1(\text{Y}^4)$;

(2) із титрантом,

$$\xi_2 = n_{\text{st}}(\text{Zn}^{2+}) = n_2(\text{Y}^4).$$

Загальна витрата є сумою витрат за обома реакціями,

$$n(\text{Y}^4) = n_1(\text{Y}^4) + n_2(\text{Y}^4).$$

Дія 2. Аналітові відповідає кількість речовини реагенту

$$n_1(\text{Y}^4) = n(\text{Y}^4) - n_2(\text{Y}^4) = 10^{-3} \{v(\text{Y}^4) \cdot c(\text{Y}^4) - v_{\text{st}}(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})\} = 10^{-3} \{(25,00 \text{ мл}) \cdot (0,0500 \text{ моль/л}) - (11,50 \text{ мл}) \cdot (0,0500 \text{ моль/л})\} = 0,675 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$\xi_1 = n(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = n_1(\text{Y}^4) = 0,675 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Дія 3. Цій кількості речовини відповідає маса

$$m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = n(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = (0,675 \cdot 10^{-3} \text{ моль}) \cdot (474,30 \text{ г/моль}) = 0,3201 \text{ г}.$$

Дія 4. Масова частка $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ у технічному галуні -
 $w(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = m(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) / m(\text{наважки}) = (0,3201 \text{ г}) / (0,3300 \text{ г}) = 0,970$, або 97,0%.

11.10. Вправи

Кислотно-основне титрування

Вправа 11.1. Аліквоту об'ємом 20,00 мл розчину аналіту А титровано розчином титранту Т із концентрацією $c(\text{T})$. Витрачено об'єм v (дивись табл. 11.1). Яка молярна концентрація $c(\text{A})$ у розчині, що аналізують? Яка масова концентрація титранту за аналітом, $\rho(\text{T} | \text{A})$?

Вправа 11.2. Наважку технічної H_3PO_4 масою 0,300 г розчинили у воді. Титруючи розчин за фенолфталеїном, витратили 20,85 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,1921$ моль/л. Яка масова частка H_3PO_4 в об'єкті?

Вправа 11.3. До 25,0 мл побутового миючого розчину із густиною 0,9840 г/мл додали воду до загального об'єму 250 мл. Титруючи аліквоту у 20,0 мл, витратили 32,24 мл розчину із

$c(\text{HCl}) = 0,1250$ моль/л. Яка масова частка NH_3 у миючому розчині?

Таблиця 11.1

Завдання до вправи 11.1

Варіант	Аналіт, А	Титрант, Т	$c(\text{T})$, моль/л	v , мл
a	HCl	NaOH	0,1026	19,20
b	KOH	HCl	0,0785	18,70
c	Na_2CO_3	HCl	0,1145	12,63
d	H_2SO_4	NaOH	0,0997	14,83
e	HNO_3	KOH	0,1325	20,01
f	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	HCl	0,1675	19,50
g	CH_3COOH	KOH	0,1500	20,00
h	NH_3	HCl	0,1051	19,88
i	NaHCO_3	H_2SO_4	0,1251	13,50
j	COOH C_6H_4 COOK	NaOH	0,1285	14,50
k	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	NaOH	0,1054	15,60
l	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	NaOH	0,0683	18,90
m	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	HCl	0,1046	16,40
n	HCOOH	NaOH	0,1052	17,52

Вправа 11.4. До розчину H_2SO_4 об'ємом 5 мл додали воду до загального об'єму 500 мл. Титруючи аліквоту у 25,0 мл, витратили 19,50 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0985$ моль/л. Яка молярна концентрація H_2SO_4 у вихідному розчині?

Вправа 11.5. Наважку масою 1,4550 г кальцинованої соди (Na_2CO_3) із індиферентними домішками розчинили в мірній колбі місткістю 250 мл. Титруючи (за бромкрезоловим зеленим) аліквоту об'ємом 25,00 мл, витратили 20,95 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,1025$ моль/л. Яка масова частка домішок у соді?

Вправа 11.6. Розчин наважки 0,1200 г зневодненого карбонату, Na_2CO_3 , титровано розчином HCl. Після зміни забарвлення індикатору метилового червоного із жовтого в червоний розчин прокип'ятили, вилучаючи $\text{CO}_2(\text{g})$,

й титрування продовжили. Усього витратили 22,6 мл розчину титранту. Яка концентрація розчину HCl?

Вправа 11.7. Наважку 0,1200 г оксалату натрію, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, прожарили у платиновому тиглі. Оксалат перетворився у карбонат, який титровано, як у вправі 11.6. Яка концентрація розчину HCl, якщо його загальна витрата 17,9 мл?

Вправа 11.8. Наважку 0,2000 г оксиду ртуті(II), HgO , розчинили у воді, до якої додали 4 г KBr, щоб Hg(II) перевести у HgBr_4^{2-} . Суміш нагріли, тверду фазу розчинили й титрували розчином HCl до перехідного забарвлення метилового червоного. Яка концентрація цього розчину, якщо його витрата 18,5 мл?

Вправа 11.9. Наважку 0,4000 г $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$, гідрофталату калію, розчинили у воді (≈ 20 мл) й титрували розчином NaOH за тимоловим синім (перехідне забарвлення між жовтим та синім). Витратили 19,6 мл розчину титранту. Яка концентрація цього розчину?

Вправа 11.10. Наважку 0,2400 г $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$, бензойної кислоти, розчинили в ≈ 10 мл етанолу й титрували розчином NaOH до пурпурового забарвлення фенолфталеїну. Витратили 19,6 мл розчину титранту. Яка концентрація цього розчину?

Вправа 11.11. Яку наважку кристалогідрату щавлевої кислоти, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, слід узяти, щоб, титруючи її, витратити близько 20 мл розчину із $c(\text{NaOH}) \approx 0,10$ моль/л?

Вправа 11.12. Яку наважку кристалогідрату гідрофосфату натрію, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, слід узяти, щоб, титруючи її за індикатором бромкрезоловим зеленим, витратити ≈ 20 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,0524$ моль/л?

Вправа 11.13. Яку наважку карбонату натрію, Na_2CO_3 , слід узяти, щоб, встановлюючи (титруванням за метиловим червоним) концентрацію розчину із $c(\text{HCl}) \approx 0,2$ моль/л, витратити ≈ 20 мл цього розчину?

Вправа 11.14. Наважку масою 0,9184 г технічного луку із домішками карбонату розчинили в мірній колбі місткістю 250 мл. Титруючи аліквоту об'ємом 25,00 мл, витратили 20,70 мл (за

фенолфталеїном) та 21,48 мл (за бромкрезоловим зеленим) розчину із $c(\text{HCl}) = 0,1042$ моль/л. Які масові частки NaOH та Na_2CO_3 у технічному лузі?

Вправа 11.15. Наважку масою 0,3223 г їдкого калію, з домішками карбонату, розчинили у воді. Титруючи розчин за фенолфталеїном, витратили 29,65 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,1794$ моль/л. Продовжили титрувати за бромкрезоловим зеленим, й синє забарвлення змінилось на зелене при загальній витраті титранту 30,90 мл. Яка масова частка KOH у реактиві?

Вправа 11.16. У воді розчинено 0,2800 г суміші, у якій можуть бути Na_2CO_3 , NaHCO_3 чи NaOH. Титруючи за фенолфталеїном, витратили 5,14 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,1521$ моль/л. Продовжили титрувати за бромкрезоловим зеленим, й загальна витрата досягла 21,45 мл. Які речовини у суміші? Які їх масові частки?

Вправа 11.17. У воді розчинили 0,2623 г суміші, в якій можуть бути K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH. Титруючи розчин кислотою із $c(\text{HCl}) = 0,1075$ моль/л, фенолфталеїн знебарвили від перших крапель. Продовжуючи титрувати за бромкрезоловим зеленим, витратили 21,50 мл розчину. Який компонент у суміші є основним? Яка його масова частка?

Вправа 11.18. 10 мл розчину хлороводневої, HCl, та ортофосфатної, H_3PO_4 , кислот розвели в мірній колбі, додавши дистильовану воду до загального об'єму 200,0 мл. Титруючи аліквоти у 20,00 мл за бромкрезоловим зеленим та за фенолфталеїном, витратили відповідно 16,65 мл та 24,65 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0997$ моль/л. Які масові концентрації кислот в розчині, що аналізують?

Вправа 11.19. Із розчину фосфатної кислоти, H_3PO_4 , та дигідрофосфату натрію, NaH_2PO_4 , відібрано 2 аліквоти. Першу титровано за бромкрезоловим зеленим, другу за фенолфталеїном. Витрати розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0975$ моль/л дорівнюють відповідно 7,45 мл та 23,95 мл. Які маси компонентів у аліквотах?

Вправа 11.20. Пробу 5 мл суміші сульфатної, H_2SO_4 , та ортофосфатної, H_3PO_4 , кислот, розвели в мірній колбі, додавши

дистильовану воду до загального об'єму 250,0 мл. Титруючи аліквоти у 25,00 мл, витратили за бромкрезоловим зеленим та за фенолфталеїном відповідно 13,79 мл та 20,47 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,1826$ моль/л. Які масові концентрації кислот у суміші?

Вправа 11.21. 10 мл суміші сульфатної, H_2SO_4 , та ортофосфатної, H_3PO_4 , кислот розвели дистильованою водою до об'єму 500 мл. Титруючи 2 аліквоти по 20,00 мл за бромкрезоловим зеленим та за фенолфталеїном, витратили відповідно 9,25 мл та 14,90 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0996$ моль/л. Які масові концентрації кислот у суміші?

Вправа 11.22. У розчині можуть бути K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH . Титруючи аліквоти за фенолфталеїном та за бромкрезоловим зеленим, витратили відповідно 7,52 мл та 18,25 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,2012$ моль/л. Які речовини у розчині та які їх маси?

Вправа 11.23. У суміші можуть бути K_2CO_3 , KHCO_3 , KOH . Наважку масою 0,4177 г розчинено у воді. Титруючи розчин за фенолфталеїном, витратили 21,15 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,2482$ моль/л. Продовжуючи титрувати за бромкрезоловим зеленим, загальну витрату довели до 27,20 мл. Які речовини у суміші та які їх масові частки?

Вправа 11.24. Наважку 0,4000 г технічного гідроксиду натрію розчинили в мірній колбі місткістю 100,0 мл. Титруючи аліквоту об'ємом 20,00 мл за бромкрезоловим зеленим, витратили 19,20 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,0986$ моль/л. Таку ж аліквоту оброблено хлоридом барію, осад карбонатів відокремлено, а розчин титровано за фенолфталеїном, із витратою 18,80 мл розчину кислоти. Яка масова частка Na_2CO_3 в технічному NaOH ?

Вправа 11.25. Наважку 0,2582 г суміші, в якій можуть бути Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH , розчинено у воді. Титруючи розчин, фенолфталеїн знебарвлюємо від перших крапель розчину кислоти, а за бромкрезоловим зеленим витрачаємо 14,65 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,2040$ моль/л. Які речовини у суміші? Яка масова частка основного компонента?

Вправа 11.26. До наважки масою 0,1007 г технічного оксиду цинку додано 25,0 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1206$ моль/л.

Надлишок кислоти титровано 20,95 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,1909$ моль/л. Яка масова частка ZnO у об'єкті?

Вправа 11.27. За швидкою, хоч і мало точною методикою визначення $\text{Mg}(\text{II})$ у присутності $\text{Ca}(\text{II})$ [7, с. 698], із розчину вилучають CO_2 кип'ятінням, нейтралізують за метилоранжем, $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ осаджують виміряною кількістю розчину лугу (у надлишку) й аліквоту титрують кислотою за фенолфталеїном. Вивести формулу розрахунку концентрації $\text{Mg}(\text{II})$.

Вправа 11.28. Через 25 мл розчину із $c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,0116$ моль/л пропущено 3 л міського повітря. Осад відокремлено, й на титрування надлишку $\text{Ba}(\text{OH})_2$ витрачено 20,6 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,0124$ моль/л. Яка об'ємна частка CO_2 у повітрі, густина якого 1,98 г/л?

Вправа 11.29. Нітроген, що міститься в органічній речовині масою 0,4436 г, переведено у сульфат амонію, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, додано концентрований розчин лугу та прокип'ячено. Амоніак, що виділився, поглинено 20 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 0,1115$ моль/л. Титруючи надлишок кислоти, витрачено 10,2 мл розчину із $c(\text{NaOH}) = 0,0688$ моль/л. Яка масова частка нітрогену в об'єкті?

Окисно-відновне титрування

Вправа 11.30. До 0,6779 г солі Мора, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, додано ≈ 25 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,5$ моль/л та ≈ 3 мл фосфатної кислоти із масовою часткою $w \approx 85\%$. Титруючи розчин, витрачено 15,45 мл розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,0223$ моль/л. Яка масова частка феруму (заліза) у солі Мора? Яка роль допоміжних реактивів?

Вправа 11.31. До наважки масою 0,1228 г пергідролю додано ≈ 15 мл води та ≈ 5 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 4,5$ моль/л. Титруючи, витрачено 14,50 мл розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,0299$ моль/л. Яка масова частка H_2O_2 у пергідролі? Яка роль допоміжних реактивів?

Вправа 11.32. До наважки 0,2044 г кристалогідрату оксалату кальцію додано ≈ 15 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$ моль/л, нагріто до 70-80°C. Титруючи, витрачено 20,41 мл розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,0274$ моль/л. Скільки молекул кристалізаційної води

приходиться на 1 молекулу оксалату кальцію? Яка роль допоміжних реактивів?

Вправа 11.33. Наважку масою 0,2000 г кристалогідрату щавлевої кислоти, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розчинено у ≈ 50 мл води, додано ≈ 15 мл розчину із $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$ моль/л, нагріто до $70 - 80^\circ\text{C}$. Титруючи, витрачено 20,65 мл розчину KMnO_4 . Яка його молярна концентрація? Яка роль допоміжних реактивів?

Вправа 11.34. Наважку масою 0,7510 г кристалогідрату щавлевої кислоти, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розчинено у мірній колбі місткістю 250 мл. Титруючи аліквоту об'ємом 25,00 мл за методикою, що описана у попередній вправі, витрачено 20,65 мл розчину KMnO_4 . Яка молярна концентрація розчину KMnO_4 ?

Вправа 11.35. Концентрацію титранту, розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, визначали за наважкою масою 0,1510 г дихромату калію, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Її розчинено у воді, розчин підкислено й додано надлишок іодиду калію, KI . Титруючи іод, що виділився, витрачено 31,00 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Яка молярна концентрація розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$? Для чого підкислюють розчин?

Вправа 11.36. Визначаючи концентрацію розчину $c(\text{KMnO}_4) \approx 0,02$ моль/л, титрують наважки кристалогідрату щавлевої кислоти, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Яку наважку слід взяти, щоб витратити ≈ 20 мл розчину?

Вправа 11.37. Яку наважку залізної руди із масовою часткою заліза $\approx 40\%$ слід взяти, якщо концентрація розчину титранту $c(\text{KMnO}_4) = 0,0225$ моль/л, а його об'єм має бути близьким до 20 мл?

Вправа 11.38. Наважку стопу із масовою часткою феруму $\approx 20\%$ розчинюють у кислоті (із продуктом Fe^{2+}), об'єм розчину доводять до 250 мл. Яку наважку слід взяти, щоб, титруючи аліквоту об'ємом 25,0 мл, витратити $< 20,0$ мл розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,02$ моль/л?

Вправа 11.39. Наважку пергідролу масою 2,50 г розчинено в мірній колбі місткістю 500,0 мл. Аліквоту об'ємом 50,00 мл підкислено сульфатною кислотою. Титруючи, витратили 37,45 мл

розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,0225$ моль/л. Яка масова частка H_2O_2 у пергідролі? Для чого підкислюють систему?

Вправа 11.40. 0,2820 г проби, що містить сульфати феруму (II) та феруму (III), розчинено у воді. Титруючи розчин, як у вправі 11.30, витрачено 12,50 мл розчину із $c(\text{KMnO}_4) = 0,0100$ моль/л. Розчин такої самої наважки оброблено цинком та розчином H_2SO_4 , й титруючи, витратили 21,22 мл розчину KMnO_4 . Які масові частки солей у пробі?

Вправа 11.41. Наважку масою 1,1531 г хлорного вапна розчинено у мірній колбі місткістю 500 мл. До аліквоти об'ємом 50,0 мл додано надлишок KI . Титруючи іод, що виділився, витратили 10,56 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0769$ моль/л. Яка масова частка активного хлору в хлорному вапні?

Вправа 11.42. 4,00 г стопу, що містить плюмбум (свинець), розчинено у кислоті, об'єм доведено до 250 мл. До аліквоти об'ємом 25,0 мл додано хромат калію, K_2CrO_4 . Осад хромату плюмбуму, $\text{PbCrO}_4(s)$, відокремлено, промито, розчинено у кислоті та додано надлишок KI . Іод, що виділився, титровано 16,85 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0718$ моль/л. Яка масова частка плюмбуму в стопі?

Вправа 11.43. Визначаючи основну речовину в технічному аніліні, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 0,1982 г його перенесено в конічну колбу із притертою пробкою, підкислено та додано 50,0 мл розчину із $c(\text{KBrO}_3) = 0,0411$ моль/л та $c(\text{KBr}) = 0,2054$ моль/л. У розчині утворюється Br_2 (що взаємодіє із аніліном у співвідношенні 3:1). Через 15 хв до розчину внесено надлишок KI , що, реагуючи із Br_2 , дає м'який окисник, I_2 (чи I_3^-), який титрують тиосульфатом. На титрування витрачено 20,50 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1023$ моль/л. Яка масова частка аніліну в технічному продукті?

Вправа 11.44. 0,8510 г реактиву нітрофенолу розчинено у мірній колбі місткістю 250 мл. Аліквоту об'ємом 25,0 мл вміщено в конічну колбу з притертою пробкою, додано 50,0 мл розчину з $c(\text{KBrO}_3) = 0,0197$ моль/л та $c(\text{KBr}) = 0,0987$ моль/л. У розчині утворюється Br_2 (що взаємодіє із нітрофенолом у співвідношенні 2:1). Через 15 хв до розчину внесено надлишок KI , що, реагуючи із Br_2 , дає більш м'який окисник, I_2 (чи I_3^-), який

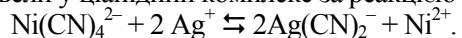
можна титрувати тіосульфатом. На титрування витрачено 36,10 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1018$ моль/л. Яка масова частка домішок у нітрофенолі?

Комплексонометричне титрування

Вправа 11.45. Яку наважку бісмуту слід узяти, щоб, визначаючи концентрацію розчину титранту, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, витратити ≈ 20 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,05$ моль/л.

Вправа 11.46. Наважку масою 0,5192 г фериту, що містить NiO , Al_2O_3 та Fe_2O_3 , розчинено у кислоті. Залізо вилучили екстракцією, а об'єм розчину, де залишились нікол та алюміній, довели до 100,0 мл. До аліквоти об'ємом 20,0 мл додали 50,0 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0491$ моль/л. Титруючи надлишок $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, витратили 18,15 мл розчину із $c(\text{ZnCl}_2) = 0,0536$ моль/л. Потім у тій же пробі алюміній замаскували, додавши сіль флуориду. Титруючи Y^{4+} , що виділився, витратили 16,45 мл розчину ZnCl_2 . Які масові частки оксидів у фериті?

Вправа 11.47. Іони аргентуму (срібла), що містяться у 50,0 мл розчину, перевели у ціанідний комплекс за реакцією



Титруючи іони ніколу, що виділяються, витратили 21,85 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0480$ моль/л. Яка молярна концентрація Ag^+ в розчині?

Вправа 11.48. Титруючи розчин, що містить ферум(II) та ферум(III), при $\text{pH} = 2$ витратили 13,7 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0552$ моль/л, та 23,50 мл того ж розчину при $\text{pH} = 6$. Які маси феруму(II) та феруму(III) у розчині? Чому при різних pH титруємо ферум у різних окисних станах?

Вправа 11.49. Наважку вапняку масою 1,2512 г розчинили в мірній колбі місткістю 100 мл. Титруючи аліквоту в 20,0 мл розчину при $\text{pH} \approx 10$, щоб визначити суму магнію та кальцію, витратили 19,25 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0514$ моль/л. Титруючи таку саму аліквоту при $\text{pH} \approx 12$, щоб визначити кальцій, витратили 6,25 мл розчину того ж титранту. Які масові частки CaCO_3 та MgCO_3 у вапняку? Які процеси забезпечують окреме титрування кальцію при підвищеному pH ?

Вправа 11.50. Наважку масою 0,1640 г латуні розчинили

в азотній кислоті. Осад β -оксиду стануму (метаолов'яної кислоти) відокремили, а фільтрат та промивні води перенесли в мірну колбу місткістю 250 мл. Титруючи суму п्लомбуму, цинку та купрум у 10,0 мл розчину, витратили 18,75 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0050$ моль/л. У другій порції розчину, об'ємом 25,0 мл, купрум замаскували тіосульфатом, й, титруючи п्लомбум та цинк, витратили 13,80 мл того ж розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. У третій порції розчину, об'ємом 50,0 мл, купрум та цинк замаскували ціанідом, й, титруючи п्लомбум, витратили 5,40 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0025$ моль/л. Які масові частки компонентів у латуні?

Вправа 11.51. До 10 мл розчину електроліту, що містить сульфат натрію, Na_2SO_4 , додали 50 мл розчину із $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1086$ моль/л. Титруючи надлишок $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, витратили 12,5 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0908$ моль/л. Яка маса Na_2SO_4 міститься у 1 л електроліту?

Вправа 11.52. Ніколовий електроліт містить NiSO_4 та Na_2SO_4 . Титруючи 5,0 мл електроліту, витратили 15,0 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0450$ моль/л. До другої такої ж порції додали 50 мл розчину із $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1200$ моль/л. Осад $\text{PbSO}_4(s)$ відокремлено. Титруючи іони ніколу та п्लомбуму, що лишились після вилучення осаду, витратили 20,2 мл того ж розчину $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Які маси солей у електроліті?

Вправа 11.53. Наважку у 0,5012 г стопу, що містить п्लомбум, магній та цинк, розчинено в кислоті. Цинк замаскували ціанідом. Титруючи п्लомбум та магній, витратили 21,10 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0412$ моль/л. До розчину додали 2,3-димеркаптопропанол, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}$, що зв'яже п्लомбум в стійкіший комплекс, ніж Y^{4+} . Титруючи Y^{4+} , що виділився, витратили 9,65 мл розчину із $c(\text{MgSO}_4) = 0,0153$ моль/л. Щоб демаскувати цинк, до розчину додали формальдегід. Титруючи цинк, витратили 21,6 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0206$ моль/л. Які масові частки металів у стопі?

Вправа 11.54. Хром виділено електролізом, розчинено в хлороводневій кислоті й об'єм розчину доведено до 250 мл. Узяти аліквоту об'ємом 25,0 мл, створили $\text{pH} \approx 5$ та додали 40,0 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,01062$ моль/л. Титруючи надлишок

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, витратили 17,36 мл розчину із $c(\text{MgSO}_4) = 0,0104$ моль/л. Яка маса хрому, що виділився на пластині?

Осаджувальне титрування (сподіваємось, що ці вправи читач вирішить і без відповідних прикладів).

Вправа 11.55. Аналізуючи зразок солей на вміст хлоридів, наважку у 1,4265 г розчинили в мірній колбі місткістю 250,0 мл. Титруючи аліквоту у 20,00 мл, витратили 19,95 мл розчину із $c(\text{AgNO}_3) = 0,1055$ моль/л. Яка масова частка хлориду у зразку?

Вправа 11.56. Аналізуючи зразок розсолу, 10,0 мл його розвели в мірній колбі місткістю у 500,0 мл. Титруючи аліквоту у 25,00 мл, витратили 24,42 мл розчину титранту із $c(\text{AgNO}_3) = 0,09245$ моль/л. Яка масова концентрація NaCl у розсолі?

Вправа 11.57. Наважку стопу аргентуму (срібла) у 1,7450 г розчинено у азотній кислоті. Розчин розвели водою в мірній колбі місткістю 200,0 мл. Титруючи аліквоту у 10,00 мл, витратили 11,75 мл розчину із $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,04672$ моль/л. Яка масова частка аргентуму у стопі?

Вправа 11.58. Аналізуючи цинкову руду, наважку у 3,1540 г розчинили й розвели в мірній колбі місткістю 250,0 мл. Титруючи аліквоту об'ємом 20,00 мл, витратили 4,90 мл розчину із $\rho(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 | \text{Zn}) = 0,01285$ г/мл, продуктом реакції є $\text{K}_2\text{Zn}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2(s)$. Яка масова частка Zn у зразку?

Вправа 11.59. Чи варто використати наважку масою 0,3782 г KCl , щоб уточнити концентрацію розчину титранту із $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,1$ моль/л, якщо місткість бюретки дорівнює 50 мл?

Вправа 11.60. Наважку масою 0,1624 г цинкових білил розчинили й додали надлишок розчину із $\rho(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 | \text{Zn}) = 0,006517$ г/мл. На зворотне титрування надлишку витратили 2,82 мл розчину ZnSO_4 , для якого визначено, що 1,08 мл його реагує із 1,00 мл розчину $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Яка масова частка ZnO у зразку?

12. ТИТРИМЕТРИЯ: РОЗБІЖНІСТЬ ТОЧОК – СТЕХІОМЕТРИЇ ТА КІНЦЕВОЇ

12.1. Загальні уявлення

Зміна загальних концентрацій у титруванні. Змішуючись, розчини розводять один одного. Спрощуючи розрахунок, вважають, що наближено об'єм суміші дорівнює сумі об'ємів розчинів, що складають цю суміш,

$$V = V_A + V_T, \quad (12.1)$$

де, як у главі 11, індекс А відносимо до аналіту, а індекс Т – до титранту. Якщо концентрації аналіту та титранту відповідно дорівнюють $c_0(A)$ та $c_0(T)$, то їх концентрації у суміші дорівнюють

$$c(A) = c_0(A) V_A / V, \quad (12.2a)$$

$$c(T) = c_0(T) V_T / V, \quad (12.2b)$$

де індекс 0 відноситься до вихідних, ще не змішаних, розчинів. У главі 11 цей індекс був непотрібний, бо взаємне розведення не відіграло ролі у стехіометричних розрахунках. У формулах (12.1) та (12.2) використовуємо співвідношення (11.3), що тут набуває вигляду

$$V_{T,st} = \{V_A c_0(A) / v_A\} / \{c_0(T) / v_T\}. \quad (12.3)$$

Формули (12.1) та (12.2) не підставляємо у (12.3) – навіть громіздкі перетворення, коли досить здійснити послідовні розрахунки!

Значна частина проблем теорії використовує рівноважний склад сумішей, близьких до точки стехіометрії. Спрощуючи розрахунки, наближено вважатимемо, що об'єм, знаменник у формулах (12.2), однаковий в усіх сумішах – такий, як у точці стехіометрії.

Похибка титрування. Титруючи, реєструють не точку стехіометрії, а “кінцеву точку”. Розбіжність між ними спричиняє похибку. В околі точки стехіометрії характерною є мала буферність, і відхили в доданку титранту значно впливають на рівноважні концентрації. Так легше помітити пов'язану з ними зміну властивостей. Кінцеву точку визначають, спостерігаючи залежність між витратою титранту та властивостями, такими як світлопоглинання, потенціал електроду, електропровідність розчину тощо. Простим є візуальне спостереження за зміною кольору розчину, до якого додано невелику кількість індикатора.

Методичну складову похибки, спричиненої розбіжністю між кінцевою точкою титрування та точкою стехіометрії, пов'язують із

різними величинами. Абсолютна похибка у кількості речовини та об'ємі титранту – це

$$\Delta n(T) = n(T)_{fin} - n(T)_{st} \quad (12.4a)$$

$$\Delta V_T = V_{T,fin} - V_{T,st} \quad (12.4b)$$

де індекс *fin* відповідає кінцевій точці титрування.

Відносна похибка дорівнює відношенню абсолютної похибки до величини, що вимірюють,

$$\delta = \Delta n(T) / n(T)_{st} = \Delta V_T / V_{T,st}. \quad (12.5)$$

Крива титрування – графік залежності деякої властивості суміші від кількості уведеного в цю суміш титранту. Як властивість (ординату кривої) часто використовують показник активності (чи рівноважної концентрації) одного з учасників реакцій – величину *pX*, яку часто можливо виміряти. На вісь абсцис можна наносити різні шкали (або декілька шкал), такі як *n* (Т), *n* (*f*_T Т), *V*_T. При малій буферності відносно X в околі точки стехіометрії (розділи 5.2 та 5.5) уже малі доданки реагентів змінюють [X] на декілька порядків (“стрибок” у титруванні).

Будуючи теоретичну криву, розраховують рівноважний склад сумішей. Зручною абсцисою є частка доданого титранту від того, що відповідає точці стехіометрії, безрозмірна відносна величина

$$\theta = V_T / V_{T,st} = n(T) / n_{st}(T) = 1 + \delta. \quad (12.6)$$

Індикатори. У пошуку кінцевої точки простим сигналом є зміна забарвлення доданого індикатору. Надмірна його концентрація шкодить, бо незручно спостерігати за забарвленням, коли поглинається значна частина світла. Сприйняття забарвлення залежить і від освітлення (денне світло чи вольфрамова лампа). У довідниках подають інтервали *pX* = -lg [X], що відповідають зміні забарвлення індикаторів й охоплюють границю переважання їх форм. Якщо відсутні довідкові дані, вважають, що на кінцях інтервалу співвідношення концентрацій форм індикатору 1:10. Для кислотно-основних індикаторів, що приєднують чи втрачають іон H⁺, границі інтервалу – це наближено *pH* = lg *K*_H ± 1.

Підвищуючи точність індикації, забарвлення порівнюють із таким для “свідка” – розчину, що за складом імітує точку стехіометрії із індикатором. Інший спосіб – вживати змішаний індикатор. Це або суміш двох різних індикаторів, інтервали переходу яких перетинаються, або суміш індикатору з барвником, що не змінює забарвлення. Корисні суміші, компоненти яких

у кінцевій точці мають додаткові кольори, світло рівномірно поглинається у всій видимій області, й забарвлення стає слабко сірим. Їх інтервал *pX* звужується до ±0,2. Приклад суміші індикатору й барвника – метиловий оранжевий й індигокармін, що в лужній області жовто-зелена, у кислій фіолетова, а при *pH* ≈ 4 сіра.

Приклад 12.1. Крива титрування сильної кислоти сильною основою.

Розв'язок. Реакція (11.1) тут –



Координати (*θ*, *pH*) точок кривої титрування при заданих *c*₀(H⁺) та *c*₀(OH⁻) обчислюємо, як у прикладі 5.1. Величина *θ*, за співвідношенням (12.6), задає методичну складову похибки. На рис. 12.1 подано криву для однакових концентрацій, *c*₀(OH⁻) = *c*₀(H⁺) = 0,20 моль/л, й

$$V_{st}(OH^-) = V(H^+), \quad V_{st} = V(H^+) + V_{st}(OH^-) = 2 V(H^+),$$

отже, у точці стехіометрії *c*(OH⁻)_{st} = *c*(H⁺)_{st} = 0,10 моль/л. Пунктиром зображено результати розрахунку в наближенні, що об'єм суміші розчинів, *V*, є постійним – таким, як у точці стехіометрії,

$$\begin{aligned} \alpha(H^+) &\approx \{c_0(H^+) V_H - c_0(OH^-) V_{OH}\} / (2 V_H) = \\ &= c_0(H^+) / 2 - c_0(OH^-) V_{OH} / (2 V_H). \end{aligned}$$

Перед точкою стехіометрії майже всюди справедливе наближення [H⁺] << [OH⁻], після неї [H⁺] >> [OH⁻], а в її околі (при *θ* ≈ 1) лишаємо обидва доданки, зводячи рівняння до квадратного за [H⁺] = 10^{*pH*}.

Якщо аналітом є основа, а титрантом – кислота, то рівняння кривої відрізняється знаком перед дробом у середині низки рівностей та взаємною заміною *c*₀(H⁺) на *c*₀(OH⁻). Крива є не зростаючою, а спадною.

Задачі теорії титриметрії:

(1) оцінити методичну складову похибки (12.5), що відповідає методів фіксації кінцевої точки;

(2) вибрати метод фіксації кінцевої точки, що забезпечує задані вимоги до методичної складової похибки.

Першу з них вирішують, *не розраховуючи усієї кривої титрування*. За методами глави 8 можна визначити витрату титранту для *pX*_{fin}, пов'язаного зі зміною забарвлення індикатору «показника титрування».

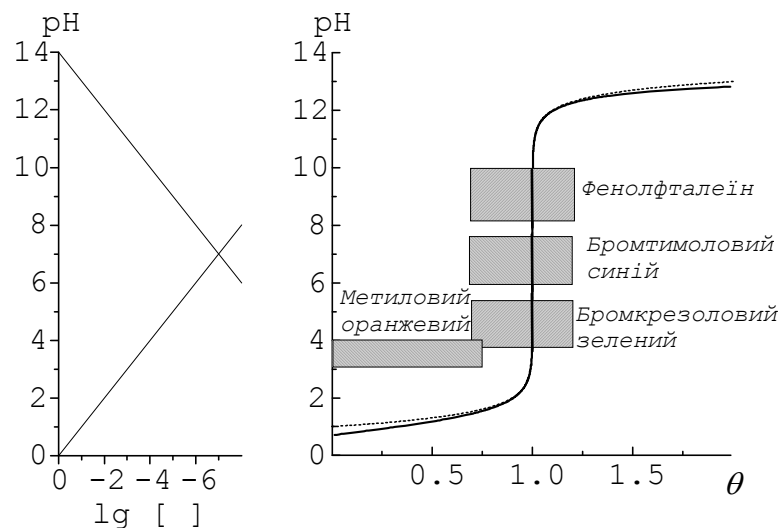


Рис. 12.1. Крива титрування сильної кислоти сильною основою при $c_0(\text{H}^+) = c_0(\text{OH}^-) = 0,20$ моль/л. Пунктирний графік – у наближенні, де об'єм суміші розчинів є постійним, таким, як у точці стехіометрії. Ліворуч – КЛД з осями, що повернуті на 90° порівняно з традиційними (щоб сумістити осі рН). Заштриховано області зміни забарвлення індикаторів: метилового оранжевого ($3,1 < \text{pH} < 4,0$), бромфенолового зеленого ($3,8 < \text{pH} < 5,4$), бромтимолового синього ($6,0 < \text{pH} < 7,6$), фенолфталеїну ($8,2 < \text{pH} < 10,0$).

Нехай у прикладі 12.1 $\text{pH}_{\text{fin}} = (3,1 + 4,0) / 2 = 3,55$ – на інтервалі переходу для метилового оранжевого. При $\gamma = 1$ маємо

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,55} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} + \lg K_w} = 10^{-10,45} = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л, } [\text{H}^+] - [\text{OH}^-],$$

$$\Delta c(\text{OH}^-) = -t(\text{H}^+) = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = -2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Взаємне розведення розчинів дає $c(\text{OH}^-)_{\text{st}} = 0,10$ моль/л, відносна похибка –

$$\delta \approx \Delta c(\text{OH}^-) / c(\text{OH}^-)_{\text{st}} = -2,8 \cdot 10^{-4} / 0,10 = -2,8 \cdot 10^{-3} = -0,28 \text{ \%}.$$

Друга із задач – вибір умов індикації, якщо задано граничне значення похибки, наприклад, $|\delta| \leq 0,001$. Величини $\Delta c(T)$ та δ – монотонні функції доданка титранту. На кінцях інтервалу $-0,001 < \delta < 0,001$ у наближенні $V = \text{const}$ прикладу 12.1 маємо

$t(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $t(\text{H}^+) = -1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для першого з них нехтуємо у балансі доданком $[\text{OH}^-]$,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \approx t(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } \text{pH} \approx -\lg t(\text{H}^+) = 4,0.$$

Для другого із цих $t(\text{H}^+)$ нехтуємо доданком $[\text{H}^+]$, тоді

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} + \lg K_w} \approx -t(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} + \lg K_w \approx \lg \{-t(\text{H}^+)\} = -4,0, \text{pH} = -4,0 + 14,0 = 10,0.$$

Знайдений інтервал $4,0 < \text{pH} < 10,0$ на рис. 12.1 охоплює інтервали переходу для індикаторів бромтимолового синього ($6,0 < \text{pH} < 7,6$), фенолфталеїну ($8,2 < \text{pH} < 10,0$) і кінці інтервалів для метилового оранжевого ($3,1 < \text{pH} < 4,0$) та бромфенолового зеленого ($3,8 < \text{pH} < 5,4$).

Для теоретичних досліджень розроблено різні алгоритми. Їх автори часто спокушаються як аргумент у формулах похибок вживати похибку в рХ, спричинену індикацією,

$$\Delta \text{pX} = \text{pX}_{\text{fin}} - \text{pX}_{\text{st}}, \quad (12.7)$$

і як крок 1 подають розрахунок pX_{st} (наприклад, pH_{st}). Типовою є формула для титрування слабкої основи сильною кислотою,

$$\delta = (10^{-\Delta \text{pH}} - 10^{\Delta \text{pH}}) / \{t(\text{B}) K_{\text{H}}\}^{1/2}, \quad (12.8)$$

де враховано найбільші рівноважні концентрації у рівнянні балансу. На кроці 2 за знаком ΔpH визначають, нестачі чи надлишкові титранту відповідає кінцева точка. Нарешті за формулою (12.8) обчислюють δ .

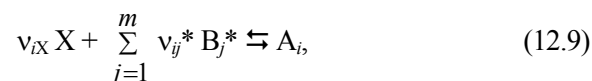
Оцінюючи δ , стикаємось з проблемою похибки для малих $|\Delta \text{pX}|$. Теорію оцінок часто ускладнюють, поділяючи похибку на складові – систематичну та випадкову [11, с. 195]. У кислотно-основному титруванні середній квадратичний відхил рН прирівнюють 0,4 (за індикатором) та 0,2 (із застосуванням розчину “свідка”). Похибку перераховують на витрату титранту, множачи її на буферну ємність, та на 3 («правило 3 сігма»). Загальна похибка – це, приблизно, більша із знайдених складових. На наш погляд, pX_{fin} слід розглядати не як точне значення, а як інтервал. Випадкову складову окремо вводити не варто – досить узяти найбільшу із оцінок похибки на кінцях інтервалу. У формулах типу (12.8) обмежуємось більшим за абсолютною величиною доданком у чисельнику.

Більш наочно і просто в оцінках використовувати безпосередньо фрагменти КЛД. Якщо вжито приблизний ескіз цих фрагментів, то він допомагає швидко і легко вивести метод уточнення похибки розрахунком, що краще, ніж механічно і несвідомо застосовувати готові формули.

12.2. Дослідження титрування безпосередньо за КЛД

Розрахунок координат точок кривої титрування є кропітким. Уся крива й не потрібна. Кінцеву точку вибираємо лише за областю «стрибка» – хоч будуй тільки її крупним планом!

Побудова КЛД значно простіша, ніж кривої титрування, й принадно досліджувати проблеми титрування безпосередньо за КЛД. Логарифмічний масштаб КЛД докладно виділяє область «стрибка». Об'єм суміші розчинів та концентрації допоміжних реагентів (буферних, маскуючих тощо) наближено вважаємо за такі, як у точці стехіометрії. Головну змінну пов'язуємо із частинкою X , якою обмінюються речовина, яку титрують, та титрант. Як компоненти вибираємо X та (переважаючи!) продукти титрування, B_j^* . Реакція в канонічній формі -



а рівняння балансу (4.2) для X -

$$t(X) = \sum v_{iX} c(A_i) = \sum v_{iX} [A_i]. \quad (12.10)$$

Оскільки B_j^* та X є різними компонентами, то в цій сумі коефіцієнти при великих концентраціях $[B_j^*]$ дорівнюють 0, й поблизу точки стехіометрії часто можна знехтувати усіма доданками, крім двох, найбільших за абсолютною величиною й протилежних за знаком,

$$t(X) \approx v_{1X} [A_1] + v_{2X} [A_2] = [f_1 A_1] - [f_2 A_2], \quad (12.11)$$

де $v_{1X} > 0$ та $v_{2X} < 0$ – стехіометричні коефіцієнти при компоненті X у реакціях (12.9), $f_1 A_1$ та $f_2 A_2$ – еквіваленти, що в цих реакціях відповідають одному X ,

$$f_1 = 1 / |v_{1X}|, \quad f_2 = 1 / |v_{2X}| - \quad (12.12)$$

фактори еквівалентності. У багатоступеневих перетвореннях матимемо на увазі, що фактори еквівалентності визначаються стехіометричними коефіцієнтами реакцій (12.9), що зв'язують A_1 та A_2 не з аналітом чи титрантом, а з *продуктами титрування*.

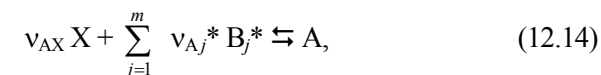
У точці стехіометрії $t(X) = 0$, і тому із методичною складовою абсолютної похибки титрування є

$$\Delta t(X) = \begin{cases} t(X), & \text{якщо титрант Т – донор X,} \\ -t(X), & \text{якщо титрант Т – акцептор X.} \end{cases} \quad (12.13)$$

Як «стілки ями» на КЛД використовуємо графіки не логарифмів рівноважних концентрацій, $\lg [A_1]$ та $\lg [A_2]$, а паралельні їм графіки логарифмів рівноважних концентрацій еквівалентів, $\lg |v_{1X}[A_1]|$ та $\lg |v_{2X}[A_2]|$. Їх тангенсами кутів нахилу є v_{1X} та v_{2X} ,

а перетин відповідає точці стехіометрії. Далеко від неї графік $\lg |t(X)|$ практично збігається із «стілкою ями», а у вузькій області поблизу «дна ями» йде у $(-\infty)$ за лійкоподібною кривою, яку не будуємо, дещо завищуючи оцінку похибки. При такому трактуванні похибок еквіваленти зручні не тільки для систем із зміною ядерності, як у прикладі 3.10. Якщо ядерність не змінюється, побудова графіків спрощується, бо тоді абсциса ТС не залежить від загальної концентрації компонентів.

За У реакцією (12.9) для продукту – аналіту А (без індексу!),



визначаємо, що еквівалент аналіту $(1/v_{AX}) X$. Відносна похибка –

$$\delta = \Delta c(X) / \{v_{AX} c(A)\} = -t(X) / \{v_{AX} c(A)\} = -t(X) / c((1/v_{AX}) A). \quad (12.15)$$

Якщо А – донор X, то $v_{AX} > 0$ (зсувом реакції праворуч одержуємо X). Для акцептора X маємо $\Delta c(X) = -t(X)$. Мінус в формулу (12.15) уведено, щоб узгодити знаки δ та $\Delta c(X)$. У варіанті, де Т – донор, А – акцептор, знаки v_{AX} та $\Delta c(X)$ змінюються на зворотні, й формула (12.15) також є справедливою.

Відносній похибці, що не перевищує максимально припустиму, $|\delta|_{\max}$, відповідає область на КЛД, де

$$\lg |\Delta c(X)| < \lg |\delta|_{\max} + \lg \{v_{AX} c(A)\}. \quad (12.16)$$

Якщо права частина цієї нерівності менша за ординату «дна ями», то така мала похибка є недосяжною.

Якщо колір індикатору змінюється при pX_{fms} , то

$$\lg |\delta| = \lg |\Delta c(X)|_{pT} - \lg \{v_{AX} c(A)\}. \quad (12.17)$$

У кислотно-основному титруванні $X = H^+$ приєднується і відщеплюється за ступенями, фактори (12.12) дорівнюють 1, й «стілки ями» йдуть під кутами $\pm 45^\circ$ до осі абсцис (тангенси кутів нахилу ± 1). Інші види титрування ми розглянемо у подальших розділах.

Приклад 12.2. Дослідження за КЛД титрування в системі сильна кислота – сильна основа.

Розв'язок. Як завжди, компонентом є H_2O (тут – продукт титрування). Для компонента H^+ рівняння (12.11) –

$$t(H^+) = c(H^+) - c(OH^-) = [H^+] - [OH^-].$$

У наближенні, коли загальний об'єм суміші розчинів вважаємо за такий, як у точці стехіометрії, більша частина графіка

$\lg |\Delta c(\text{H}^+)| = \lg \{ |\delta| c(\text{H}^+)_{st} \} = \lg \{ |\theta_{fin} - 1| c(\text{H}^+)_{st} \} = \lg |[H^+] - [OH^-]|$, збігається із лініями КЛД (рис. 12.2), а саме $\lg [H^+]$ при $[H^+] \gg [OH^-]$ чи $\lg [OH^-]$ при $[H^+] \ll [OH^-]$. Логарифм відносної похибки дорівнює

$$\lg |\delta| = \lg |\Delta c(\text{H}^+)| / c(\text{H}^+)_{st} = \lg |\Delta c(\text{H}^+)| - \lg c(\text{H}^+)_{st}.$$

Цю різницю ординат досліджуємо для pH_{fin} на кінцях інтервалу зміни забарвлення. Логарифмічний масштаб докладно подає область «стрибка», що збігається з околom точки перетину «стінок ями», $\lg [H^+]$ та $[OH^-]$. Графік $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$ відхиляється від цих «стінок» лише безпосередньо поблизу до точки стехіометрії – дна «ями», де точна залежність стає розривною.

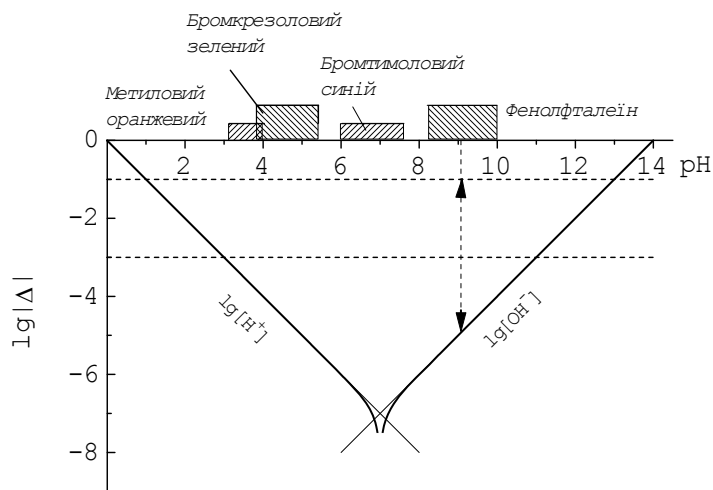


Рис. 12.2. Фрагменти КЛД, за якими досліджують титрування в системі сильна кислота – сильна основа. Графік $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$ проведено за лініями $\lg [H^+]$ та $\lg [OH^-]$. Пунктири: верхній горизонтальний – для ординати $\lg c(\text{H}^+)_{st} = -1$, нижній відповідає $\lg |\delta| < -2$, вертикальний – середині інтервалу переходу фенолфталеїну, відрізок зі стрілками – для $\lg |\delta|$.

Умові (12.16) відповідає область, де

$$\lg |\Delta c(\text{H}^+)| < \lg |\delta|_{\max} + \lg c(\text{H}^+)_{st}.$$

Там графік $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$ нижче за горизонтальну лінію з ординатою, що дорівнює правій частині нерівності. Пунктирна пряма на рис. 12.2 відповідає рівневі методичної складової похибки 1%, де

$$|\delta|_{\max} = 0,01, \quad \lg |\delta|_{\max} = -2.$$

Точки перетину цієї прямої з графіком відповідають $\text{pH} \approx 3$ та $\text{pH} \approx 11$. Між ними – інтервали переходу індикаторів метилового оранжевого, бромкрезолового зеленого, бромтимолового синього, фенолфталеїну.

Якщо концентрації малі, скажімо, $c(\text{H}^+)_{st} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, права частина нерівності (12.16) дорівнює (-6). Відповідна область, $6 < \text{pH} < 8$, є вузькою. Із перерахованих індикаторів у ній – лише бромтимоловий синій.

Графік $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$ помітно відрізняється від асимптот у дуже вузькій області – набагато вужчій за типовий інтервал переходу індикатору. Тому лійкоподібну криву поблизу «дна» не будують, дещо завищуючи оцінку похибки й вважаючи, що задана точність титрування недосяжна, якщо $\lg |\delta|_{\max}$ менше за ординату точки перетину асимптот графіка $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$. На перший раз ми на рис. 12.2 показали і лійкоподібний графік.

Як залежить від концентрації аналіту, $c(\text{H}^+)_{st}$, відносна похибка? За рис. 12.2 $\lg |\delta|$ – це відстань між ординатою для $\lg c(\text{H}^+)_{st}$ та «стіною ями». Оскільки положення «стінок ями» не залежить від $c(\text{H}^+)_{st}$, то із зменшенням концентрації аналіту точність титрування також зменшиться.

Титрування слабких електролітів вивчаємо за відповідними «ямами» на КЛД. Часто не наводять горизонтальних відрізків, $\lg [B_j^*]$, «дахів» над «ямами», і без них уявляючи, що є продуктом титрування.

Приклад 12.3. Титрування оцтової кислоти або ацетату натрію.

Розв'язок. Титруванню лугом відповідає продукт $B_1^* = \text{Ac}^-$ й реакції (12.9),



Розгляньмо концентрації

$$c(\text{HAc})_{st} = c(\text{OH}^-)_{st} = 0,10 \text{ моль/л}, \quad \lg c(\text{HAc})_{st} = -1.$$

Фрагменти КЛД, за якими вивчатимемо титрування, зображено на рис. 12.3. Мікрокомпонент H^+ пов'язаний із головною змінною.

Похибку титрування вивчимо за рівнянням балансу (12.11), $\text{t}(\text{H}^+) = c(\text{HAc}) - c(\text{OH}^-) = [H^+] - [OH^-] + [HAc] \approx -[OH^-] + [HAc]$, де доданки відповідають «стінкам» правої «ями» на рис. 12.3. Полегшуючи його побудову, опускаємо «дах», горизонтальний відрізок $\lg [Ac^-]$ для продукту титрування. Щоб зрозуміти рисунок, потрібні певний досвід та уява. Логарифмам похибок

відповідають вертикальні відрізки, що закінчуються на «стінках». На рис. 12.2 рівень кінця відрізка для відносної похибки позначено горизонтальною лінією з ординатою $\lg c(\text{H}^+)_{\text{st}}$ або $\lg c(\text{OH}^-)_{\text{st}}$. На рис. 12.3 для слабкого електроліту цей рівень уже подано ординатою ТС. Тут «яма» мілкіша, ніж для титрування сильної кислоти, значить, нижча і точність титрування.

Нерівність (12.17) при $|\delta|_{\text{max}} = 0,01$ задовольняє індикатор з інтервалом переходу в частині «ями», нижчою за ТС на $\lg |\delta|_{\text{max}} = -2$. На рис. 12.3 проведено пунктирну горизонтальну лінію з ординатою $\lg c(\text{HAc}) - 2 = -3$, нижче якої (при $6,76 < \text{pH} < 11$) частина правої «ями». Отже, фенолфталеїн забезпечує задану точність.

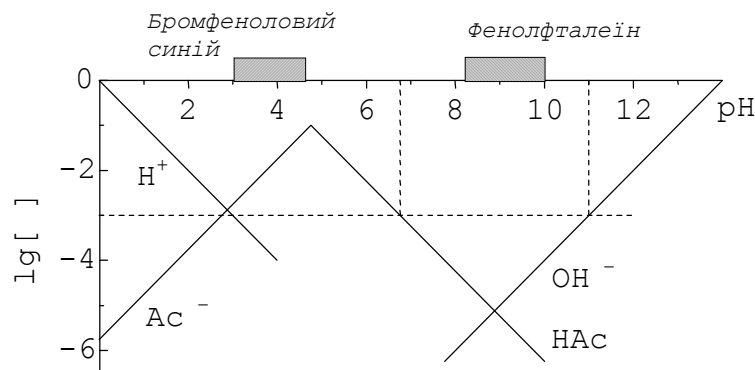


Рис. 12.3. Фрагменти КЛД при $c(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л. Верхня обвідна суцільних ліній – графік функції $\lg |\Delta c(\text{H}^+)|$ для титрування $\text{HAc} - \text{NaOH}$ або $\text{NaAc} - \text{HCl}$. На осі абсцис – інтервали переходу індикаторів бромфенолового синього ($3,0 < \text{pH} < 4,8$), фенолфталеїну ($8,0 < \text{pH} < 10,0$). Горизонтальний пунктир – для $\lg |\delta| < -2$, вертикальні – межі умов індикації для $|\delta| < 10^{-2}$.

Якщо точність побудованого ескіза КЛД недостатня для графічного пошуку точок перетину ліній, абсциси точок можна знайти розрахунком, полегшеним тим, що тангенси кутів нахилу – цілі числа. На рис. 12.3 ординати ТС та допоміжної горизонтальної лінії відрізняються на $-\lg |\delta|_{\text{max}} = 2$. Границями інтервалу є абсциси точок перетину допоміжної лінії зі «стінками»: з лівою $\lg K_{\text{H}} + 2 = 4,76 + 2 = 6,76$, а з правою $(-\lg K_{\text{w}}) - 3 = 14 - 3 = 11$, де $3 -$

різниця у ординатах осі абсцис та допоміжної лінії. Щоб не переплутати знаків доданків, досить використовувати підказку від ескіза КЛД.

Якщо Вам не до вподоби розрахунок зміщень точок на прямих, скористайтеся розрахунком за ЗДМ. Вважаючи, що $[\text{B}^*_j] \approx t(\text{B}^*_j)$, тут $[\text{Ac}^-] \approx t(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc}) = 0,10$ моль/л. Точці на «лівій стінці» для $\lg [\text{HAc}] = -3$, $[\text{HAc}] = 10^{-3}$ моль/л, відповідає $[\text{H}^+] = [\text{HAc}] / \{K_{\text{H}} \cdot [\text{Ac}^-]\} \approx 10^{-3} / \{10^{4,76} \cdot 0,10\} = 10^{6,76}$ моль/л, $\text{pH} = 6,76$.

На «правій стінці» значенню $\lg [\text{OH}^-] = -3$, $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ моль/л, відповідає

$$[\text{H}^+] = K_{\text{w}} / [\text{OH}^-] = 10^{-14,0} / 10^{-3} = 10^{-11,0} \text{ моль/л, } \text{pH} = 11,0,$$

що збігається з оцінками границь інтервалу, одержаними раніше.

Різні підходи можна застосувати і для інших задач, наприклад, для оцінки абсолютної та відносної похибки для заданого значення pH – для кінцевої точки, забезпеченої певним індикатором.

Обговорімо ще титрування Ac^- сильною кислотою за реакцією (11.1),



Тут переважаючим компонентом є продукт $\text{V}_1^* = \text{HAc}$, реакції (12.8) -



Похибку титрування вивчатимемо за рівнянням балансу (12.11),

$$t(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) - c(\text{Ac}^-) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{Ac}^-] \approx [\text{H}^+] - [\text{Ac}^-].$$

Титруванню відповідає ліва «яма». На рис. 12.3 не зображено горизонтальний відрізок $\lg [\text{HAc}]$. Тут пунктирна горизонтальна лінія, що відповідає $|\delta|_{\text{max}} = 0,01$, проходить нижче за ліву «яму». Отже, для титрування Ac^- задана точність є недосяжною.

За рис. 12.3 досліджують й титрування окремих аналітів – «розтитровку» кислот, сильної (наприклад, хлороводневої) та слабкої оцтової. Сильну титруємо до «дна» лівої «ями», між $\lg [\text{H}^+]$ та $\lg [\text{Ac}^-]$. Вмісту обох кислот відповідає титрування до «дна» правої, між $\lg [\text{HAc}]$ та $\lg [\text{OH}^-]$.

Змінюючи $c(\text{HAc})_{\text{st}}$, «стінки» $\lg [\text{Ac}^-]$ та $\lg [\text{HAc}]$ зміщуємо разом із ТС, а $\lg [\text{H}^+]$ та $\lg [\text{OH}^-]$ не зміщуються. Отже, змінюється координата точки перетину «стінок», тобто pH_{st} .

Як і в попередньому прикладі, відносна похибка будь-якого з варіантів титрування зменшується зі зменшенням концентрацій.

Від концентрації слабкого електроліту залежить ордината ТС, а положення ліній $\lg [H^+]$ та $\lg [OH^-]$ не змінюється. Знижуючи ТС, робимо «ями» мілкішими.

Порівняння розрахункового та графічного дослідження. Повернімося до проблем розділу 12.1, підрозділу «Задачі теорії». Найбільші доданки в рівнянні балансу відповідають «стінкам», які легко будувати. За КЛД видно, чи є близькі до «стінок» доданки, якими не слід нехтувати. Можливість титрування визначає «глибина ями», з якою пов'язаний знаменник у формулах типу (12.8). Не важлива близькість до «дна» – аби бути глибше від «вершини». При «глибокому спуску» відносно малі усі доданки рівняння балансу. Взаємне розташування «дна» та абсциси, що відповідає pX_{fin} , показує знак похибки. Нарешті, порівняно з окремою оцінкою випадкової складової похибки, привабливою є відмова від «лійки»!

Ми застосовуватимемо фрагменти КЛД для різних видів титрування. Як у прикладі 12.3, для вибору рН індикації можна сполучати ескіз графіка із розрахунком. Якщо розрахунок є конкурентноздатним із графічними оцінками, то ескіз КЛД допоможе швидко вивести формулу замість того, щоб запам'ятовувати її або шукати в довідниках.

Приклад 12.4. Титрування карбонатів.

Розв'язок. Фрагменти КЛД, для $t(CO_3^{2-}) = 0,10$ моль/л, подано на рис. 12.4.

Тут 3 «ями». Вихідний розчин у титруванні Na_2CO_3 відповідає «дахові» $\lg [CO_3^{2-}]$ над правою «ямою». Якщо спробувати окремо визначити домішку NaOH до Na_2CO_3 , то в «околі» дна правої «ями» могла би бути кінцева точка. Проте на практиці цю «яму» не використовують (дивись приклад 11.8), бо вона відносно мілка та координати її «дна» (отже, й рН індикації) чутливі до концентрації карбонатів. Принагідно відзначимо, що відносна похибка для титрування NaOH визначалась би за глибиною точок на «стінках» не порівняно з ТС для Na_2CO_3 , а відносно $\lg c(NaOH)$.

Умови індикації для середньої «ями» дуже стабільні, відповідні околові «дна» між двома ТС, із відомими константами. «Дах» – ділянка графіка для $\lg [HCO_3^-]$. Вертикальною подвійною стрілкою позначено відрізок, що відповідає $\lg |\delta|$ для титрування Na_2CO_3 за змішаним індикатором,

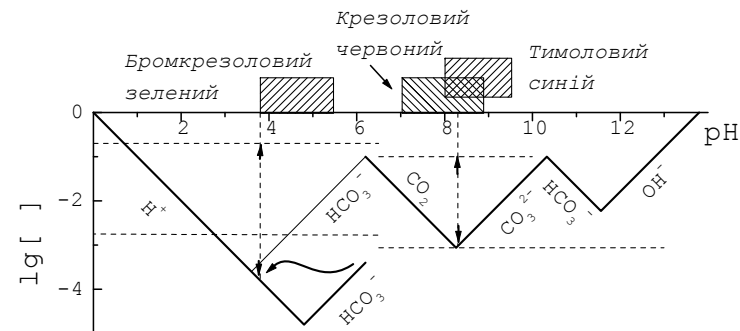
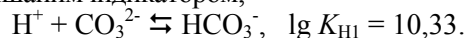


Рис. 12.4. Фрагменти КЛД для $t(CO_3^{2-}) = 0,10$ моль/л. Суцільна лінія – графік $\lg |\Delta c(H^+)|$ у титруванні CO_3^{2-} , хвиляста – те ж, коли $CO_2(g)$ вилучено кип'ятінням. Зверху – інтервали переходу забарвлення для бромкрезолового зеленого ($3,8 < pH < 5,4$), крезолового червоного ($7,0 < pH < 8,8$), тимолового синього ($8,0 < pH < 9,6$). Вертикальні пунктири: праворуч ($pH \approx 8,3$) – рожеве забарвлення змішаного індикатора крезоловий червоний – тимоловий синій; ліворуч ($pH \approx 3,8$) – кінець переходу забарвлення бромкрезолового зеленого, $\lg |\delta|$ позначені відрізками із стрілками. Горизонтальні пунктири відповідають $\delta = 10^{-2}$: у лівій частині графіка для $\lg c(1/2)CO_3^{2-}$, у правій – для $\lg c(CO_3^{2-})$.

Ліва «яма», із «дахом» $\lg [CO_2]$, найглибша й найбільш приваблива (зокрема, щоб визначити концентрацію титранту, сильної кислоти, титруванням відомої наважки Na_2CO_3). Титруючи Na_2CO_3 ,

$2 H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2O + CO_2, \quad \lg \beta_{H2} = 16,16 [I = 0,1],$
витрачаємо 2 іони H^+ на 1 іон CO_3^{2-} або 1 іон H^+ на еквівалент $(1/2) CO_3^{2-}$. Тому для $\lg |\delta|$ у кінці зміни забарвлення бромкрезолового зеленого ($pH \approx 3,8$), подвійну стрілку на рис. 12.4 починаємо вище від ТС на $\lg 2 \approx 0,3$, від ординати $\lg c(1/2 CO_3^{2-}) = \lg \{2 c(CO_3^{2-})\}$. Рівняння (12.7) та (12.11) із $V_1^* = CO_2$ – це

$$t(H^+) = c(H^+) - 2 c(CO_3^{2-}) \approx [H^+] - [HCO_3^-],$$

$$\delta = \Delta c(H^+) / \{2 c(CO_3^{2-})\} = \Delta c(H^+) / c(1/2 CO_3^{2-}).$$

Щоб неконтрольовані втрати летючого $CO_2(g)$ не погіршували відтворюваність величин $[CO_2]$ та рН, $CO_2(g)$ вилучають кип'ятінням. Тоді «дно» і «стінки» лівої «ями» на рис. 12.4 спускаються під хвилясту лінію (у наближенні, що

кип'ятіння залишило HCO_3^- – у дійсності цей іон частково розкладається!). Для $c(\text{CO}_2)$, що лишається в розчині, нова ТС – у правому кінці хвилястої лінії. На щастя, $\lg |\delta|$ вимірюємо не від нової ТС, а від точки, що на $\lg 2$ вища за стару. Можна використовувати не тільки кінець, а й інші точки інтервалу зміни забарвлення бромкрезолового зеленого.

У порівнянні з титруванням сильного протоліту «ями» є мілкими. Легко довести геометрично, що глибина «ями» для сильної кислоти дорівнює сумі глибин трьох «ям», одна з яких у методиках не використовується і лише призводить до додаткового програту в точності.

Як у попередньому прикладі, оцінки похибок можна уточнити розрахунком, використовуючи ескіз КЛД як підказку до вибору спрощень. Сподіваємось, що читач зможе самостійно здійснити такі розрахунки.

Для окремого титрування сумішей (приклад 11.8) важливі не тільки похибки фіксації кінцевих точок, а й передача цих похибок результатам розрахунку окремих концентрацій із системи алгебраїчних рівнянь. Ця проблема виходить за межі розглядуваних тут.

12.3. Різні методи титрування

Вибір головної змінної pX визначають: різновид реакцій (наприклад, для окисно-відновних зручно $pX = pe$); складність аналізу (якщо аналітів декілька, то зручніше $X = T$); індикатор (якщо він реагує із A , то зручніше $X = A$). Не біда, якщо такі переваги суперечать одна одній. Якщо, наприклад, вибрано $X = T$, а індикатор реагує із $Z \neq X$, то в околі «дна» подаємо графік $\lg [Z]$. Потім знаходимо абсцису pX та точку на «стінці» для точки із ординатою $\lg [Z]$, у якій індикатор змінює колір.

Алгоритм дослідження титрування за КЛД дещо громіздкий, якщо охоплюємо усі види титрування, але приваблює його однаковість для цих видів. У конкретних випадках підхід спрощується. Відзначимо такі кроки:

1. Вибрати головну змінну pX , на її осі знайти сумісні області переважання продуктів, що утворюються в реакції титрування (11.1). Ці продукти є макрокомпонентами, V_j^* . Перетин областей – це інтервал абсцис над «ямою» на сумісній КЛД для речовини, яку титрують, та титранту.

2. Оцінити загальні концентрації макрокомпонентів, t_j^* , з урахуванням реакцій (12.8) та взаємного розведення розчинів.

3. В області, знайденій на кроці 1, розглянути похилі фрагменти КЛД, що проходять вище за решту подібних графіків. Ці фрагменти відповідають продуктам A_1 та A_2 або із сусідніх областей переважання, або тим, що ніде не переважають.

4. Для A_1 та A_2 записати реакції (12.9). Визначити еквіваленти $f_1 A_1$ й $f_2 A_2$, що відповідають частинці X у цих реакціях, координати ТС та нахили для графіків $\lg [f_1 A_1]$ та $\lg [f_2 A_2]$, фрагменти яких, до їх перетину, є «стінками ями». Побудувати ці фрагменти графіків.

5. Вибрати індикатор із переходом забарвлення над «ямою» й оцінити відповідні pX_{fin} та логарифм відносної похибки (12.17). Кінці вертикального відрізка, що відповідає $\lg |\delta|$, – це ордината $\lg \{v_{AX} c(A)\}$, для аналіту A , та точка на «стінці ями». Якщо ескіз КЛД виконано недостатньо ретельно, координати точок можна розрахувати або ґрунтуючись на геометричних співвідношеннях із відомими тангенсами, $|f_i|$, або за приблизними рівняннями ЗДМ реакцій (12.9). Визначити знак похибки, використовуючи для конкретного X підхід, намічений у розділі 12.2.

Кроки 1-3 є корисними на початковій стадії дослідження методики – можливо нової, ще не вживаної.

Ордината ТС може не збігатися із $\lg \{v_{AX} c(A)\}$. Так, якщо у прикладі 12.4 нас цікавить вміст Na_2CO_3 (зокрема, якщо визначаємо концентрацію титранту), то потрібна верхня ТС для лівої «ями», із зсувом, обумовленим обліком фактора еквівалентності. Отже, треба бути готовим вибирати верхній кінець відрізка для $\lg |\delta|$ за окремо розрахованою ординатою, як це було на рис. 12.2 для сильної кислоти.

У цій главі ми не наводимо прикладів зворотного титрування, титрування замісника тощо. Для зворотного титрування вибираємо ординату верхнього кінця відрізка для $\lg |\delta|$, що відповідає концентрації еквівалента для аналіту, а не для допоміжного реактиву.

Розрахунок pX_{st} . У підручниках, орієнтованих на розрахунок кривих титрування, значну увагу приділяють розрахункові pX_{st} . Формулу розрахунку може підказати КЛД. Нехай відомі абсциси точок на «стінках ями», що розташовані на однаковій висоті, pX_l для лівої та pX_p для правої «стінки». Такими точками часто можуть бути ТС для еквівалентів аналіту і титранту.

$$\underline{\quad 0 \quad | \quad pX_l \quad | \quad pX_{st} \quad | \quad pX_p \quad | \quad}$$

«Стінки» на КЛД відповідають графікам логарифмів рівноважних концентрацій еквівалентів, $\lg |v_{1X}[A_1]|$ та $\lg |v_{2X}[A_2]|$. Їх відрізки від pX_n або pX_n до точки перетину (абсцисою pX_{st}) є гіпотенузами двох трикутників. Довжину y спільного катета трикутників, що йде вертикально через точку перетину «стінок» виражаємо через абсциси,

$$|v_{1X}| = y / (pX_{st} - pX_n), \quad |v_{2X}| = y / (pX_n - pX_{st}),$$

де тангенсами є стехіометричні коефіцієнти при X у відповідних реакціях (12.9). Вирішуючи цю систему рівнянь відносно невідомої pX_{st} , маємо

$$pX_{st} = (|v_{1X}| \cdot pX_n + |v_{2X}| \cdot pX_n) / (|v_{1X}| + |v_{2X}|), \quad (12.18)$$

тобто шукана абсциса є «середнім зваженим» зі значень відомих абсцис, pX_n та pX_n . «Вагою» є стехіометричні коефіцієнти. При $|v_{1X}| = |v_{2X}| = 1$ цей результат є очевидним: тоді «стінки» йдуть симетрично, утворюючи рівнобічний трикутник. Вивести формулу (12.18) із ЗДМ (ми до цієї задачі повернемося) легше, використовуючи ескіз КЛД як підказку.

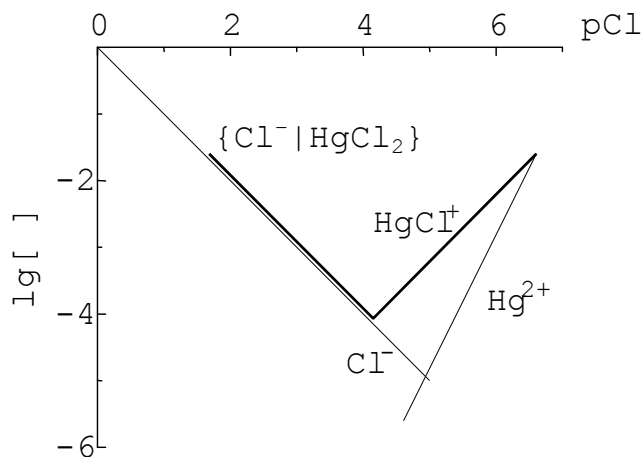


Рис. 12.5. Фрагменти КЛД для титрування хлоридів, $t(Cl) = 0,050$ моль/л, розчином $c(Hg(NO_3)_2) = 0,025$ моль/л при $c(HNO_3) = 0,10$ моль/л. Жирна лінія – графік $\lg |\Delta c(Cl)|$.

Приклад 12.5. Титрування розчину Cl^- розчином $Hg(NO_3)_2$, якщо у точці стехіометрії $c(HNO_3) = 0,10$ моль/л, $c(NaCl)_{st} = 0,050$ моль/л.

Розв'язок. Титрування ґрунтується на утворенні комплексу,
 $Hg^{2+} + 2 Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$,

продуктові відповідає «дах», на рис. 12.5 опущений. Реакціями (12.9) є

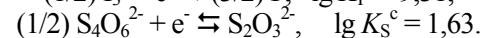
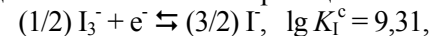


Для $A_1 = Cl^-$ (аналіту) та $A_2 = HgCl^+$ числа еквівалентності дорівнюють 1. Оскільки до $\lg [Cl^-]$ близька паралельна асимптота $\lg [HgCl_2]$, уведемо як «стінку» функцію $\lg [Cl^- | HgCl_2]$, для класу $A_1 = \{Cl^- | HgCl_2\} = \{Cl^-, HgCl_2\}$ при $[HgCl_2] \approx const = 0,025$ моль/л. Відсутність відомостей про стійкість комплексів дифенілкарбазиду й дифенілкарбазону, індикаторів у меркуриметрії (титруванні розчином Hg^{2+}), не дозволяє здійснити крок 5.

Зауважмо, що, зменшуючи концентрацію аналіту, $c(NaCl)_{st}$, ми зменшимо пов'язану з нею $c(Hg^{2+})_{st}$, отже, і ординату ТС. Положення лівої «стінки ями» майже не зміниться, отже, «яма» стане мілкішою, і можлива точність титрування зменшиться.

Приклад 12.6. Титрування розчину іоду тіосульфатом, для концентрацій у точці стехіометрії: $c(I_2)_{st} = 0,025$ моль/л, $c(KI)_{st} = 0,120$ моль/л.

Розв'язок. У прикладі 5.10 розглянуто рівноважний склад системи в точці стехіометрії. Там оцінено йонну силу розчину та концентраційні константи напівреакцій.



У попередніх прикладах цієї глави ми не враховували коефіцієнтів активності, вважаючи, що їх вплив на висновки про придатність методу лише на межі припустимого значення похибки. Але тут, оскільки значення констант ми вже підраховали, чому б їх не використати?

Еквівалентами є $(1/2) I_3^-$ та $S_2O_3^{2-}$ для вихідних речовин й $(3/2) I_2$ та $(1/2) S_4O_6^{2-}$ для продуктів титрування. Продуктам відповідає «дах» на КЛД, не показаний на рис. 12.6, для концентрацій

$$[B_1^*] = [S_4O_6^{2-}] = 0,025 \text{ моль/л,}$$

$$[(1/2) S_4O_6^{2-}] = 2 \cdot 0,025 = 0,050 \text{ моль/л,}$$

$$[B_2^*] = [I_3^-] = 0,170 \text{ моль/л,} \quad [(3/2) I_2] = (2/3) \cdot 0,170 \approx 0,113 \text{ моль/л.}$$

Логарифми концентрацій еквівалентів дорівнюють ординатам ТС: для лівої $-1,3$, а для правої $-0,95$. Абсциси розраховуємо, підставляючи у ЗДМ як для вихідного реагенту, так і для продукту граничні значення концентрацій, що відповідають протіканню

реакцій у відповідних напрямках. Маємо: для лівої $pe_{TC} \approx 2,1$, а для правої $pe_{TC} \approx 9,8$. Тангенси кутів нахилу – (-1) для лівої «стінки» й 2 для правої. Із цими параметрами побудовано рис. 12.6.

В іодометрії (титруванні з участю I_3^- та $S_2O_3^{2-}$) індикатор, крохмаль, утворює з I_2 синій клатрат (сполуку включення). У кінчній колбі місткістю 250 мл, із 100 мл розчину, виявляють $c(I_2) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л [12, с. 247]. Їй відповідає ордината допоміжної горизонтальної прямої на рис. 12.5, $lg [(1/2)I_3^-]_{ind} = lg (2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}) = -4,3$, на 3 нижче за ліву ТС, для $S_2O_3^{2-}$. Отже, $lg |\delta| \approx -3$, точність аналізу достатня. Для цієї оцінки $lg []_{TC, I}$ непридатна, завищена, бо у вихідну систему ввели продукт титрування, I .

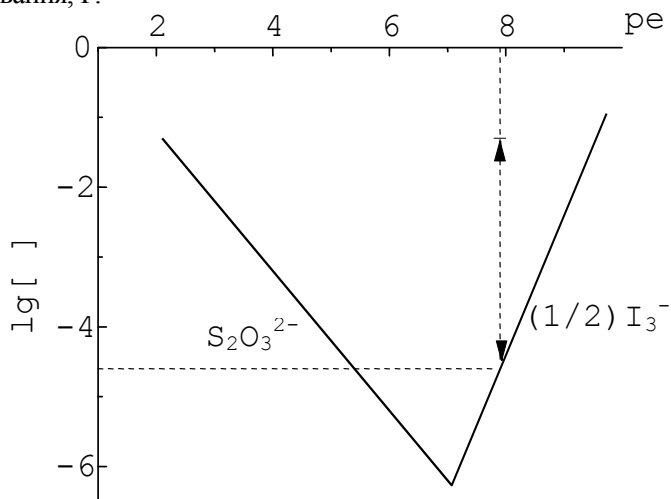


Рис. 12.6. Титрування іоду тіосульфатом, $c(1/2 I_3^-) = c(Na_2S_2O_3) = 0,050$ моль/л, $c(KI) = 0,120$ моль/л. Суцільна лінія – графік функції $lg |\Delta c(e^-)|$. Пунктирні лінії відповідають переходові забарвлення крохмалю.

Оцінку за КЛД можна уточнити розрахунками. Тут безпосередньо задано концентрацію ще невідтитрованого іоду, що її відчуває індикатор. Тому розрахувати відносну похибку занадто просто, це

$\delta = [I_3^-]_{ind} / c(I_2)_{st} = -2,5 \cdot 10^{-5} / 0,025$ моль/л = -10^{-3} , $lg |\delta| = -3$, що збігається з оцінкою за графіком. Але ця простота є ілюзорною, бо не враховує, чи йде взагалі хімічна реакція титрування,

і наскільки глибоко вона протікає. В термінах оцінок за КЛД нас цікавить, чи є на КЛД «яма», що відповідає кінцю титрування, і чи достатньо вона глибока. Якщо «яма» мілка, так що її «дну» відповідає $lg [(1/2)I_3^-]_{st} > lg [(1/2)I_3^-]_{ind}$, то наприкінці титрування ми потрапимо в «лійку», із високим впливом випадкової складової похибки, через який ми ще у прикладі 12.2 домовились не зображувати «лійки» на графіках! Отже, щоб обмежитись розрахунками, маємо принаймні оцінити величину $[(1/2)I_3^-]_{st}$ й порівняти її з $[(1/2)I_3^-]_{ind}$.

Уточнити оцінку можна за геометрією КЛД. Щоб використати формулу (12.18), треба знати абсиси точок, що лежать на одній висоті на обох «стінках». Тут задачу ускладнено тим, що ТС лежать на різній висоті, бо до системи перед титруванням додано (щоб збільшити розчинність I_2) продукт реакції, KI . Знайдемо абсцису точки на правій «стінці», що відповідає ординаті лівої, $lg [S_2O_3^{2-}]_{TC} = -1,3$. Від правої ТС, із абсцисою $-0,95$, спустімось на $(1,3 - 0,95) = 0,35$. Оскільки нахилу правої «стінки» відповідає тангенс 2, то різниці ординат відповідає різниця абсцис $0,35 / 2 = 0,175 \approx 0,2$. Досить ескіза, щоб не помилитися у знаку поправки: шукана абсциса дорівнює $pe_{st} = 9,8 - 0,2 = 9,6$. Тоді $pe_{st} = (2,1 + 2 \cdot 9,6) / (1 + 2) = 7,1$. Для питання про індикацію цікава ордината точки перетину «стінок». Різниця абсцис $pe_{TC} \approx 9,8$ (для правої ТС) та pe_{st} дорівнює 2,7, різниця ординат вдвічі більша (бо тангенс дорівнює 2), тобто $2,7 \cdot 2 = 5,4$, у перетині $lg [(1/2)I_3^-] = -0,95 - 5,4 = 6,35 < lg [(1/2)I_3^-]_{ind} = -4,3$, отже, індикація є можливою.

Докладний розрахунок складу розчину в точці стехіометрії, без посилання на графічні оцінки, ми розглянули в прикладі 5.10. Знайдене там $[I_3^-]_{st} = 2,37 \cdot 10^{-7}$ моль/л, у межах точності оцінок збігається із знайденою за графіком та за розрахунком, підказаним ескізом. Аналогічно є оцінка за методом балансу реакцій,

1	3 I^-	$\rightleftharpoons I_3^- + 2 e^-$	$-2 \lg K_1^c = -18,62$
1	$S_2O_4^{2-} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 S_2O_3^{2-}$	$2 \lg K_S^c = 3,26$
	3 I^- +	$S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons I_3^- + 2 S_2O_3^{2-}$	$-15,36$
c	0,170	0,025	0
[]	0,170 - 3x	0,025 - x	x

маємо: $[I_3^-] = 2,37 \cdot 10^{-7}$ моль/л, що збігається з попередньою оцінкою.

Якщо пропорційно зменшити концентрації всіх реагентів, то глибина «ями» на КЛД дещо зміниться через вплив концентрацій на абсциси систем зі зміною ядерності (дивись приклад 5.10). Слід

зв'язати також на зміну точності індикації (відповідна точка стане ближчою до «верху ями»), на вплив конкурентних реакцій, що погіршує точність титрування або унеможливує його. Меншу концентрацію аналіту можна визначити, переходячи до інструментальних методів реєстрації кінцевої точки титрування.

12.4. Класи та умовні константи у титруванні

Учасники реакції титрування (11.1) можуть брати участь ще й у конкуруючих реакціях з реагентами, рівноважну концентрацію яких контролюють відповідними буферними системами. Тоді, досліджуючи теоретично можливість та похибки титрування, використовують умовні константи.

Приклад 12.7. Титрування Zn^{2+} розчином $K_4\{Fe(CN)_6\}$ при $pH = 1$ та $[K^+] = 0,1$ моль/л, якщо в точці стехіометрії $c(Zn^{2+}) = 7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Розв'язок. Титрування засновано на реакції (11.1),
 $2 K^+ + 3 Zn^{2+} + 2 Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$.

У розчин, що титрують, попередньо додають $(NH_4)_2SO_4$. Можливо, у тверду фазу входить NH_4^+ , здатний ізоморфно заміщувати K^+ .

Добуток розчинності осаду із NH_4^+ невідомий, й застосуємо $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s) \rightleftharpoons 2 K^+ + 3 Zn^{2+} + 2 Fe(CN)_6^{4-}$, $\lg K_s = -42,18$, із $[K^+] = 0,1$ моль/л, що приблизно дорівнює $c(K^+) + c(NH_4^+)$ для описаної в літературі методики титрування. На рис. 12.7 $p[Fe(CN)_6^{4-}]$ є головною змінною (позначення ускладнене, бо тут використовуємо також іон $Fe(CN)_6^{3-}$). Ліва «стінка» – для надлишку титранту, $Fe(CN)_6^{4-}$. Права «стінка» для еквівалента, що відповідає $Fe(CN)_6^{4-}$ – це $\lg \{(3/2) [Zn^{2+}]\}$.

При $pH < 1$ іон $Fe(CN)_6^{4-}$ приєднує H^+ ,
 $H^+ + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons HFe(CN)_6^{3-}$, $\lg K_{H1} = 4,30$,
 $H^+ + HFe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons H_2Fe(CN)_6^{2-}$, $\lg K_{H2} = 2,6$.

У класі $\{Fe(CN)_6^{4-} | H^+\}$ при $pH = 1$

$$r(Fe(CN)_6^{4-} | H^+) = 1 / (1 + 10^{4,30-1} + 10^{4,30+2,6-2}) = 10^{-4,91}$$

Ліву «стінку» простіше пов'язати не із $\lg [Fe(CN)_6^{4-}]$, а із
 $\lg [Fe(CN)_6^{4-} | H^+] = \lg [Fe(CN)_6^{4-}] - \lg r(Fe(CN)_6^{4-} | H^+) =$
 $= \lg [Fe(CN)_6^{4-}] + 4,91$.

Виберімо компоненти $\{K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s), Fe(CN)_6^{4-}, K^+, H^+\}$.

За матеріальним балансом, похибка титрування – це

$$\Delta c(Fe(CN)_6^{4-}) = t(Fe(CN)_6^{4-}) = c(Fe(CN)_6^{4-}) - (2/3) c(Zn^{2+}) =$$

$$= [Fe(CN)_6^{4-} | H^+] - (2/3) [Zn^{2+} | H^+] = [Fe(CN)_6^{4-} | H^+] - [(3/2) Zn^{2+} | H^+].$$

За ЗДМ $\lg [(3/2) Zn^{2+}] = \lg \{(2/3) [Zn^{2+}]\} = \lg (2/3) + \{ \lg K_s -$
 $- 2 \lg [K^+] \} / 3 + (2/3) p[Fe(CN)_6^{4-}] = -13,57 + (2/3) p[Fe(CN)_6^{4-}]$.
 Ця пряма, із тангенсом кута нахилу $(2/3)$, перетинає вісь абсцис при

$$p[Fe(CN)_6^{4-}] = (3/2) \cdot 13,57 = 20,35.$$

На осі абсцис подано дві шкали, $p[Fe(CN)_6^{4-}]$ та p_e . Створюючи додатково $c(Fe(CN)_6^{3-}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вживають індикацію за окисним потенціалом напівреакції

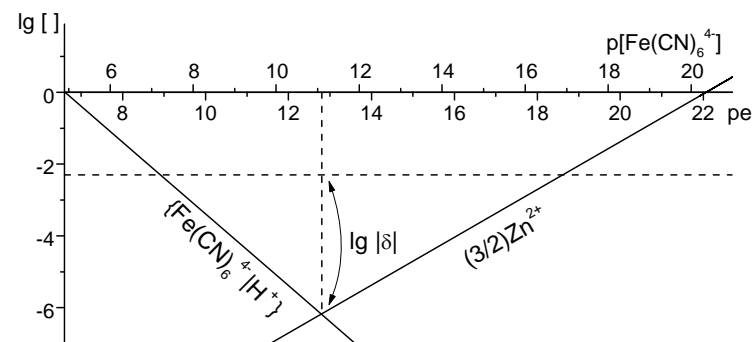
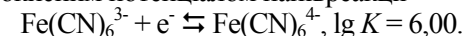


Рис. 12.7. Титрування Zn^{2+} розчином $K_4\{Fe(CN)_6\}$ при $pH = 1$ та $[K^+] = 0,1$ моль/л. Суцільні лінії – «стінки», вертикальний пунктир – для рівних концентрацій окисненої та відновленої форм дифенілбензидину, горизонтальний – для $c(Zn^{2+}) = 7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lg \{(2/3) c(Zn^{2+})\} = -2,3$. Відрізок із стрілками відповідає $\lg |\delta|$.

Із ЗДМ при концентрації $[Fe(CN)_6^{3-}] \approx c(Fe(CN)_6^{3-})$ маємо
 $p_e = 1,7 + p[Fe(CN)_6^{4-}]$, $p[Fe(CN)_6^{4-}] = p_e - 1,7$.

Вибираючи $p[Fe(CN)_6^{4-}]$ як головну змінну, ми врахували лише зсув лівої «стінки». При виборі $p[Fe(CN)_6^{4-} | H^+]$ як головної змінної довелося би, розрахувавши умовні константи, зсунути праву «стінку» та визначити зміщення між шкалами $p[Fe(CN)_6^{4-} | H^+]$ та p_e за реальним потенціалом системи $Fe(CN)_6^{3-} - Fe(CN)_6^{4-}$ (нам він був непотрібний!). Тобто обсяг розрахунків був би більшим.

Для індикатору дифенілбензидину реальний потенціал напівреакції $E' = 0,76$ В, $p_e = 12,8$. Цій величині, або $p[Fe(CN)_6^{4-}] = p_e - 1,7 = 11,1$, відповідають рівні концентрації

окисненої та відновленої форм індикатору. Пунктирами проведено цю ординату й горизонтальну пряму для абсциси

$$\lg c(3/2) \text{Zn}^{2+} = \lg \{(2/3) c(\text{Zn}^{2+})\} = \lg c\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\} = -2,3.$$

Точка їх перетину вище за “стінку” $\lg [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{H}^+]$ на $\lg |\delta| \approx -3,9$, звідси $|\delta| \approx 1,3 \cdot 10^{-4}$.

Щоб дослідити похибки й можливості титрування, склад розчину в точці стехіометрії не потрібен. Усе ж оцінімо його за формулою (12.18):

$$\begin{aligned} pX_{\text{л}} &= -\lg r(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{H}^+) = 4,91, & pX_{\text{п}} &= (3/2) 12,32 = 20,35, \\ pX_{\text{ст}} &= p[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{ст}} = (4,91 \cdot 1 + 20,35 \cdot 2/3) / (1 + 2/3) = 11,09, \\ p_{\text{е ст}} &= 1,7 + p[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,7 + 11,09 \approx 12,8. \end{aligned}$$

Якщо взяти більш розведений розчин аналіту, на рис. 12.7 зміниться тільки положення горизонтальної пунктирної лінії – вона пройде нижче. Як наслідок збільшиться відносна похибка, як і для титрування сильної кислоти у прикладі 12.2.

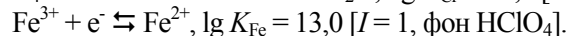
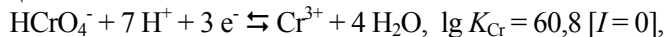
Приклад 12.8. Титрування Fe^{2+} розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. У точці стехіометрії $c(\text{FeCl}_2) = c((1/6)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,03$ моль/л, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0,7$ моль/л [12, с. 213].

Розв'язок. Титруючи, окиснюємо $\text{Fe}(\text{II})$ й відновлюємо $\text{Cr}(\text{VI})$.

В околі точки стехіометрії лишається мало нетитрованого $\text{Cr}(\text{VI})$. Тоді $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ практично повністю переходить у HCrO_4^- ,



отже, концентрацією $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ можна знехтувати. Рівняння “стінок”, пов'язаних із Fe^{2+} та HCrO_4^- , обговоримо згідно з реакціями

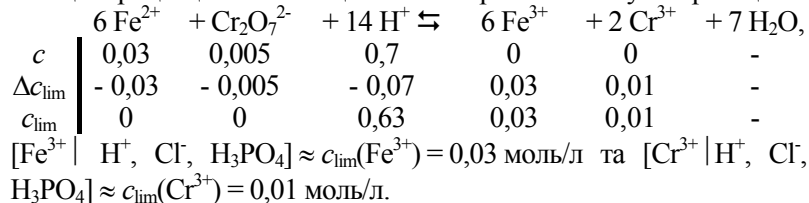


Фосфати зв'язують Fe^{3+} та Cr^{3+} у менш забарвлені комплекси.

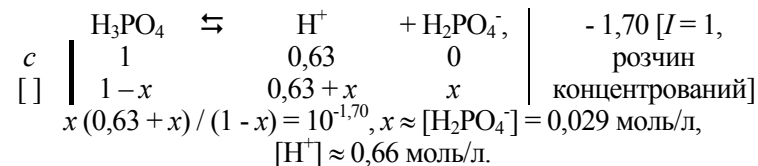
Їх розглядаємо, уводячи умовні константи та концентрації класів.

Макрокомпоненти – надані в надлишку H^+ , Cl^- (іони сильної HCl), H_3PO_4 , та класи продуктів титрування, Fe^{3+} й Cr^{3+} .

Концентрації цих класів оцінюємо за граничним зсувом реакції



Кислота H_3PO_4 дисоціює за реакцією



Другий ступінь іонізації ($\lg K_{a2} = -6,60$, $I = 1$) дає $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Умовні константи оцінімо, вживаючи:

$$[\text{H}^+] = 0,66 \text{ моль/л}, [\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,97 \text{ моль/л}, [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,029 \text{ моль/л},$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, [\text{Cl}^-] = c(\text{HCl}) + 2c(\text{FeCl}_2) = 0,76 \text{ моль/л}.$$

Для кислотно-основних перетворень іона CrO_4^{2-} ,

$$\lg K(\text{HCrO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}) = 1,2 [I = 1],$$

$$\lg K(\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HCrO}_3\text{PO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}) = 0,48 [I = 0,25],$$

$$\lg K(\text{HCrO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CrO}_3\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}) = 0,95 [I = 0,25],$$

$\lg K_{\text{H1}} = 5,74$, $\lg K_{\text{H2}} = -0,7 [I = 1]$. Тоді

$$\begin{aligned} r(\text{HCrO}_4^- | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) &= \{1 + 10^{-5,74} \cdot (0,66)^{-1} + 10^{-0,7} \cdot 0,66 + \\ &+ 10^{1,2} \cdot 0,76 \cdot 0,66 + 10^{0,48} \cdot 0,029 + 10^{0,95} \cdot 0,97\}^{-1} = \{1 + 2,8 \cdot 10^{-6} + 0,13 + \\ &+ 8,0 + 0,88 + 8,6\}^{-1} = 0,056, \quad \lg r(\text{HCrO}_4^- | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = -1,25. \end{aligned}$$

Для Cr^{3+} відомі: $\lg \beta_1 = -0,5$ (комплекси із Cl^- , $I = 1$); $\lg \beta_1 = 9,4$ (комплекси із HPO_4^{2-} , $I = 0$). У кислому середовищі внеском гідросокомплексів нехтуємо, бо для Cr^{3+} та OH^- $\lg \beta_1 = 9,2 [I = 1]$, й границею між областями переважання Cr^{3+} та CrOH^{2+} є $\text{pH} = -\lg *K_1 = -\lg \beta_1 - \lg K_w = -9,2 + 13,80 = 4,6$, інші комплекси переважають у ще менш кислому середовищі. Тоді $r(\text{Cr}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = (1 + 10^{-0,5} \cdot 0,76 + 10^{9,4} \cdot 1,1 \cdot 10^{-7})^{-1} = \{1 + 0,24 + 276\}^{-1} = 3,6 \cdot 10^{-3}$, $\lg r(\text{Cr}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = -2,44$.

Для Fe^{3+} відомі: $\lg \beta_1 = 0,63$, $\lg \beta_2 = 0,75$, $\lg \beta_3 = -0,7$ (комплекси із Cl^- , $I = 1$); $\lg \beta_1 = 8,30$ (комплекси із HPO_4^{2-} , $I = 0,5$); $\lg \beta_1 = 3,47$ (комплекси із H_2PO_4^- , $I = 0,5$); $\lg \beta_1 = 11,03$, $\lg \beta_2 = 21,18$, $\lg \beta_3 = 28,7$, $\lg \beta_4 = 33,3$ (комплекси із OH^- , $I = 1$), звідки при $\lg K_w = -13,79 [I = 1]$ маємо $\lg *K_1 = -2,76$, вихід решти комплексів із OH^- малий. Тоді

$$\begin{aligned} r(\text{Fe}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) &= \{1 + 10^{-2,76} \cdot (0,76) + 10^{0,63} \cdot 0,76 + \\ &+ 10^{0,75} \cdot (0,76)^2 + 10^{-0,7} \cdot (0,76)^3 + 10^{8,30} \cdot 1,1 \cdot 10^{-7} + 10^{3,74} \cdot 0,029\}^{-1} = \\ &= (1 + 0,001 + 3,24 + 3,25 + 0,09 + 22,0 + 63,4)^{-1} = 0,0108, \\ &\lg r(\text{Fe}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = -1,97. \end{aligned}$$

Для Fe^{2+} відомі: $\lg \beta_1 = -0,3 [I = 1]$, $\lg \beta_2 = 0,4$ (комплекси із Cl^- , $I = 2$); $\lg \beta_1 = 3,6$ (комплекси із HPO_4^{2-} , $I = 0$); $\lg \beta_1 = 2,7$ (комплекси із H_2PO_4^- , $I = 0$), $\lg \beta_1 = 4,0$ (комплекси із OH^- , $I = 1$). Границею між

областями переважання Fe^{2+} та FeOH^+ є $\text{pH} = -\lg *K_1 = -\lg \beta_1 - \lg K_w = -4,0 + 13,80 = 9,8$, і внеском цього комплексу у кислому середовищі нехтуємо. Інші комплекси переважають у більш лужному середовищі. Отже,
 $r(\text{Fe}^{2+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = \{1 + 10^{-0,3} \cdot 0,76 + 10^{0,4} \cdot (0,76)^2 + 10^{3,6} \cdot 1,1 \cdot 10^{-7} + 10^{2,7} \cdot 0,029\}^{-1} = (1 + 0,38 + 1,45 + 4,39 \cdot 10^{-4} + 14,5)^{-1} = 0,058$,
 $\lg r(\text{Fe}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = -1,23$.

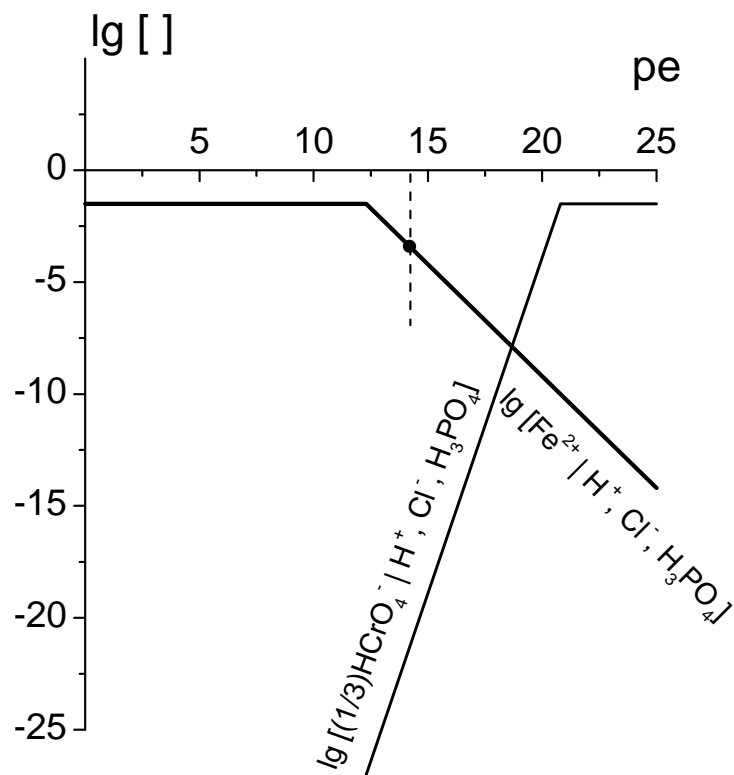


Рис. 12.8. Фрагменти КЛД, за якими вивчаємо методику титрування Fe^{2+} розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у прикладі 12.8.

Логарифми умовних констант напівреакцій дорівнюють:
 $\lg K'_{\text{Cr}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = \lg K_{\text{Cr}} + 7 \lg [\text{H}^+] -$
 $-\lg r(\text{Cr}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) + \lg r(\text{HCrO}_4^- | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) =$
 $= 60,8 + 7 \lg 0,66 + 2,443 - 1,25 = 60,73$,

$$\lg K'_{\text{Fe}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = \lg K_{\text{Fe}} - \lg r(\text{Fe}^{2+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) +$$

$$+ \lg r(\text{Fe}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = 13,0 + 1,23 - 1,97 = 12,27.$$

Оцінімо похибки титрування за рис. 12.8. «Стінки» відповідають $\lg [(1/3) \text{HCrO}_4^- | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4]$ та $\lg [\text{Fe}^{2+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4]$. Ордината ТС:

$$\lg c(\text{FeCl}_2) = \lg c((1/6) \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = -1,52.$$

У відновленні іона HCrO_4^- беруть участь $3 e^-$, й абсциса правої ТС - $\text{pe}_{\text{ТС}} = (1/3) \lg K'_{\text{Cr}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = 60,73 / 3 = 20,2$, а графік правої «стінки» йде із тангенсом кута нахилу (+3).

Окиснюючись, іон Fe^{2+} втрачає $1 e^-$, й абсцисою лівої ТС є $\text{pe}_{\text{ТС}} = \lg K'_{\text{Fe}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = 12,3$,

а ліва «стінка» йде через цю ТС із тангенсом кута нахилу (-1).

За монографією [12], індикатор – дифенілсульфонова кислота, із реальним окисним потенціалом $0,84 \text{ V}$, $\text{pe}' = 14,2$. Йому відповідають $\lg |\delta| = -1,9$, $\delta = 0,013$, або 1,3%.

Розрахунки з уточнення рівноважних концентрацій, що важливі у вирішенні проблем титрування, здійснюються так само, як у попередніх прикладах, лише в них братимуть участь умовні константи.

Прихильники кривих титрування розраховують окисний потенціал у точці стехіометрії, E_{st} . Як вихідні значення використаємо реальні потенціали напівреакцій, які розрахуємо з умовних констант:

$$E'_{\text{Cr}} = 0,05916 \lg K'_{\text{Cr}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) / 3 = 1,198 \text{ V},$$

$$E'_{\text{Fe}} = 0,05916 \lg K'_{\text{Fe}} (| \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,726 \text{ V}.$$

Із абсцисами в координатах потенціалів за методами, що обговорені для формули (12.18), ми маємо:

$$E_{st} = (3 E'_{\text{Cr}} + E'_{\text{Fe}}) / (3 + 1) = (3 \cdot 1,198 + 0,726) / 4 = 1,08 \text{ V}.$$

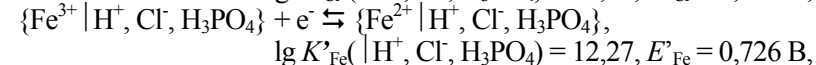
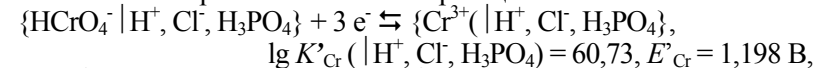
У підручниках [2, с.354-356; 13, с.270] формули виводять безпосередньо з рівнянь Нернста (ЗДМ для напівреакцій) й простих співвідношень між концентраціями в точці стехіометрії. Для вихідних речовин

$$[\text{Fe}^{2+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4] = 3 \cdot [\text{HCrO}_4^- | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4],$$

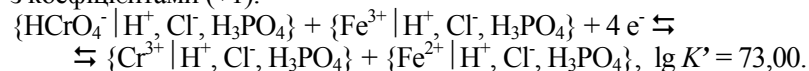
бо на кожний Cr(VI) призначено 3 частинки Fe(II) . Для продуктів

$$[\text{Fe}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4] = 3 \cdot [\text{Cr}^{3+} | \text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{PO}_4].$$

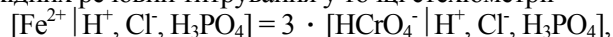
Розглянемо скорочений запис напівреакцій



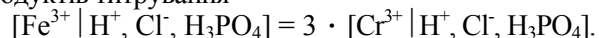
де опущено не тільки H_2O , що не входить до ЗДМ, а й H^+ , уже врахований в умовних константах та реальних потенціалах. Розгляньмо незвичну лінійну комбінацію напівреакцій, з коефіцієнтами (+1):



Для вихідних речовин титрування у точці стехіометрії



бо кожен частинку Cr(VI) було призначено на 3 частинки Fe(II) , а для продуктів титрування



Скорочуючи у ЗДМ для лінійної комбінації відповідні концентрації, маємо

$$a_{st}(e^-)^4 = 10^{-73,00}, a_{st}(e^-) = 10^{-18,25}, p_{e_{st}} = 18,25, E_{st} = 0,05916 p_{e_{st}} = 1,08 \text{ В.}$$

Виводячи ці співвідношення із рівнянь Нернста, ми мали б

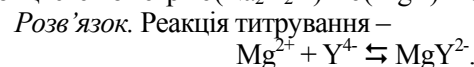
$$E_{st} = (3 E_{\text{Cr}} + E_{\text{Fe}}) / (3 + 1) = (3 \cdot 1,198 + 0,726) / 4 = 1,08 \text{ В,}$$

як і при розрахунках, що апелюють до рівнянь ЗДМ.

Якщо пропорційно зменшити концентрації аналіту та титранту, не змінюючи рівноважних концентрацій $[\text{H}^+]$ та комплексоутворювачів, то глибина «ями» на КЛД не зміниться. Усе ж, як і в системі прикладу 12.6, щоб визначати меншу концентрацію аналіту, ніж в умові прикладу, варто перейти до інструментальних методів реєстрації кінцевої точки.

Головна змінна й умовні константи. У прикладі 12.7, вживаючи головну змінну $p[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$, а не $p[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{H}^+]$, ми взагалі обійшлись без умовних констант. І для інших систем як головну змінну доцільніше вибирати не показник класу, а показник окремого реагенту, pX . Інакше частку реагенту X довелося б включити у декілька умовних констант, збільшуючи обсяг розрахунків. Краще не вживати механічно «звичайні» умовні константи. Щоб не враховувати частки спільних реагентів у різних реакціях, умовні константи яких ми маємо порівнювати, краще буває не уводити ці частки зовсім. У виборі умов титрування головні змінні, пов'язані із класами, збільшують обсяг розрахунків. Уводячи не усі частки, спрощуватимемо й графіки логарифмів умовних констант, зменшуючи число зломів на приблизних графіках – ламаних. Щоб не заплутатись, вживаючи умовні константи із неповним переліком врахованих часток, запровадимо не вживані до того у літературі символи із математичним знаком \neg (символом заперечення).

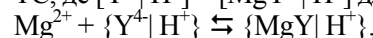
Приклад 12.9. Титрування Mg^{2+} етилендіаминтетраацетатом натрію, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, із індикатором еріохромом чорним Т, $p\text{H} = 9,00$. У точці стехіометрії $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = c(\text{Mg}^{2+}) = 0,050$ моль/л.



На рис. 12.9а ліва «стінка», $\lg [\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+]$, майже збігається із бісектрисою координатного кута,

$$\lg [\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+] = \lg [\text{Mg}^{2+}] - \lg r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) \approx \lg [\text{Mg}^{2+}].$$

Права «стінка», $\lg [\text{Y}^{4-} | \text{H}^+]$, йде під кутом із тангенсом 1 до ТС, де $[\text{Y}^{4-} | \text{H}^+] = [\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+]$ для незвичної умовної константи,



$$\lg \beta'(\neg \text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{4-}) -$$

$$- \lg r(\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+) + \lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = 8,83 - 0 + (-1,20) = 7,63. \quad (12.19)$$

У позначенні $\lg \beta'(\neg \text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{4-} | \text{H}^+)$ математичний символ заперечення, \neg , у переліку вихідних речовин означає, що в реакції бере участь сам іон, а не клас $\{\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+\}$, і в умовну константу не включено $\lg r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+)$.

Якщо при індикації половина індикатору перетворюється в комплекс, $[\text{Ind} | \text{H}^+] = [\text{MgInd} | \text{H}^+]$, то $p\text{Mg}$ дорівнює логарифмові умовної константи,

$$\text{Mg}^{2+} + \{\text{Ind} | \text{H}^+\} \rightleftharpoons \{\text{MgInd} | \text{H}^+\}, \quad \lg \beta'(\neg \text{Mg}^{2+}, \text{Ind} | \text{H}^+) = \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{Ind}) - \lg r(\text{MgInd} | \text{H}^+) + \lg r(\text{Ind} | \text{H}^+), \quad (12.20)$$

де заряди Ind та MgInd не наведено. Для еріохрома чорного Т $\lg \beta'(\neg \text{Mg}^{2+}, \text{T}^{3-} | \text{H}^+) = \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{T}^{3-}) - \lg r(\text{MgT} | \text{H}^+) + \lg r(\text{T}^{3-} | \text{H}^+) = 7,0 - 0 + (-2,39) = 4,61.$

На рис. 12.9b головна змінна pY . «Ліва стінка», $\lg [\text{Y}^{4-} | \text{H}^+]$, не збігається із бісектрисою координатного кута,

$$\lg [\text{Y}^{4-} | \text{H}^+] = -pY + \lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = -pY - 1,20,$$

де величину $\lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+)$ підраховано у прикладі 7.3.

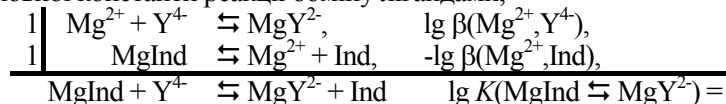
Права «стінка», $\lg [\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+]$, йде під кутом із тангенсом 1 до ТС на границі областей переважання, $[\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+] = [\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+]$.

Абсциса цієї ТС дорівнює логарифму умовної константи реакції

$$\{\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+\} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \{\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+\}, \quad \lg \beta'(\text{Mg}^{2+}, \neg \text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{4-}) - \lg r(\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+) + \lg r(\text{Mg}^{2+} | \text{H}^+) = 8,83, \quad (12.21)$$

у якій бере участь іон Y^{4-} , а не клас $\{\text{Y}^{4-} | \text{H}^+\}$.

Якщо при індикації половина індикатору перетворюється у комплекс, $[\text{Ind} | \text{H}^+] = [\text{MgInd} | \text{H}^+]$, то pY дорівнює логарифмові умовної константи реакції обміну лігандами,



$$= \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{Y}^{4-}) - \lg \beta(\text{Mg}^{2+}, \text{Ind}), \quad (12.22)$$

де заряди Ind та комплексу MgInd не наведено, а після K в дужках вказано фрагмент реакції обміну.

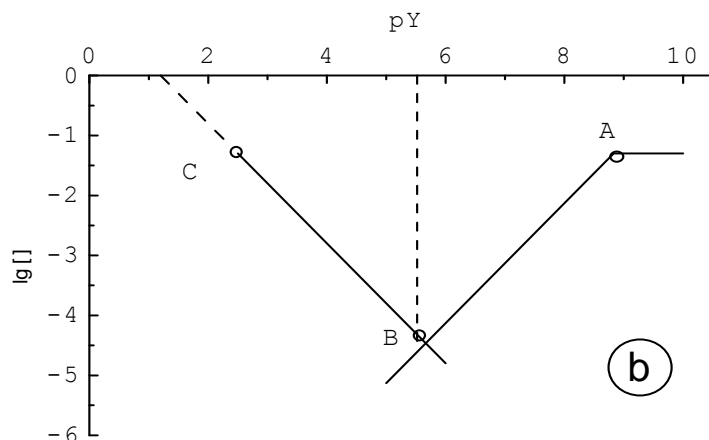
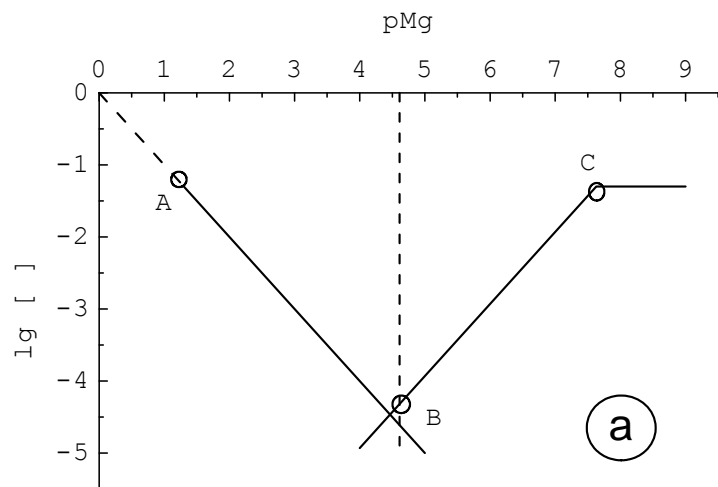


Рис. 12.9. Титрування Mg^{2+} - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $t(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = t(\text{Mg}^{2+}) = 0,050$ моль/л, $\text{pH} = 9,00$. Головні змінні на КЛД: (а) pMg ; (б) pY . Суцільні лінії – графіки $\lg |\Delta c(\text{Mg}^{2+})|$ й $\lg |\Delta c(\text{Y}^{4-})|$. Вертикальний пункт – перехід забарвлення еріохрому чорного Т.

Реакція між класами –



В умовній константі фіксовано як $[\text{H}^+]$, так і $[\text{MgY}^{2-} | \text{H}^+] \approx c(\text{Mg}^{2+})$, $\lg K'(\text{MgInd} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}, -\text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = \lg K(\text{MgInd} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}) - \lg c(\text{Mg}^{2+}) - \lg r(\text{Ind} | \text{H}^+) + \lg r(\text{MgInd} | \text{H}^+).$ (12.23)

Для $\text{Ind} = \text{T}^{3-}$:

$$\lg K'(\text{MgT} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}, -\text{Y}^{4-} | \text{H}^+) = \lg K(\text{MgT} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-}) - \lg c(\text{Mg}^{2+}) - \lg r(\text{T}^{3-} | \text{H}^+) + \lg r(\text{MgT} | \text{H}^+) = 1,83 - (-1,30) + 2,39 - 0 = 5,52.$$

На рис. 12.9а й 12.9б глибина “ям” однакова, змінюється порядок точок В й С. При $[\text{Ind} | \text{H}^+] = [\text{MgInd} | \text{H}^+]$ логарифм похибки дорівнює $\lg |\delta| \approx -3,0$, $|\delta| \approx 10^{-3}$, тобто 0,1%. Це прийнятна точність титрування.

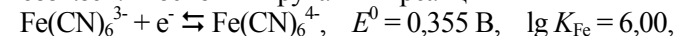
Якщо замість головних змінних pMg й pY застосувати $\text{p}[\text{Mg} | \text{H}^+]$ й $\text{p}[\text{Y}^{4-} | \text{H}^+]$, КЛД лише зсунулися б за абсцисою відповідно на $\lg r(\text{Mg} | \text{H}^+)$ й на $\lg r(\text{Y}^{4-} | \text{H}^+)$, але зріс би й обсяг розрахунків. За ескізами КЛД констатуємо, що зменшення концентрації аналіту тут зменшує глибину “ями” і погіршує можливість титрування.

12.5. Вибір умов титрування за графіками залежностей логарифмів умовних констант

Змінюючи величину заданої рівноважної концентрації, $[\text{L}]$, змінюємо умовні константи, що визначають криві на КЛД. Це можна представити на тривимірному графіку із додатковою віссю pL . Лінії стануть поверхнями. Зручніше користуватися двовимірною проекцією, де надано залежність головної змінної від pL для важливих точок на КЛД – ТС, симетричних до ТС точок (других “вершин ями”) та точок індикації. Точність титрування, пов'язана із глибиною “спуску в яму”, визначається відстанями між такими графіками. Їх побудова подібна до розглянутої в розділах 7.4 та 7.5.

Приклад 12.10. Вибір pH для титрування $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ аскорбіновою кислотою, H_2Asc .

Розв'язок. В основі титрування – реакції



де H_3Dh – дегідроаскорбінова кислота (окиснена форма аскорбінової кислоти). На рис. 12.10 крива А – це залежність від pH абсциси ТС для аналіту,

$$\text{pe}^A = \lg K'_{\text{Fe}}(|\text{H}^+|) = \lg K_{\text{Fe}} - \lg r(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} | \text{H}^+) + \lg r(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} | \text{H}^+).$$

Для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ маємо $\lg K_{H1} = 4,17$, $\lg K_{H2} = 2,22$, а для продуктів $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ константи є малими, й $\lg r(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} | \text{H}^+) \approx 0$. Асимптоти графіка pe^A : горизонтальна (із ординатою $\lg K_{\text{Fe}} = 6,00$) при $\text{pH} > 4,17$; із тангенсом кута нахилу 1 при $2,22 < \text{pH} < 4,17$; із тангенсом 2 при $\text{pH} < 2,22$.

Крива С – це залежність від рН абсциси ТС для титранту. Величина pe^C – це логарифм умовної константи,

$$\text{pe}^C = \lg K_{\text{Asc}}^*(| \text{H}^+) = \lg K_{\text{Asc}} - (1/2) \lg r(\text{H}_2\text{Asc} | \text{H}^+) + (1/2) \lg r(\text{H}_3\text{Dhasc} | \text{H}^+) - \text{pH}.$$

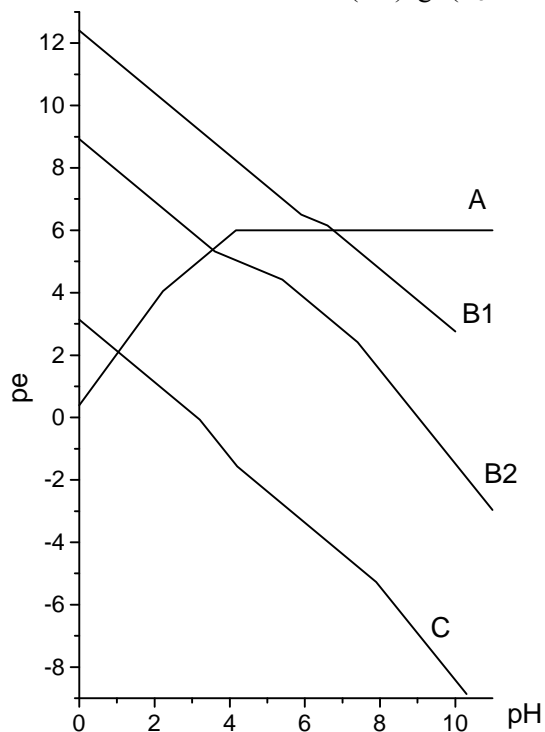


Рис. 12.10. Вибір умов окисно-відновного титрування $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ аскорбіновою кислотою. Індикатори: варіаміновий синій (крива B1) й прюн (метиловий ефір галоціаніна, крива B2).

Для H_3Dh маємо $\lg K_{a1}^c = -3,2$, $\lg K_{a2}^c = -7,9$, $\lg K_{a3}^c = -10,3$; для H_2Asc : $\lg K_{a1}^c = -4,17$, $\lg K_{a2}^c = -11,56$.

Аналогічними кривій С є криві В – залежність від рН логарифма умовної константи реакції із еквівалентом індикатору,

$$\text{H}_2\text{Ox}^{2+} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Red}^{2+},$$

$$\text{pe}^B = (1/2) \lg K_{\text{Ind}}^*(| \text{H}^+) = (1/2) \lg K_{\text{Ind}} - (1/2) \lg r(\text{H}_2\text{Red}^{2+} | \text{H}^+) + (1/2) \lg r(\text{H}_2\text{Ox}^{2+} | \text{H}^+) - \text{pH}.$$

Для першого з них, варіамінового синього (крива B1), $E^0 = 0,73 \text{ В}$, $\lg K_{\text{Ind}} = 12,4$. Для синьої H_2Ox^{2+} (структура хіноїдна): $\lg K_{a1, \text{Ox}} = -6,6$; для безбарвної $\text{H}_2\text{Red}^{2+}$: $\lg K_{a1, \text{Red}} = -5,9$.

Для другого індикатору, прюна (метилового ефіру галоціаніну, крива B2), $E^0 = 0,528 \text{ В}$, $\lg K_{\text{Ind}} = 17,8$, для катіонокислот $\lg K_{a1, \text{Ox}} = -3,6$, $\lg K_{a2, \text{Ox}} = -8,05$, $\lg K_{a1, \text{Red}} = \lg K_{a1}(\text{H}_2\text{Red}^{2+}) = -5,35$, $\lg K_{a2, \text{Red}} = -7,44$.

Координати зломів наближених графіків зведено у табл. 12.1. Далеку лужну область не вживаємо, уникаючи окиснення повітрям чи розкладу аскорбінової кислоти. Титруючи відновником, зменшуємо pe , й крива А має йти вище за С (якщо титрант – окисник, крива А має йти нижче за С). При малих рН крива А нижча за криву С, й титрування є неможливим. Шукаймо рН, де крива В – між А та С на значній відстані. Нехай відносна похибка в межах 1%, $\lg |\delta| < 2$, а інтервал переходу індикатору – для співвідношення концентрацій його форм 1:10. Оскільки в реакціях для індикаторів одній частинці Ox та Red відповідає 2e^- , то саме значення $a(\text{e}^-)^2$ має відрізнятись від значення на середині інтервалу принаймні у 10 чи 0,1 рази. Отже, значення pe мають відрізнятись на $\pm 0,5$. Враховуючи як граничну відносну похибку, $-\lg |\delta| = 2$, так і інтервал переходу індикатору, $\text{pe} = \pm 0,5$, маємо умову достатньо малої похибки навіть на кінці інтервалу: слід «спуститись у яму» (із точкою В) принаймні на $-\lg |\delta| + 0,5 = (2 + 0,5) = 2,5$.

Тангенс кута нахилу «стілки», що відповідає $\lg [(1/2)\text{H}_2\text{Asc} | \text{H}^+]$, дорівнює 2 (на H_2Asc приходиться 2e^-). Тому є припустимими відстані між кривими В та С у 2 рази менші, ніж знайдена величина,

$$\text{pe}^B - \text{pe}^C > 2,5 / 2 = 1,25.$$

Для аналіту – окисника на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ бере участь 1e^- , й для відстані між кривими А та В – нерівність у реакції для речовини, що титрують –

$$\text{pe}^A - \text{pe}^B > 2,5.$$

Ці умови задовольняє $\text{pH} > 7,55$ (для кривої B1) та $\text{pH} > 5,24$ (для кривої B2). Отже, для другого індикатору методика теоретично виправдана.

Таблиця 12.1

Параметри асимптот для прикладу 12.10

Графік pe^A

рН		$tg \psi(Fe(CN)_6^{4-})$	Ордината кінця інтервалу
Від	До		
	0		-0,39
0	2,22	2	4,05
2,22	4,17	1	6,00
4,17	...	0	6,00

Графіки pe^B

рН		$\frac{1}{2} tg \psi(H_2Red^{2+})$	$\frac{1}{2} tg \psi(H_2Ox^{2+})$	$tg \psi(H^+)$	$tg \psi$	Ордината кінця інтервалу
Від	До					
Для pe^{B1}						
	0					12,4
0	5,9	0	0	-1	-1,0	6,5
5,9	6,6	0,5	0	-1	-0,5	6,15
6,6	10	0,5	-0,5	-1	-1,0	2,75
Для pe^{B2}						
	0					8,92
0	3,6	0	0	-1	-1,0	5,32
3,6	5,4	0,5	0	-1	-0,5	4,42
5,4	7,4	0,5	-0,5	-1	-1,0	2,42
7,4	8,1	0,5	-1	-1	-1,5	1,37

Графік pe^C

рН		$\frac{1}{2} tg \psi(H_3Dh)$	$-\frac{1}{2} tg \psi(H_2As_c)$	$-tg \psi(H^+)$	$tg \psi$	Ордината кінця інтервалу
Від	До					
	0					3,13
0	3,2	0	0	-1	-1	-0,07
3,2	4,2	-0,5	0	-1	-1,5	-1,57
4,2	7,9	-0,5	0,5	-1	-1	-5,27
7,9	10,3	-1	0,5	-1	-1,5	-8,87

Вибір умов комплексометричного титрування.

Діаграми Рейлі – Шміда схожі на рис. 12.10. Застосовуючи осі pM або pY , в умовні константи включаємо частки не всіх учасників реакцій. Наносимо 3 види графіків – А, В та С. Криві А та С – залежність від рН положень симетричних точок вгорі “ями”: А – перед, а С – після точки стехіометрії. “Дно” симетричної “ями” – посередині, його координати не зображують. Побудова діаграм є аналогічною такій для графіків у розділах 7.4 та 7.5. Спряжень не проводимо. Різниця ординат кривих А та С дорівнює подвоєній глибини “ями” на КЛД. Вибираємо область рН, де титрування можливе. Якщо різниця є всюди малою, то мала відносна похибка є недосяжною.

Крива В відповідає переходові індикатору. Із нахилами «стінок» ± 1 різниці ординат та абсцис на КЛД однакові. Логарифм відносної похибки визначається меншою з відстаней кривої В від кривих А або С (при рН, де крива В не лежить між А та С, індикація неможлива!). Якщо інтервал переходу індикатору – смуга в межах ± 1 навколо кривої В, а відносна похибка в межах 1% (тобто 0,01, $\lg 0,01 = -2$), то слід вибрати рН, де крива В лежить між А та С на відстані, не меншій за суму абсолютних величин ширини інтервалу для індикатору й логарифма похибки,

$$1 - \lg |\delta| = (1 + 2) = 3, \text{ тобто}$$

$$pM^A - pM^B < 3, \quad pM^B - pM^C < 3, \quad (12.24a)$$

$$pY^C - pY^B < 3, \quad pY^B - pY^A < 3, \quad (12.24b)$$

де верхній індекс – вид кривої. Знаки нерівностей (12.24) враховують, що при титруванні pM зростає (М зв'язується), а pY зменшується (Y^{4-} додають). Формули (12.24) простіші за подані наприкінці прикладу 12.10, бо в комплексометрії стехіометричні коефіцієнти дорівнюють ± 1 .

Діаграма рН - рМ. На КЛД із головною змінною pM точки при титруванні зміщуються зліва направо. Ліва “стінка” паралельна бісектрисі координатного кута й перетинає вісь абсцис у точці $pM = -\lg r(M|H^+)$.

Крива А – залежність від рН абсцис точок, симетричних до ТС. Ордината цих точок дорівнює $\lg c(M)$, і

$$pM^A = -\lg r(M|H^+) - \lg c(M), \quad (12.25)$$

Крива С – залежність від рН абсцис ТС, що дорівнюють логарифму умовної константи – узагальнення (12.19),

$$pM^C = \lg \beta'(-M, Y^{4-}|H^+) = \\ = \lg \beta(M, Y^{4-}) + \lg r(Y^{4-}|H^+) - \lg r(MY|H^+). \quad (12.26)$$

Крива В є узагальненням для (12.22),

$$\begin{aligned} pM^B &= \lg \beta'(-M, \text{Ind} | H^+) = \\ &= \lg \beta(M, \text{Ind}) + \lg r(\text{Ind} | H^+) - \lg r(M | \text{Ind} | H^+). \end{aligned} \quad (12.27)$$

Діаграма рН - рУ. На КЛД із головною змінною рУ точки при титруванні зміщуються справа наліво. Крива А – це графік залежності від рН абсцис ТС, умовної константи рівноваги для реакції (12.21),

$$\begin{aligned} pY^A &= \lg \beta'(M, -Y^4 | H^+) = \\ &= \lg \beta(M, Y^4) + \lg r(M | H^+) - \lg r(MY | H^+). \end{aligned} \quad (12.28)$$

Залежність абсцис точок на лівій «стіні», симетричних до ТС –

$$pY^C = -\lg r(Y^4 | H^+) - \lg c(M). \quad (12.29)$$

Крива В (для половини перетворення індикатору) – логарифм умовної константи реакції (12.22), обміну лігандами,

$$\begin{aligned} pY^B &= \lg K'(M | \text{Ind} \rightleftharpoons MY, -Y^4, | H^+) = \lg K(M | \text{Ind} \rightleftharpoons MY) - \\ &= \lg c(M) - \lg r(\text{Ind} | H^+) + \lg r(M | \text{Ind} | H^+), \end{aligned} \quad (12.30)$$

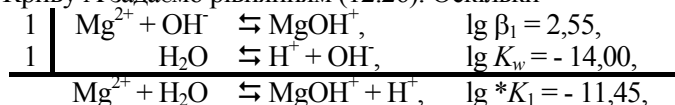
де фіксовано не тільки $[H^+]$, але й $[MY | H^+] \approx c(M)$. Далеко від «дна» або для мілкої «ями» це наближення є грубим. Але тоді нерівність (12.23b) не виконується, й графік pY^B не уточнюємо.

Формула (12.30) складніша за (12.27). Тому для титрування одного металу віддають перевагу діаграмі рН-рМ. Але, вибираючи умови окремого титрування декількох металів, незамінною є діаграма рН-рУ.

Приклад 12.11. Діаграми Рейлі – Шміда для титрування Mg^{2+} із еріохромом чорним Т у координатах рН - рMg та рН - рУ, якщо в точці стехіометрії $c(Na_2H_2Y) = c(Mg^{2+}) = 0,050$ моль/л.

Розв'язок. Як і у прикладі 7.17, нас цікавить лужна область. Розгляньмо спочатку діаграму рН - рMg (рис. 12.11а).

Криву А задаємо рівнянням (12.26). Оскільки



то при $pH < 11,45$ переважає Mg^{2+} . Там асимптота кривої А – горизонтальний промінь, із ординатою $pM^A \approx -\lg c(M) = 1,3$, а при $pH = 11,45$ – промінь із тангенсом 1.

Із ЗДМ реакції

$Mg(OH)_2(s) + 2 H^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 H_2O$, $\lg *K_s = \lg K_s - 2 \lg K_w = 16,85$, одержуємо рівняння кривої D на діаграмі Рейлі – Шміда, границі гетерогенної фази, як на діаграмі у прикладі 3.3,

$$pMg^D = \lg *K_s + 2 pH = -16,85 + 2 pH.$$

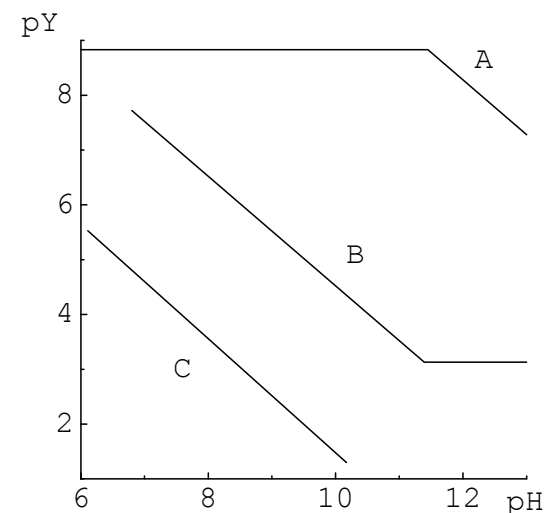
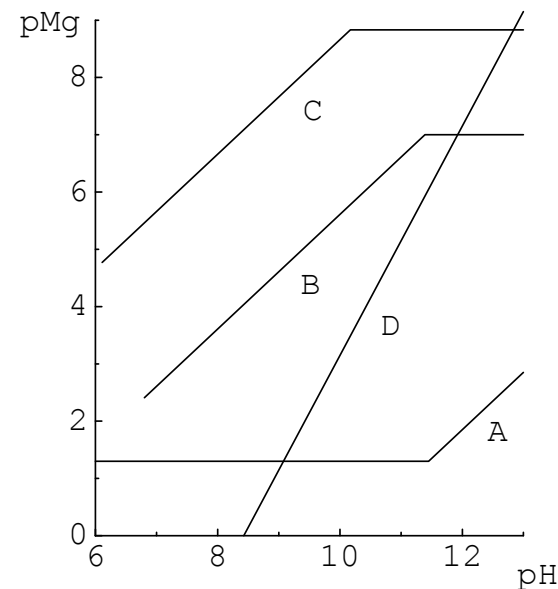


Рис. 12.11. Діаграми Рейлі-Шміда для системи $Mg^{2+}-Y^4-$ у різних координатах.

Таблиця 12.2

Параметри асимптот графіків (приклад 12.11)

Залежність pMg^A			Залежність pMg^B				
pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу	pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу
Від	До			Від	До		
...	11,45	0	1,3	...	6,80	2	2,41
11,45	...	1	3,85 (pH=14)	6,80	11,39	1	7,0
				11,39	...	0	7,0

Залежність pMg^C			Залежність pY^A				
pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу	pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу
Від	До			Від	До		
...	6,11	2	4,77	...	11,45	0	8,83
6,11	10,17	1	8,83	11,45	...	-1	6,28
10,17	...	0	8,83				(pH=14)

Залежність pY^B			Залежність pY^C				
pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу	pH		tg ψ	Ордината у кінці інтервалу
Від	До			Від	До		
...	6,80	-2	7,72	...	6,11	-2	5,53
6,80	11,39	-1	3,13	6,11	10,17	-1	1,3
11,39	...	0	3,13	10,17	...	0	1,3

Обговорюючи титрування, використовуємо ту із кривих, А чи D, якій відповідає більший pMg . До речі, титруючи суміш металів, Mg^{2+} переводять у малорозчинну тверду фазу $Mg(OH)_2(s)$ при високих pH.

Крива С – графік функції (12.27), де $\lg \beta(Mg^{2+}, Y^4) = 8,83$ [$I = 0,1$]. Другий доданок зі зворотним знаком розглянуто в прикладі 7.14. Останній при $pH > \lg K_{H1}(MgY^2) = 3,85$, тобто у всій області pH на рис. 12.11а, майже дорівнює 0. Криву С будемо, додаючи до $\lg \beta(Mg^{2+}, Y^4) = 8,83$ другий (від'ємний) доданок формули, ординати графіка із прикладу 12.14.

Крива В – графік функції (12.28), із $\lg \beta(Mg^{2+}, T^3) = 7,0$ [$I = 0,08$, $20^\circ C$]. Наступний доданок у крайній лужній області близький до 0, а останній дорівнює 0, бо в області pH, що становить інтерес, кислотно-основних властивостей комплексу

MgT^- не виявлено. Графік pMg^B почнімо горизонтальним променем з ординатою $\lg \beta(Mg^{2+}, T^3) = 7,0$. Лівіше, при $pH < \lg K_{H1}(T^3) = 11,39$, тангенс кута нахилу дорівнює 1, а ще лівіше, в області $pH < \lg K_{H2}(T^3) = 6,80$, що нас не цікавить.

На діаграмі pH - pY (рис. 12.11b) криву А задаємо функцією (12.27), де $\lg \beta(Mg^{2+}, Y^4) = 8,83$ [$I = 0,1$]. Решта доданків зустрічались при побудові діаграми pH – pMg (другий, для кривої А, майже дорівнює 0 при $pH < 11,45$; третій, для кривої С, всюди на рис. 12.11b при $pH > \lg K_{H1}(MgY^2) = 3,85$, майже дорівнює 0).

У лівій частині кривої А горизонтальна асимптота – промінь $pY^A = 8,83$. У точці $pH = 11,45$ він переходить у промінь із тангенсом кута (-1). Для діаграми pH - pY не розроблено зручного аналога кривої D, і границю випадання твердої фази $Mg(OH)_2(s)$ визначаємо розрахунком. Криву В задаємо функцією (12.30), із $-\lg c(Mg^{2+}) = 1,30$ й $\lg K(MgT^- \rightleftharpoons MgY^2) = 1,83$, обчисленим у прикладі 12.9. Підставляючи постійні величини, приходимо до $pY^B = 3,13 - \lg r(T^3|H^+) + \lg r(MgT^-|H^+)$, два останні доданки знаком відрізняються від таких у формулі для pMg^B .

Зломи графіків зведено у табл. 12.2. Рис. 12.11а та 12.11b дають $8,7 < pH < 10,2$ як умови (12.24), верхня границя – злам на кривих С.

Окреме титрування декількох іонів металів вивчаємо за діаграмою pH – pY. Відповідне рівняння підкаже ескіз КЛД, рис. 12.12. На відміну від рис. 12.9b, ліва «стінка» – це $\lg [M^*|H^+]$, для іона металу, що заважає.

Для точок на КЛД, симетричних до ТС,
 $pY^C = \lg \beta'(M^*, -Y^4|H^+) - \lg c(M^*) + \lg c(M) = \lg \beta(M^*, Y^4) +$
 $+ \lg r(M^*|H^+) - \lg r(M^*Y|H^+) - \lg c(M^*) + \lg c(M)$. (12.31)

Ця крива відрізняється від кривої А для іона M^* (формула 12.28) двома останніми доданками. Якщо $c(M^*) = c(M)$, то лінія С для М збігається з А для M^* , й «верх ями» за точкою стехіометрії для М збігається з початком «стрибка» титрування для M^* .

Окреме титрування може забезпечити й маскування – зв'язування іона M^* , що заважає, з макрокомпонентом, лігандом L. Вибір умов маскування враховує вплив на умовні константи як іона H^+ , так і маскуючого реагенту L, що сам може брати участь у кислотно-основних перетвореннях. Зручними є pH - pY діаграми, де у формулах (12.28) й (12.31) – умовні константи $\beta'(M, -Y^4|L, H^+)$ та $\beta'(M^*, -Y^4|L, H^+)$. Остання від маскування зменшується,

«яма» на КЛД поглиблюється, й pY^C зміщується вліво. На діаграмі $pH - pY$ крива pY^C зміщується вниз.

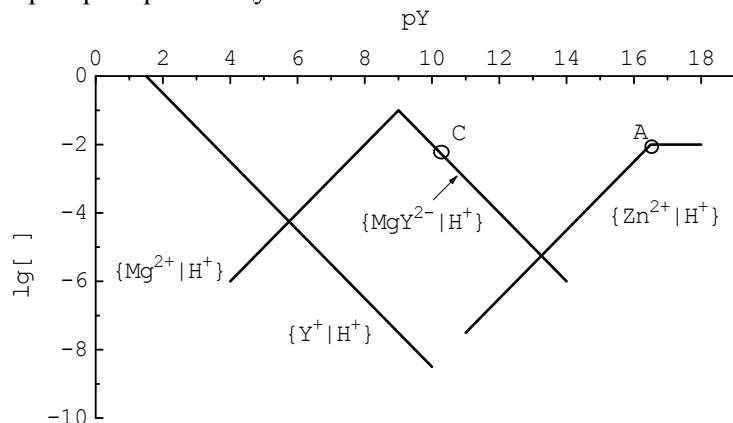


Рис. 12.12. Ескіз КЛД для титрування суміші Mg^{2+} та Zn^{2+} .

Маскування іона, що титрується другим (як Mg^{2+} при титруванні Zn^{2+}), зміщує ліворуч ТС на рисунку типу 12.12, бо взаємодія другого іона із Y^4 утруднюється. «Яма» для титрування першого із іонів (аналога Zn^{2+}) поглиблюється, і титрування стає точнішим. Разом із ТС зміщується й точка С, і лінія С на діаграмі Рейлі – Шміда віддаляється від решти ліній, що відображає покращення умов індикації. Якщо ефект є значним, то лінія, подібна до $\lg [MgY^{2-} | H^+]$ на рис. 12.12, йде нижче за $\lg [Y^4 | H^+]$. Як pY^C вибираємо більшу з величин, (12.31) або (12.29). У випадку суміші Mg^{2+} та Zn^{2+} можна спробувати додати флуорид, F^- , що осаджує $MgF_2(s)$, $\lg K_s(Mg^{2+}, 2F^-) = -8,26$. Осад, за аналогією із $Mg(OH)_2(s)$ у відомій методиці окремого титрування Ca^{2+} у присутності Mg^{2+} , можна не вилучати із системи під час титрування. Невеликим є вплив комплексу із Zn^{2+} , $\lg \beta_1(Zn^{2+}, F^-) = 1,15$. Але вплив осаду, такого як $Mg(OH)_2(s)$ на рис. 12.11, вивчають за лінією D на діаграмі Рейлі – Шміда, розробленою для $pH-pM$ діаграм, незручних для вивчення окремого титрування.

Ще цікавіше маскування, де зв'язування першого іона металу призводить до того, що спочатку титрується другий іон. Для об'єктів із рис. 12.12 відомі методики маскування іона Zn^{2+} такими лігандами, як CN^- , 1,2-димеркаптопропанол, $HS-CH_2-CH(HS)-CH_2-OH$ (у закордонних методиках – під назвою BAL), та унітіол, $HS-CH_2-CH(HS)-CH_2-SO_3Na$. На КЛД,

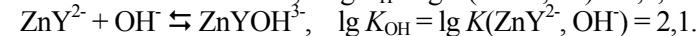
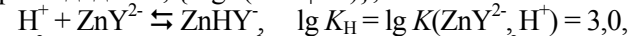
побудованій за умовними константами, ТС для першого іона металу зміщено лівіше за ТС для другого, й іони міняються ролями. Для титрування Mg^{2+} в присутності (замаскованого) Zn^{2+} величини для об'єкта аналізу відповідають незамаскованому Mg^{2+} .

Приклад 12.12. Титрування Zn^{2+} у присутності Mg^{2+} , якщо в точці стехіометрії $c(Zn^{2+}) = 0,010$ моль/л, $c(Mg^{2+}) = 0,10$ моль/л.

Розв'язок. Для діаграми $pH - pY$, рис. 12.13, формула (12.28) – $pY^A = \lg \beta'(Zn^{2+}, -Y^4 | H^+) = \lg \beta(Zn^{2+}, Y^4) + \lg r(Zn^{2+} | H^+) - \lg r(ZnY | H^+)$.

Для комплексів Zn^{2+} із OH^- : $\lg \beta_1 = 5,04$, $\lg \beta_2 = 11,09$, $\lg \beta_3 = 13,52$, $\lg \beta_4 = 14,8$. Тоді, при $\lg K_w = -14,0$, маємо: $\lg *K_1 = -8,96$, $\lg *K_2 = -7,95$, $\lg *K_3 = -11,57$, $\lg *K_4 = -12,72$. Послідовність констант $*K_1$ та $*K_2$ є аномальною, й комплекс $ZnOH^+$ ніде не переважає. Зломи наближеного графіка $\lg r(Zn^{2+} | H^+)$ при $pH = -(\lg *K_1 + \lg *K_2) / 2 = 8,465$, $pH = -\lg *K_3 = 11,57$ та $pH = -\lg *K_4 = 12,72$. Тангенси кутів нахилу його ланок ($-i$), де i – індекс у формулі переважаючого комплексу, $Zn(OH)_i^{2-i}$.

Третій доданок, $\{-\lg r(ZnY | H^+)\}$, визначають константи

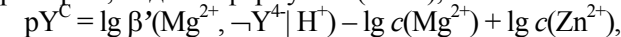


Комплекс $ZnHY^-$ переважає при $pH < \log K(ZnY^{2-}, H^+) = 3,0$, у занадто кислому середовищі, а комплекс $ZnYOH^{3-}$ – при



де тангенси для асимптот графіка pY^A зростають на 1.

Крива pY^C , згідно із формулою (12.32),



відрізняється від pY^A прикладу 12.11 (рис. 12.9b) зсувом за ординатою на

$$-\lg c(Mg^{2+}) + \lg c(Zn^{2+}) = 1,0 - 2,0 = -1,0.$$

Розгляньмо індикатори: піридилазорезорцин, H_2Par , $C_5H_4N=N=N-C_6H_3(OH)_2$, (має 2 фенольних гідроксили й 1 основний атомом N піридинового кільця), та 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихінолін-5-сульфофосфат, $SNAZOXS$, $C_9H_4N(OH)(SO_3^-)-N=N-C_{10}H_6(SO_3^-)$, (у аніоні, Ind^{3-} , одна кислотна й одна основна групи 8-оксихіноліна).

Для Par^{2-} маємо $\lg K_{H1} = 12,3$, $\lg K_{H2} = 5,50$, $\lg K_{H3} = 2,69$. Незабарвленими є Par^{2-} , $HPar^-$ й H_2Par , а жовтий H_3Par^+ переважає в далекій кислій області ($pH < \lg K_{H3} = 2,69$), що не становить інтересу. Для червоного комплексу $ZnHPar^+$, $\lg \beta_1(Zn^{2+}, HPar^-) = 10,5$ [$I = 0,1$]. Не переважає комплекс $Zn(HPar)_2$,

$\lg \beta_2(\text{Zn}^{2+}, \text{HPar}^-) = 17,1$. Результати не залежать від вибору представників класів, й формулі (12.31) для кривої pY^{B1} зручніше надати вигляд, що відповідає реакції із протонованим лігандом,
 $pY^{\text{B1}} = \lg K'(\text{ZnHPar}^+ \rightleftharpoons \text{ZnY}^{2-} | \text{H}^+) = \lg K(\text{ZnHPar}^+ \rightleftharpoons \text{ZnY}^{2-}) - \lg c(\text{Zn}^{2+}) - \lg r(\text{HPar}^- | \text{H}^+) + \lg r(\text{ZnHPar}^+ | \text{H}^+)$.

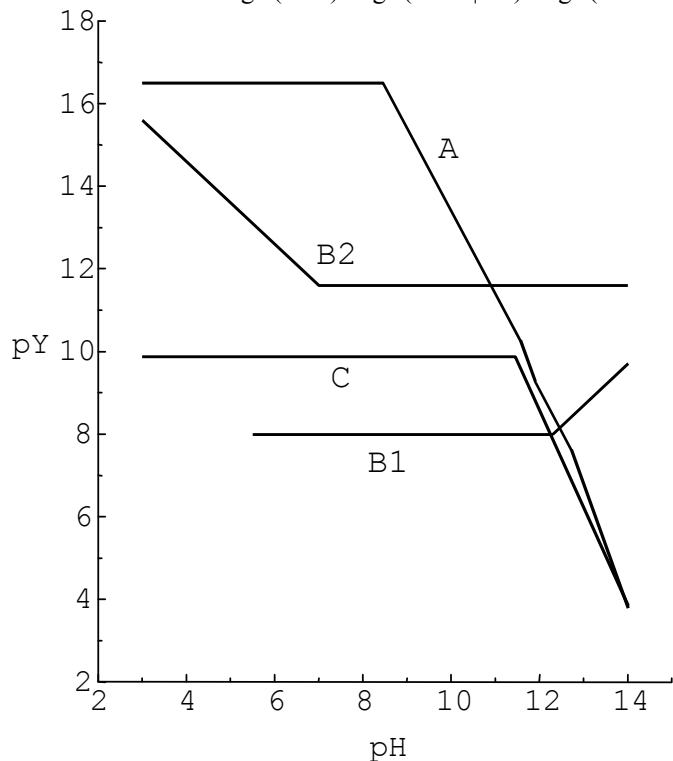
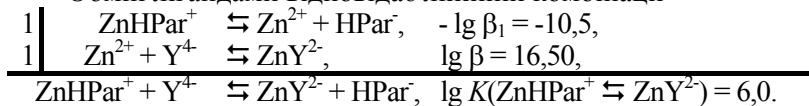


Рис. 12.13. Діаграма pH - pY для титрування Zn^{2+} в присутності Mg^{2+} , $t(\text{Y}^{4-}) = t(\text{Zn}^{2+}) = 0,010$ моль/л, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,10$ моль/л. Індикатори: PAR (крива B1), SNAZOXS (крива B2).

Обмін лігандами відповідає лінійній комбінації



Немає відомостей про кислотно-основні перетворення комплексу ZnHPar^+ , й $\lg r(\text{ZnHPar}^+ | \text{H}^+) = 0$. в області

$5,50 = \lg K_{\text{H2}} < \text{pH} < \lg K_{\text{H1}} = 12,3$ переважає HPar^- , й наближений графік $\lg r(\text{HPar}^- | \text{H}^+)$ є горизонтальним. Ордината pY^{B1} тут $pY^{\text{B1}} = \lg K(\text{HPar}^- \leftrightarrow \text{Y}^{4-}) - \lg c(\text{Zn}^{2+}) = 6,0 + 2,0 = 8,0$.

В області $2,69 = \lg K_{\text{H3}} < \text{pH} < \lg K_{\text{H2}} = 5,50$ переважає H_2Par , й тангенси кута нахилу асимптот графіків $\lg r(\text{HPar}^- | \text{H}^+)$ й pY^{B1} дорівнюють 1, а при $\text{pH} > \lg K_{\text{H1}} = 12,3$, в області переважання Par^{2-} , дорівнюють (-1).

Таблиця 12.3

Параметри асимптот графіків (приклад 12.12)

Графік pY^{A}

pH		tg $\psi(\text{Zn}^{2+})$	tg $\psi(\text{ZnY}^{2-})$	tg ψ	Ордината кінця інтервалу
Від	До				
...	8,45	0	0	0	16,50
8,45	11,57	-2	0	-2	10,26
11,57	11,9	-3	0	-3	9,27
11,9	12,72	-3	1	-2	7,63
12,72	...	-4	1	-3	

Графік pY^{B1}

Графік pY^{B2}

pH		\geq	Ордината кінця інтервалу	pH		\geq	Ордината кінця інтервалу
Від	До			Від	До		
...	5,50		8,0	...	3,0		15,6
5,50	12,3	0	8,0	3,0	7,0	-1	11,6
12,3	14	1	9,7	7,0	...	0	11,6

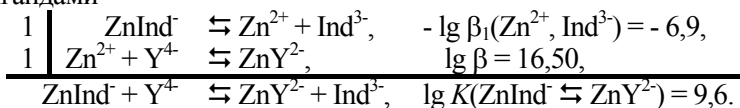
Графік $p\text{Mg}^{\text{C}}$

pH		tg ψ	Ордината кінця інтервалу
Від	До		
...	11,45	0	9,88
11,45	...	-1	3,85 (pH = 14)

Скрізь, крім край лужної області, крива pY^{B1} на рис. 12.13 нижча за криву pY^{C} , нерівність (12.23b) не виконується, й титрування з цим індикатором є неможливим. Переходові забарвлення відповідає більша витрата титранту, ніж у «вершині ями» на КЛД, де титровано значну кількість Mg^{2+} (компонента, що заважає). Комплекс ZnHPar^+ є занадто стійким.

Аніоніві SNAZOXS, Ind^{3-} , відповідають $\lg K_{\text{H2}} = 7,0$, $\lg K_{\text{H3}} = 3,0$. Продукти приєднання H^+ до сульфогруп переважають лише у далекій кислій області. Частинка Ind^{3-} жовтогаряча, HInd^{2-}

рожева, H_2Ind^- пурпурова, комплекс ZnInd жовтий. Обмін лігандами -



При $\text{pH} > 7,0$, де переважає Ind^{3-} , асимптота є горизонтальною, $\text{pY}^{\text{B}2} = \lg K(\text{ZnInd}^- \rightleftharpoons \text{ZnY}^{2-}) - \lg c(\text{Zn}^{2+}) = 9,6 + 2,0 = 11,6$.

Нерівність (12.24b) для графіка $\text{pY}^{\text{B}2}$ на рис. 12.13 виконується при $5,1 < \text{pH} < 5,7$ (піридиновий буфер). Піридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\lg K_{\text{H}} = 5,23$, не утворює комплексів з Mg^{2+} . Комплекси із Zn^{2+} малостійкі ($\lg \beta_1 = 1,0$, $\lg \beta_2 = 1,6$, $\lg \beta_3 = 1,9$), їх невеликий вплив на хід кривої pY^{A} можна врахувати через умовні константи. Якщо $c(\text{Mg}^{2+})$ зменшити, то крива pY^{C} пройде нижче, даліше від $\text{pY}^{\text{B}2}$, й титрування стане точнішим. Як етап побудови діаграми наводимо табл. 12.3.

12.6. Вправи

Розв'язуючи вправи, використовуйте ескізи КЛД лише із верхньою частиною графіків, без спряжень. Оцінюйте величини або безпосередньо за КЛД, або, якщо точність Вашого графіка недостатня, за розрахунком, як у прикладі 12.3.

Кислотно-основне титрування

Вправа 12.1. Виберіть індикатор для титриметричного визначення цитринової кислоти.

Вправа 12.2. Чому, титруючи розчин амоніаку розчином хлороводневої кислоти, доцільно застосовувати індикатор бромкрезоловий зелений?

Вправа 12.3. Дослідіть методики визначення:

- аніліну, $c(\text{HCl}) \approx c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \approx 0,1$ моль/л, $\lg K_{\text{H}1} = 4,65$ [$I = 0,1$];
- аденозину, $c(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4) \approx c(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л, $\lg K_{\text{H}1} = 12,35$, $\lg K_{\text{H}2} = 3,50$ [$I = 0$];
- фталевої кислоти, $c(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2) \approx c(\text{NaOH}) \approx 0,1$ моль/л, $\lg K_{\text{H}1} = 4,93$, $\lg K_{\text{H}2} = 2,75$ [$I = 0,1$];
- гідрооксалату натрію $c(\text{NaHC}_2\text{O}_4) \approx 0,1$ моль/л (виберіть титрант – NaOH або HCl);
- гідрогенсульфіду (сірководню) у його насиченому розчині.

Вправа 12.4. Чи можна кислотно-лужним титруванням кількісно визначати: (а) NH_4Cl , (б) NH_3 у їх розчинах?

Вправа 12.5. Чому недоцільно титрувати основи розчином оцтової кислоти, навіть із ретельно встановленою концентрацією?

Вправа 12.6. Визначаємо фосфатну кислоту алкаліметрично. У вихідних розчинах $c(\text{NaOH}) \approx c(\text{H}_3\text{PO}_4) \approx 0,1$ моль/л. Вплив продукту, якому відповідає близький до «стілки» і паралельний їй графік, врахуйте на КЛД, запровадивши умовні константи при $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx \text{const}$ або $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx \text{const}$. Як впливає іонна сила на константи, отже, й на відносну «глибину ям» на КЛД? Чому фосфатну кислоту рекомендують титрувати за індикатором бромкрезоловим зеленим із розчином - свідком, що відповідає $\text{pH} \approx 4,3$? Чому третю кінцеву точку не можна знайти із достатньою точністю?

Вправа 12.7. Визначаючи PO_4^{3-} , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ відокремлюють, розчиняють осад вимірною кількістю (у надлишку) розчину соляної кислоти і зворотно титрують аліквоту лугом за бромкрезоловим зеленим до $\text{pH} \approx 4,3$. Які джерела похибок тут можливі?

Вправа 12.8. Визначаючи PO_4^{3-} , за методикою, що розглянута у прикладі 11.11 із розділу 11.7, відокремлюють $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4(\text{s})$. Які продукти (за ескізом КЛД) є основними наприкінці титрування й утворюють «стілки»? Чому методику вважають за швидку, але мало точну? Для уротропіну $\lg K_{\text{H}} \approx 6,30$.

Вправа 12.9. Визначаючи $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s})$ відокремлюють, промивають осад водою, розчиняють у вимірній кількості розчину соляної кислоти (надлишок!) і аліквоту титрують зворотно лугом за бромкрезоловим зеленим [7, с. 697]. Які джерела похибок тут можливі та як їх теоретично дослідити? Які продукти є основними наприкінці титрування?

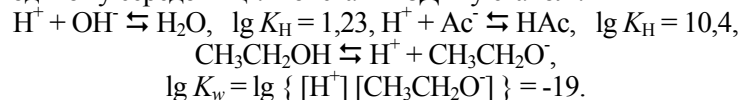
Вправа 12.10. Порівняти можливості титрування $\text{B}(\text{OH})_3$ розчином лугу, варіанти – без доданків або із доданками багатоатомних спиртів. Умовні константи іонізації $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{p}K'_a$:

Борна кислота	$pK'_a = 9,2$
Борна кислота + маніт (1 моль/л)	$pK'_a = 4$
Борна кислота + фруктоза (1 моль/л)	$pK'_a = 4$
Борна кислота + гліцерин (1 моль/л)	$pK'_a = 6,5$
Борна кислота + гліцерин (3,5 моль/л)	$pK'_a = 5,7$

Вправа 12.11. Чи можливо визначити NH_3 із домішкою основи – піридину, Py , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\lg K_{\text{H}} = 5,30$, якщо у точці стехіометрії: (a) $c(\text{NH}_3) = c(\text{Py}) = 0,10$ моль/л; (b) $c(\text{NH}_3) = 0,100$ моль/л, $c(\text{Py}) = 0,010$ моль/л; (c) $c(\text{NH}_3) = 0,100$ моль/л, $c(\text{Py}) = 0,001$ моль/л. Чи можливо, як рекомендує монографія [6, с. 186], вживати як оцінку у точці стехіометрії $\text{pH} = \{\lg K_{\text{H}}(\text{NH}_3) + \lg K_{\text{H}}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\} / 2$?

Вправа 12.12. Порівняйте умови визначення NH_4^+ титруванням лугом без перетворення в іншу сполуку та з попереднім перетворенням із формальдегідом (як у прикладі 1.6), $4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} \Rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$. Продукт, гексаметилентетрамін, є слабкою основою із $\lg K_{\text{H}} = 5$.

Вправа 12.13. Кислотно-основне титрування у неводному середовищі. Які переваги титрування ацетатів сильною кислотою HClO_4 у змішаному розчиннику – азеотропній суміші етанол – вода з масовою часткою етанолу 95,6% порівняно з титруванням у водяному середовищі? Константи ЗДМ у етанолі:



Окисно-відновне титрування

Вправа 12.14. Арсен(III) титрують у середовищі NaHCO_3 ($\text{pH} = 8,3$) розчином із $c(\text{I}_2) = 0,05$ моль/л, $c(\text{KI}) = 0,26$ моль/л, за індикатором крохмалем. Якої відносної похибки слід чекати?

Вправа 12.15. Розчин із сульфідами титрують у середовищі аміачно-амонійного буфера ($\text{pH} = 9,2$) розчином із $c(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,1$ моль/л, окиснюючи їх до елементного сульфуру. За яким можна визначити кінцеву точку?

Вправа 12.16. Визначаючи сульфід, їх окиснюють до елементного сульфуру, додаючи до розчину із $c(\text{I}_2) = 0,05$ моль/л,

$c(\text{KI}) = 0,26$ моль/л, $\text{pH} \approx 1$, до синього забарвлення крохмалю. Оцініть методичну складову похибки титрування.

Комплексонометричне титрування

Вправа 12.17. Визначаючи алюміній, до 100 мл розчину, що містить ≈ 100 мг Al^{3+} , додають 50 мл розчину із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л та 2 мл розчину із $c(\text{HCl}) = 1$ моль/л, нагрівають до кипіння й витримують на киплячій водяній бані 10 хв. Охолодивши, додають ацетат натрію до $\text{pH} \approx 5,6$ й індикатор ксиленоловий оранжевий. Титрують розчином із $c(\text{ZnSO}_4) = 0,1$ моль/л до зміни забарвлення розчину з жовтого на червоне. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.18. Визначаючи бісмут, до 100 мл розчину, що містить ≈ 100 мг Bi^{3+} та азотну кислоту, додають ацетат або гідрокарбонат натрію до $\text{pH} = 2$, індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий та нітрат калію) й титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л, поки червоне забарвлення зміниться на жовте. Яка методична складова похибки титрування? Чи можна замінити індикатор на пірокатехіновий фіолетовий (комплекси сині, індикатор жовтий).

Вправа 12.19. Визначаючи ферум, до 100 мл розчину, що містить ≈ 80 мг Fe^{3+} та азотну кислоту, додають ацетат амонію до $\text{pH} = 2,5$, 1мл розчину індикатору із $w(\text{сульфосалицилової кислоти}) = 5\%$. Титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л. Коли червоне забарвлення зникне, додають ще кілька крапель індикатору. Якщо забарвлення знову з'явилося, титрують до знебарвлення. Забарвлення зникає, коли для Fe^{3+} , не зв'язаного у комплекс із ЕДТА, $c \leq 10^{-5}$ моль/л. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.20. Визначаючи кадмій, до 100 мл розчину, що містить ≈ 20 мг Cd^{2+} , додають 2 мл буферного розчину, 50 мг індикаторної суміші еріохрому чорного Т із NaCl й титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,01$ моль/л до зміни червоного забарвлення на блакитне. Яка методична складова похибки? Склад буферного розчину: 70 г NH_4Cl та 570 мл розчину із $w(\text{NH}_3) = 25\%$ розведено водою до загального об'єму 1 л.

Вправа 12.21. Визначаючи кадмій, застосували індикатор ксиленоловий оранжевий у середовищі із $\text{pH} = 6$, що створене

доданком уротропіну. У якій методиці – із ксиленоловим оранжевим чи із еріохромом чорним Т (див. попередню задачу) – методична складова похибки є нижчою?

Вправа 12.22. Визначаючи суму концентрацій кальцію та магнію, застосовують аміачно-амонійний буферний розчин. До 100 мл розчину із $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) \approx 10^{-3}$ моль/л додають 2 мл буферного розчину та індикаторну суміш еріохрому чорного Т та NaCl. Титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,01$ моль/л до зміни червоного забарвлення на чисто-блакитне. Яка методична складова похибки? Склад буфера подано у вправі 12.20.

Вправа 12.23. Визначаючи кальцій, до 100 мл нейтрального розчину, що містить ≈ 40 мг Ca^{2+} , додають 10 мл розчину із $w(\text{KOH}) = 25\%$, індикаторну суміш (калкон або калконкарбонова кислота із сульфатом натрію), та одразу ж, попереджуючи осадження $\text{CaCO}_3(s)$, титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л до зміни червоного забарвлення на блакитне. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.24. Визначаючи магній, до 100 мл нейтрального розчину, що містить ≈ 50 мг Mg^{2+} , додають 2 мл аміачно-амонійного буферного розчину (описаного у вправі 12.27), індикаторну суміш еріохрому чорного Т та NaCl, нагрівають до 40°C й титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л до зміни червоного забарвлення на блакитне. Яка методична складова похибки? (Знехтувати впливом температури на константи ЗДМ).

Вправа 12.25. Визначаючи купрум, до 100 мл розчину, що містить ≈ 20 мг Cu^{2+} , додають розчин амоніаку із $c(\text{NH}_3) = 1$ моль/л до $\text{pH} \approx 8$, ще 10 мл розчину із $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1$ моль/л й розчин мурексиду. Титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,05$ моль/л до зміни жовтого забарвлення на фіолетове. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.26. Визначаючи нікол, 100 мл розчину, що містить ≈ 15 мг Ni^{2+} , нейтралізують за метиловим червоним (його невелика концентрація не заважає визначенню), додають 5 мл розчину із $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1$ моль/л, розчин індикатору мурексиду й концентрований розчин амоніаку до появи жовтого забарвлення (спочатку з'являється оранжевий колір, і лише потім – жовтий). Нагрівають до $\approx 40^\circ\text{C}$ й титрують розчином із

$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,01$ моль/л до різкої зміни жовтого забарвлення на фіолетово-блакитне. Якщо при титруванні забарвлення змінюється на оранжеве, додають ще кілька крапель розчину амоніаку й продовжують титрування. Нікол утворює комплекси повільно, тому титрування безпосередньо перед кінцевою точкою сповільнюють. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.27. Визначаючи меркурій, до 100 мл розчину, що містить ≈ 300 мг Hg^{2+} , додають індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий із нітратом калію) та розчин із $w(\text{уротропіну}) = 20\%$ до появи червоно-фіолетового забарвлення розчину (приблизно до $\text{pH} = 6$). Титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л до появи жовтого забарвлення. Яка методична складова похибки?

Вправа 12.28. До 100 мл розчину, що містить ≈ 50 мг Pb^{2+} , додають 5 мл розчину із $c(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 1$ моль/л, 2 мл буферного розчину (склад: 70 г NH_4Cl та 570 мл розчину із $w(\text{NH}_3) = 25\%$ розведено до загального об'єму 1 л розчином тартрату натрію-калію із $c(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6) = 1$ моль/л) та індикаторну суміш еріохрому чорного Т із NaCl. Нагрівають до 40°C , титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,02$ моль/л, поки із останньою краплею титранту зникне червонуватий відтінок у блакитному забарвленні. Яка методична складова похибки? Невідомим нам впливом температури на константи доведеться знехтувати.

Вправа 12.29. Визначаючи цинк, до 100 мл розчину, що містить ≈ 100 мг Zn^{2+} , додають індикаторну суміш (ксиленоловий оранжевий із нітратом калію) й розчин із $w(\text{уротропіну}) = 20\%$ до $\text{pH} \approx 6$. Титрують розчином із $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,1$ моль/л до зміни червоно-фіолетового забарвлення розчину на жовте. Яка методична складова похибки?

Теоретичні проблеми титрування

Вправа 12.30. Застосуйте діаграми Рейлі – Шміда (чи їх аналоги для окисно-відновних систем), щоб обґрунтувати умови титрування, указані у вправах 12.14–12.29. Який інтервал pH забезпечує методичну складову відносної похибки в межах 1%, або $|\delta| \leq 0,01$?

Вправа 12.31. Для титрування слабкої кислоти лугом виведіть формулу (12.8) та дослідіть зв'язок між оцінками похибки за цією формулою та за КЛД.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Зважаючи на призначення посібника, наводимо лише посилання на довідники та підручники, якими зможе скористатися значна частина студентів. Матеріали, що вміщені у часописах, ми тут не обговорюємо.

1. Лайтинен Г. Л., Харрис В. Е. Химический анализ / Пер. с англ. Изд. 2-е. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 480 с.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979 – 376 с.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 6-е. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
5. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ / Пер. с англ. – М.; Л.: Госхимиздат, 1948. – 824 с.
6. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ / Пер. англ. – М.; Л.: Госхимиздат, 1952. – Т. 2. – 444 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с франц. – М.; Л.: Химия, 1965. – 976 с.
8. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. – Л.: Химия, 1984. – 185 с.
9. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии / Пер. с нем. – М.: Мир, 1975. – 532 с.
10. Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. Изд. 4-е. – М.: Высш. школа, 1979.
11. Янсон Э. А. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 304 с.
12. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. – Практическая часть. Методы окисления-восстановления / Пер. с англ. – М.: Госхимиздат, 1961. – Т.3. – 840 с.
13. Васильев В. П. Аналитическая химия. – М., Высшая школа, 1989. – Т.1.– 320 с.

ВІДПОВІДІ ДО ВПРАВ

Вправа 1.1. Концентрації, моль/л: (a) 1,49; (b) 0,167; (c) 0,841; (d) 0,020; (e) 0,1214; (f) 0,479; (g) $5,7 \cdot 10^{-3}$; (h) 0,1665; (i) 0,358; (j) 0,27, 2,0; (k) 0,0336; (l) 0,443; (m) 0,0685; (n) 0,255.

Вправа 3.5. Купрум осаджується при $E < 0,252$ В. Цьому граничному значенню відповідає $[Ag^+] = 5,17 \cdot 10^{-10}$ моль/л, отже, відокремлення є достатньо повним.

Вправа 3.6. Початкові осадження $Ag_2CrO_4(s)$ відповідає $[Cr^{6+}] = 3,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, коли у розчині лишається 3,7 % вмісту Cr^{6+} .

Вправа 3.7. Область $7,20 < pH < 12,35$ визначається рівновагами фосфату.

Вправа 4.1. (a) $8,2 < pH < 9,4$, від повного осадження $Zn(OH)_2(s)$, аморфного до початку осадження $Mg(OH)_2(s)$.

(b) Область успішного відокремлення Ni^{2+} та Zn^{2+} відсутня.

(c) $5,0 < pH < 7,4$, від повного осадження $Al(OH)_3(s)$ до початку осадження $Ni(OH)_2(s)$.

(d) $5,0 < pH < 8,8$, від повного осадження $Al(OH)_3(s)$ до початку осадження $Cd(OH)_2(s)$, білого). *Зауваження:* цікаво, що, розв'язуючи цю вправу, ми здобули парадоксальний результат через своєрідну похибку в константах стійкості комплексів Cd^{2+} із OH^- , де, замість $\lg \beta_{44} = 23,13$, було позначення $\lg \beta_{22}$, для якого в насиченому розчині гідроксиду оцінено $[Cd_2(OH)_2^{2+}] > [Cd^{2+}]$ із різницею в декілька порядків. Невірогідність цього результату сприяла виявленню похибки.

(e) $2,7 < pH < 3,9$, від повного осадження $Fe(OH)_3(s)$, із переважанням у розчині $FeOH^{2+}$, до початку осадження $Al(OH)_3(s)$.

(f) Область успішного відокремлення Cu^{2+} та Al^{3+} відсутня.

(g) Область успішного відокремлення Cd^{2+} та Zn^{2+} відсутня.

(h) $2,7 < pH < 7,2$, від повного осадження $Fe(OH)_3(s)$, із переважанням у розчині $FeOH^{2+}$, до початку осадження $Zn(OH)_2(s)$.

(i) $5,3 < pH < 7,2$, від повного осадження $Cu(OH)_2(s)$ до початку осадження $Zn(OH)_2(s)$.

(j) $-0,5 < pH < 2,9$, від повного осадження $CdS(s)$ до початку осадження $FeS(s)$.

(k) Область успішного відокремлення Cd^{2+} та In^{3+} відсутня.

(l) $-0,5 < pH < 1,9$, від повного осадження $CdS(s)$ до початку осадження $In_2S_3(s)$.

Вправа 5.1. $[H^+] \approx [HAc] \approx 0,10$ моль/л, $[Ac^-] = 2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[OH^-] = 1,62 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Вправа 5.3. Концентрації, моль/л: (a) $[As(OH)_3] \approx 0,010$, $[As(OH)_4^-] \approx [H^+] = 2,3 \cdot 10^{-6}$, $[OH^-] = 4,4 \cdot 10^{-9}$; (b) $[HCN] \approx 0,50$, $[H^+] \approx [CN^-] = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 7,6 \cdot 10^{-10}$; (c) $[ClCH_2COOH] = 6,8 \cdot 10^{-3}$, $[H^+] \approx [ClCH_2COO^-] = 3,2 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 3,5 \cdot 10^{-12}$, $I = 0,003$; (d) $[HCOOH] = 8,7 \cdot 10^{-3}$, $[H^+] \approx [HCOO^-] = 1,29 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 8,3 \cdot 10^{-12}$, $I = 0,0013$; (e) $[C_2H_5COOH] \approx 0,010$, $[H^+] \approx [C_2H_5COO^-] = 3,7 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 3,6 \cdot 10^{-11}$; (f) $[CH_3COOH] \approx 0,010$, $[H^+] \approx [CH_3COO^-] = 4,2 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 2,3 \cdot 10^{-11}$; (g) $[NH_4^+] \approx [Cl^-] \approx I \approx 0,10$, $[H^+] \approx [NH_3] = 7,6 \cdot 10^{-6}$, $[OH^-] = 2,1 \cdot 10^{-9}$; (h) $[C_2H_5NH_3^+] \approx [Cl^-] \approx I \approx 0,10$, $[H^+] \approx [C_2H_5NH_2] = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $[OH^-] = 1,07 \cdot 10^{-8}$.

Вправа 5.4. Концентрації, моль/л: (a) $[NH_3] \approx 0,010$, $[NH_4^+] \approx [OH^-] \approx 4,17 \cdot 10^{-6}$, $[H^+] = 2,30 \cdot 10^{-11}$; (b) $[CH_3NH_2] \approx 8,0 \cdot 10^{-3}$, $[CH_3NH_3^+] \approx [OH^-] = 1,96 \cdot 10^{-3}$, $[H^+] = 5,6 \cdot 10^{-12}$, $I = 1,9 \cdot 10^{-3}$; (c) $[C_5H_5N] \approx 0,010$, $[C_5H_5NH^+] \approx [OH^-] = 4,1 \cdot 10^{-6}$, $[H^+] = 2,3 \cdot 10^{-9}$; (d) $[Ac^-] \approx [Na^+] = 0,010$, $[HAc] \approx [OH^-] = 7,6 \cdot 10^{-6}$, $[H^+] = 1,6 \cdot 10^{-9}$, $I \approx 0,010$; (e) $[HCOO^-] \approx [Na^+] = 0,010$, $[HCOOH] = 7,4 \cdot 10^{-7}$, $[OH^-] = 7,6 \cdot 10^{-7}$, $[H^+] = 1,63 \cdot 10^{-8}$, $I \approx 0,010$.

Вправа 5.5. Концентрації, моль/л: (a) $[H_3PO_4] = 4,14 \cdot 10^{-3}$, $[H_2PO_4^-] \approx [H^+] = 5,9 \cdot 10^{-3}$, $[HPO_4^{2-}] = 8,7 \cdot 10^{-8}$, $[PO_4^{3-}] = 5,9 \cdot 10^{-3}$, $[OH^-] = 2,0 \cdot 10^{-12}$, $I = 5,6 \cdot 10^{-13}$; (b) $[H_2S] \approx 0,10$, $[HS^-] \approx [H^+] = 9,8 \cdot 10^{-5}$, $[S^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-14}$, $[OH^-] = 1,02 \cdot 10^{-10}$; (c) $[CO_2] \approx 0,10$, $[HCO_3^-] \approx [H^+] = 2,1 \cdot 10^{-4}$, $[CO_3^{2-}] \approx [OH^-] = 4,7 \cdot 10^{-11}$; (d) $[SO_2] \approx 0,066$, $[HSO_3^-] \approx [H^+] = 0,034$, $[SO_3^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-7}$, $[OH^-] = 4,5 \cdot 10^{-12}$, $I = 0,03$; (e) $[H_3L] = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $[H_2L^-] \approx [H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[HL^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-5}$, $[L^{3-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $[OH^-] = 4,5 \cdot 10^{-12}$, $I = 0,024$.

Вправа 5.6. Концентрації, моль/л:

(a) $[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-9}$, $[H_2N-NH_2] \approx 0,010$, $[H_2N-NH_2^+] \approx [OH^-] = 9,6 \cdot 10^{-6}$, $[H_2N-NH_2^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-15}$;
 (b) $[H^+] = 1,14 \cdot 10^{-11}$, $[H_2N-C_2H_4-NH_2] = 9,1 \cdot 10^{-3}$, $[H_2N-C_2H_4-NH_3^+] \approx [OH^-] = 8,8 \cdot 10^{-4}$, $[H_3N-C_2H_4-NH_3^{2+}] = 7,1 \cdot 10^{-8}$;
 (c) $[H^+] = 6,9 \cdot 10^{-9}$, $[NC_5H_4-C_5H_4N] \approx 0,010$, $[NC_5H_4-C_5H_4NH^+] \approx [OH^-] = 1,45 \cdot 10^{-6}$, $[HNC_5H_4-C_5H_4NH^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-13}$;
 (d) $[H^+] = 3,7 \cdot 10^{-9}$, $[C_{12}H_8N_2] \approx 0,010$, $[C_{12}H_9N_2^+] \approx [OH^-] = 2,7 \cdot 10^{-6}$, $[C_{12}H_{10}N_2^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-13}$;

e) $[H^+] = 2,3 \cdot 10^{-12}$, $[PO_4^{3-}] = 3,7 \cdot 10^{-3}$, $[HPO_4^{2-}] \approx [OH^-] = 6,3 \cdot 10^{-3}$, $[H_2PO_4^-] = 1,10 \cdot 10^{-7}$, $[H_3PO_4] = 3,6 \cdot 10^{-17}$, $I = 0,045$.

Вправа 5.7. Концентрації, моль/л:

(a) $[HS^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[S^{2-}] \approx [H_2S] = 2,2 \cdot 10^{-5}$, $[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-11}$, $[OH^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$, $I = 0,050$;
 (b) $[HSO_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[SO_3^{2-}] \approx [SO_2] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 5,1 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 2,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,050$;
 (c) $[H_2PO_4^-] \approx 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[HPO_4^{2-}] \approx [H_3PO_4] = 1,81 \cdot 10^{-4}$, $[PO_4^{3-}] = 6,8 \cdot 10^{-12}$, $[H^+] = 3,8 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 3,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,050$;
 (d) $[HPO_4^{2-}] \approx 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[PO_4^{3-}] \approx [H_2PO_4^-] = 1,74 \cdot 10^{-4}$, $[H_3PO_4] = 9,3 \cdot 10^{-12}$, $[H^+] = 6,6 \cdot 10^{-10}$, $[OH^-] = 2,6 \cdot 10^{-5}$, $I = 0,150$;
 (e) $[HL^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[L^{2-}] \approx [H_2L] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 5,1 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 2,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,10$;
 (f) $[HL^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[H_3L] \approx [H_2L^-] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[L^{3-}] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 5,1 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 2,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,10$;
 (g) $[HL^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[L^{3-}] \approx [H_2L^-] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H_3L] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 5,1 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 2,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,15$;
 (h) $[HL^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[L^{3-}] \approx [H_2L^-] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H_3L] = 1,40 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 5,1 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 2,9 \cdot 10^{-10}$, $I = 0,15$;
 (i) $[L] = 5,0 \cdot 10^{-2}$, $[HL^+] \approx [HL^-] = 1,51 \cdot 10^{-9}$, $[H^+] = 7,8 \cdot 10^{-7}$, $[OH^-] = 1,29 \cdot 10^{-8}$;
 (j) $[H_2Y^{2-}] = 0,048$, $[H_3Y^+] \approx [HY^{3-}] = 1,21 \cdot 10^{-3}$, $[Y^{4-}] = 4,7 \cdot 10^{-9}$, $[H_4Y] = 1,10 \cdot 10^{-5}$, $[H_5Y^+] = 5,5 \cdot 10^{-8}$, $[H^+] = 1,58 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 1,10 \cdot 10^{-10}$.

Вправа 6.1. Дивись відповідь до вправи 5.3.

Вправа 6.2. Дивись відповідь до вправи 5.4. У варіанті (e) знадобляться ітерації для двох реакцій.

Вправа 6.3. Дивись відповідь до вправи 5.5.

Вправа 6.4. Дивись відповідь до вправи 5.6.

Вправа 6.5. Дивись відповідь до вправи 5.7.

Вправа 6.9. Розчинність, моль/л:

(d) $3,47 \cdot 10^{-5}$; (e) $3,67 \cdot 10^{-3}$; (f) $2,07 \cdot 10^{-4}$; (h) $9,17 \cdot 10^{-5}$; (j) $6,42 \cdot 10^{-6}$; (m) $3,67 \cdot 10^{-3}$.

Вправа 6.11. Використовуючи лінійні комбінації реакцій між реагентами, що переважають у відповідному середовищі (кислому або лужному), оцінюємо рівноважні концентрації реагентів у недолику.

(a) Реакція
 $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{NH}_2\text{OH} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_4^+ + \text{Hg}(l) + \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\lg K = 103,05$,
 $[\text{NH}_2\text{OH}] \approx 5 \cdot 10^{-55}$ моль/л, що відповідає фантастично малій частці молекули реагенту в колбі (нагадаємо, що постійна Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); отже, можна вважати, що реакція із нестійким реагентом NH_2OH , дуже сильним відновником, іде до кінця.

(b) Реакція
 $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{SCN}^- + 2 \text{NH}_3\text{OH}^+ \rightleftharpoons 2 \text{CuSCN}(s) + 4 \text{H}^+ + \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\lg K = 52,2$,
 $[\text{Cu}^{2+}] \approx [\text{NH}_3\text{OH}^+] \approx 8,9 \cdot 10^{-15}$ моль/л; якщо обидва реагенти не були б у стехіометричному співвідношенні, то про той, що був би у недолику, можна було б говорити як про повністю вичерпаний, як це було із NH_2OH у варіанті (a).

(c) Реакція
 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2(s) + 2 \text{H}^+$, $\lg K = 18,2$,
 $[\text{Mn}^{2+}] \approx 4,8 \cdot 10^{-19}$ моль/л; реагент у недолику майже вичерпаний.

Вправа 7.1. Значення логарифмів часток при $\text{pH} = 5; 7; 9$:
 (a) -0,90; -6,05; -13,03 (b) -6,37; -12,13; -18,13 (c) $\approx 0; \approx 0; \approx 0$
 (d) $\approx 0; \approx 0; -0,036$ (e) $\approx 0; \approx 0; -0,14$ (f) -1,11; -4,34; -9,20
 (g) $\approx 0; -0,041; -1,21$ (h) $\approx 0; \approx 0; -1,21$ (i) -4,35; -9,08; -15,1
 (j) -3,82; -7,82; -11,82 (k) $\approx 0; \approx 0; \approx 0$ (l) $\approx 0; \approx 0; -0,01$
 (m) $\approx 0; \approx 0; -0,085$ (n) $\approx 0; -0,077; -0,96$ (o) $\approx 0; \approx 0; -1,16$

Вправа 7.2. Значення логарифмів часток при $\text{pH} = 5; 7; 9$:
 (a) -4,21; -2,21; -0,42 (b) -6,70; -3,42; -1,35 (c) -4,24; -2,24; -0,44
 (d) HCOO^- (e) -0,006; $\approx 0; \approx 0$ (f) -9,55; -5,76; -3,36
 (g) -8,47; -4,78; -2,51 (h) -4,29; -2,29; -0,47 (i) -6,65; -4,65; -2,65
 (j) -10,92; -7,21; -4,90 (k) -2,18; -0,40; ≈ 0 (l) $\approx 0; \approx 0; \approx 0$
 (m) SiO_3^{2-} (n) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (o) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$

Вправа 7.3. Для комплексів іонів металів із вправи 7.1 із етилендіамінтетраацетатом $\text{pH} = 5$, $\text{pH} = 7$ та $\text{pH} = 9$ відповідають $\lg \beta$:

(a) -0,90; -6,05; -13,03 (b) -6,37; -12,13; -18,13 (c) $\approx 0; \approx 0; \approx 0$
 (d) $\approx 0; \approx 0; -0,036$ (e) $\approx 0; \approx 0; -0,14$ (f) -1,11; -4,34; -9,20

(g) $\approx 0; -0,041; -1,21$ (h) $\approx 0; \approx 0; -1,21$ (i) -4,35; -9,08; -15,1
 (j) -3,82; -7,82; -11,82 (k) $\approx 0; \approx 0; \approx 0$ (l) $\approx 0; \approx 0; -0,01$
 (m) $\approx 0; \approx 0; -0,085$ (n) $\approx 0; -0,077; -0,96$ (o) $\approx 0; \approx 0; -1,16$

Вправа 7.4. $\text{p}K_s'$, для $\text{pH} = 5; 7; 9$:
 (a) 6,43; 4,97; 0,26 (b) -5,48; -7,55; 11,28 (c) 26,93 30,54; 31,94
 (d) 18,53; 22,22; 23,33 (e) 9,65; 8,29; 3,71 (f) 28,48; 26,51; 22,91
 (g) 15,13; 14,19; 10,57 (h) 10,90; 18,48; 22,92 (i) 57,40; 62,39; 65,22
 (j) 15,90; 23,48; 24,80 (k) 54,5; 54,11; 49,04 (l) 15,90; 23,48; 24,80
 (m) 13,78; 17,49; 18,64 (n) 12,23; 13,55; 12,80 (o) 3,3; 6,58; 7,49
 (p) 6,43; 9,63; 10,83 (q) -8,21; -1,65; 2,49 (r) 9,52; 11,22; 10,75
 (s) 7,43; 7,35; 6,48 (t) 3,88; 5,24; 4,19

Вправа 7.5. $\text{p}K_s'$, для $\text{pNH}_3 = 0; 1; 2$:
 (a) 2,53; 4,53; 6,52 (b) -2,52; 1,48; 5,46 (c) 4,75; 6,75; 8,74
 (d) 5,06; 7,06; 9,05 (e) 8,86; 10,86; 12,85 (f) 15,19; 23,19; 31,15
 (g) 3,06; 10,86; 15,48 (h) -3,57; 0,33; 2,64

Вправа 7.6. Реальні потенціали напівреакцій, E^0 , В, для $\text{pH} = 1; 3; 5$:
 (a) 0,53; 0,42; 0,29 (b) 1,41; 1,33; 1,21 (c) 0,846; 0,675; 0,543
 (d) 0,947; 0,815; 0,608 (e) 1,29; 1,07; 0,86 (f) 1,13; 0,84; 0,56
 (g) 1,68; 1,49; 1,29 (h) 1,27; 0,884; 0,503 (i) 0,138; -0,04; -0,22

Вправа 8.1. Коефіцієнти розподілу при трьох заданих у табл. 8.2 значеннях pH :
 (a) 3,3; 3,0; 0,003 (b) $2,0 \cdot 10^2$; 2,9; $3 \cdot 10^{-3}$ (c) 0,025; 100; 0,025
 (d) $2,3 \cdot 10^2$; 0,54; $5,4 \cdot 10^{-5}$ (e) $2,2 \cdot 10^3$; 5,2; $5,2 \cdot 10^{-4}$ (f) 11,9; 1,3; 0,15
 (g) $1,6 \cdot 10^5$; 200; 0,20 (h) 151; 0,22; $2,2 \cdot 10^{-4}$ (i) $9,3 \cdot 10^2$; 1,29; $4 \cdot 10^{-3}$
 (j) $2,3 \cdot 10^4$; $2,5 \cdot 10^5$; $3,9 \cdot 10^3$ (k) 6,17; 5,9; 0,065 (l) 320; 0,95; $3,0 \cdot 10^5$
 (m) 49; 49; 24

Вправа 8.3. Ступінь екстракції:
 (a) 0,40 (b) 0,98 (c) 0,98 (d) 0,98 (e) ≈ 1 (f) 0,706 (g) ≈ 1
 (h) 0,97 (i) ≈ 1 (j) ≈ 1 (k) 0,56 (l) 0,99 (m) 0,91

Вправа 8.4. $4 \cdot 10^4$ моль/л.

Вправа 8.5. $\lg K_D = 2,51$, $\text{p}K_a = 3$.

Вправа 8.6. При $\text{pH} < 0,6$ та при $\text{pH} > 13,6$.

Вправа 8.7. Максимальному відокремленню фенолу та *n*-нітрофенолу в системі вода – бутилацетат відповідає $pH = 9,7$.

Вправа 8.8. Максимальному відокремленню *m*-нітрофенолу та α -динітрофенолу в системі вода – бутилацетат відповідає $pH = 9,25$.

Вправа 8.9. Найбільшому відокремленню динітрофенолів та тринітрофенолу у системі вода - бутилацетат відповідає $pH = 3,7$ (для α та β динітрофенолів) й $pH = 4,3$ (для γ динітрофенолу).

Вправа 8.10. Коефіцієнт розподілу перевищує 1 при: (а) $pH < 6,34$ для купферона та (б) $pH < 10,47$ для БФГА.

Вправа 8.11. У воді утворилась [ди-2ЕНPh] = $2,35 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Вправа 8.13. У воді лишилися концентрації: [фенол] = $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, [о-крезол] = $1,09 \cdot 10^{-6}$ моль/л, [м-крезол] = $1,38 \cdot 10^{-6}$ моль/л, [п-крезол] = $7,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Вправа 8.14. В екстракті залишаються такі частки нітрофенолів: 0,8 (о-нітрофенол); $2 \cdot 10^{-3}$ (м-нітрофенол); $1,4 \cdot 10^{-4}$ (п-нітрофенол).

Вправа 8.15. Потрібно 5 послідовних екстракцій.

Вправа 8.16. Концентрації нітрофенолів, моль/л:

Розчинник	о-нітрофенол	м-нітрофенол	п-нітрофенол
CCl ₄	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Бутилацетат	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Вода	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$

Вправа 8.17. Концентрації 8-гідроксихіноліну у воді, моль/л:

<i>n</i>	1	2	5	10
<i>c</i> , моль/л,	0,002	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-17}$

Вправа 8.19. Концентрації у воді, моль/л: (а) $[Cu^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-19}$ моль/л; (б) $[Cu^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Вправа 9.7. Дивись відповіді до вправи 4.1. Додатково можна розглянути можливі буферні середовища, маскуючі реагенти, вплив іонної сили цих середовищ на оцінки границь pH .

Вправа 9.10. Якщо на осаді відсутні залишки розчину із осаджувачем, то умови підібрати неможливо.

Вправа 9.11. Області значень pH :

- (1) умова недосяжна; (2) $pH < 9,46$; (3) $3,61 < pH < 11,11$;
 (4) $pH < 4,73$; (5) $pH < 5,72$; (6) $pH < 11,08$; (7) $pH < 9,31$;
 (8) $pH < 5,34$; (9) $pH < 9,61$; (10) при всіх pH ;
 (11) умова недосяжна; (12) $pH < 4,48$; (13) $pH < 10,69$.

Вправа 10.2: $w = 25,10\%$.

Вправа 10.3: $w = 41,73\%$.

Вправа 10.4: $w = 72,4\%$.

Вправа 10.5. Кількість речовини, моль: (а) $1,66 \cdot 10^{-4}$;
 (б) $2 \cdot 10^{-4}$; (с) $5 \cdot 10^{-4}$.

Вправа 10.6. Маса, г: (а) 2,9418; (б) 1,5803; (с) 1,2606.

Вправа 10.7. Маса, г: (а) 0,0588; (б) 0,0316; (с) 0,0252.

Вправа 10.8. Об'єми, мл – точні та округлені до стандартних для мірного посуду: (а) $170 \approx 200$; (б) $190 \approx 200$; (с) $80 \approx 100$.

Вправа 10.9. Об'єми, мл – точні та округлені до стандартних для мірного посуду: (а) $340 \approx 250$; (б) $633 \approx 500$; (с) $317 \approx 500$;
 (д) $41,5 \approx 50$.

Вправа 11.2: 65,42%.

Вправа 11.3. 2,16 %.

Вправа 11.4: 76,8 моль/л.

Вправа 11.5: 21,78%.

Вправа 11.6: 0,100 моль/л.

Вправа 11.7: 0,100 моль/л.

Вправа 11.8: 0,100 моль/л.

Вправа 11.9: 0,100 моль/л.

Вправа 11.10: 0,100 моль/л.

Вправа 11.11: 0,100 моль/л.

Вправа 11.12: 0,38 г.

- Вправа 11.13:** $\approx 0,2$ г.
Вправа 11.14: 90,65 % NaOH, 9,35 % Na₂CO₃.
Вправа 11.15: 88,69 %.
Вправа 11.16: 29,59 % Na₂CO₃; 50,97 % NaHCO₃.
Вправа 11.17: 88,20 % KHCO₃.
Вправа 11.18: 78,2 г/л H₃PO₄; 31,5 г/л HCl.
Вправа 11.19: 0,0711 г H₃PO₄; 0,1058 г NaH₂PO₄.
Вправа 11.20: 238,91 г/л H₃PO₄; 126,56 г/л H₂SO₄.
Вправа 11.21: 137,86 г/л H₃PO₄; 43,90 г/л H₂SO₄.
Вправа 11.22: 0,2091 г K₂CO₃; 0,0646 г KHCO₃.
Вправа 11.23: 49,67 % K₂CO₃; 50,33 % KOH.
Вправа 11.24: 2,62 %.
Вправа 11.25: 97,23 % NaHCO₃.
Вправа 11.26: 82,03 %.
Вправа 11.28: 0,12 %.
Вправа 11.29: 4,83 %.
Вправа 11.31: 30 %.
Вправа 11.32: 1 H₂O.
Вправа 11.33: 0,0115 моль/л.
Вправа 11.34: 0,0115 моль/л.
Вправа 11.35: 0,0968 моль/л.
Вправа 11.36: $\approx 0,13$ г.
Вправа 11.37: $\approx 0,32$ г.
Вправа 11.38: $\approx 7,8$ г.
Вправа 11.39: 28,65 %.
Вправа 11.40: 33,65 % FeSO₄; 66,35 % Fe₂(SO₄)₃.
Вправа 11.41: 25 %.
Вправа 11.42: 20,5 %.
Вправа 11.43: 80 %.
Вправа 11.44: 2 %.
Вправа 11.45: 0,21 г.
Вправа 11.46: 43,88 %, 43,20 %, 12,92 %.
Вправа 11.47: 0,0420 моль/л.
Вправа 11.48: 0,0423 г; 0,0302 г.
Вправа 11.49: 12,84 %; 22,51 %.
Вправа 11.50: 8,52 %; 24,67 %; 64,49 %; 2,32 %.
Вправа 11.51: 61,0 г.
Вправа 11.52: 0,1045 г; 0,7245 г.
Вправа 11.53: 6,10 %; 3,45 %; 5,77 %.
Вправа 11.54: 0,1270 г.
Вправа 11.55: 65,39 %.

Вправа 11.56: $\rho(\text{NaCl}) = 263,9$ г/л.

Вправа 11.57: 67,88 %.

Вправа 11.58: 20,04 %.

Вправа 11.59: не варто.

Вправа 11.60: 98,85 %.

Вправа 12.17. Методична складова відносної похибки $\delta = 4 \cdot 10^{-5}$.

Вправа 12.18. Методична складова відносної похибки $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$, а з індикатором пірокатехіновим фіолетовим титрування неможливе.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Бугасвський Олександр Анатолійович
Дрозд Анатолій Васильович
Логінова Лідія Павлівна
Решетняк Олена Олександрівна
Юрченко Олег Іванович

Теоретичні основи та способи розв'язання
задач з аналітичної хімії

Редактор І. Ю. Агаркова
Коректор О. В. Гавриленко
Комп'ютерна верстка Н. В. Аксьонова
Макет обкладинки І. М. Дончик

Підписано до друку 26.12.2003. Формат 60x84/16
Обл.-вид. арк. 20,0, умов.-друк. арк. 18,60. Тираж 300 прим.

61077, м.Харків, пл. Свободи, 4
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
Організаційно-видавничий відділ НМЦ
Надруковано ПП Азамаєв В.Р.
м. Харків, вул. Героїв праці, 17